Metoda wariacyjna

Wykład 21

Karol Kołodziej

Instytut Fizyki
Uniwersytet Śląski, Katowice
http://kk.us.edu.pl

Metoda wariacyjna

Metoda wariacyjna znajduje zastosowanie do przybliżonego wyznaczania podstawowego poziomu energetycznego układu, gdy nie można użyć rachunku zaburzeń. Np. w sytuacji, kiedy nie potrafimy znaleźć podobnego problemu rozwiązywalnego w sposób ścisły, który mógłby psłużyć jako punkt wyjścia do obliczeń perturbacyjnych.

Metoda wariacyjna

Metoda wariacyjna znajduje zastosowanie do przybliżonego wyznaczania podstawowego poziomu energetycznego układu, gdy nie można użyć rachunku zaburzeń. Np. w sytuacji, kiedy nie potrafimy znaleźć podobnego problemu rozwiązywalnego w sposób ścisły, który mógłby psłużyć jako punkt wyjścia do obliczeń perturbacyjnych.

Dowolny wektor stanu $|\psi\rangle$ możemy rołożyć na stany własne energii

$$H|E\rangle = E|E\rangle \quad \Rightarrow \quad |\psi\rangle = \sum_E c_E |E\rangle .$$

Metoda wariacyjna

Metoda wariacyjna znajduje zastosowanie do przybliżonego wyznaczania podstawowego poziomu energetycznego układu, gdy nie można użyć rachunku zaburzeń. Np. w sytuacji, kiedy nie potrafimy znaleźć podobnego problemu rozwiązywalnego w sposób ścisły, który mógłby psłużyć jako punkt wyjścia do obliczeń perturbacyjnych.
Dowolny wektor stanu $|\psi\rangle$ możemy rołożyć na stany własne energii

$$H\,|E\rangle = E\,|E\rangle \quad \Rightarrow \quad |\psi\rangle = \sum_E c_E\,|E\rangle\,.$$

W przypadku, gdy widmo operatora H jest ciągłe, sumowanie w powyższym wzorze należy zastąpić całkowaniem.

Metoda wariacyjna

Metoda wariacyjna znajduje zastosowanie do przybliżonego wyznaczania podstawowego poziomu energetycznego układu, gdy nie można użyć rachunku zaburzeń. Np. w sytuacji, kiedy nie potrafimy znaleźć podobnego problemu rozwiązywalnego w sposób ścisły, który mógłby psłużyć jako punkt wyjścia do obliczeń perturbacyjnych.
Dowolny wektor stanu $|\psi\rangle$ możemy rołożyć na stany własne energii

$$H\,|E\rangle = E\,|E\rangle \quad \Rightarrow \quad |\psi\rangle = \sum_E c_E\,|E\rangle\,.$$

W przypadku, gdy widmo operatora H jest ciągłe, sumowanie w powyższym wzorze należy zastąpić całkowaniem.

Wartość oczekiwana operatora H w stanie $|\psi\rangle$ dana jest wzorem

$$\begin{aligned}\langle\psi|H|\psi\rangle &= \sum_{E'} \langle E'| c_{E'}^{*} \, H \sum_{E} c_E \, |E\rangle = \sum_{E'} \sum_{E} c_{E'}^{*} c_E \, \langle E'|H|E\rangle \\ &= \sum_{E'} \sum_{E} c_{E'}^{*} c_E E \underbrace{\langle E'|E\rangle}_{\delta_{E'E}} = \sum_{E} E c_E^{*} c_E = \sum_{E} E \, |c_E|^2 \, .\end{aligned}$$

Rozważmy jeszcze związek normalizacyjny

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_{E'} \langle E'| c_{E'}^{*} \sum_{E} c_E \, |E\rangle = \sum_{E'} \sum_{E} c_{E'}^{*} c_E \underbrace{\langle E'|E\rangle}_{\delta_{E'E}} = \sum_{E} |c_E|^2 \, .$$

Wartość oczekiwana operatora H w stanie $|\psi\rangle$ dana jest wzorem

$$\begin{aligned}\langle\psi|H|\psi\rangle &= \sum_{E'}\langle E'|c^*_{E'}\, H\sum_E c_E\,|E\rangle = \sum_{E'}\sum_E c^*_{E'}c_E\,\langle E'|H|E\rangle \\ &= \sum_{E'}\sum_E c^*_{E'}c_E E\,\underbrace{\langle E'|E\rangle}_{\delta_{E'E}} = \sum_E Ec^*_E c_E = \sum_E E\,|c_E|^2 .\end{aligned}$$

Rozważmy jeszcze związek normalizacyjny

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_{E'}\langle E'|c^*_{E'}\sum_E c_E\,|E\rangle = \sum_{E'}\sum_E c^*_{E'}c_E\,\underbrace{\langle E'|E\rangle}_{\delta_{E'E}} = \sum_E |c_E|^2 .$$

Jeżeli w sumie po prawej stronie wyrażenia na $\langle\psi|H|\psi\rangle$ zastąpimy E przez najmniejszą wartość energii E_0,

Wartość oczekiwana operatora H w stanie $|\psi\rangle$ dana jest wzorem

$$\begin{aligned}\langle\psi|H|\psi\rangle &= \sum_{E'}\langle E'|c^*_{E'}\, H\sum_E c_E\,|E\rangle = \sum_{E'}\sum_E c^*_{E'}c_E\,\langle E'|H|E\rangle \\ &= \sum_{E'}\sum_E c^*_{E'}c_E E\,\underbrace{\langle E'|E\rangle}_{\delta_{E'E}} = \sum_E E c^*_E c_E = \sum_E E\,|c_E|^2\,.\end{aligned}$$

Rozważmy jeszcze związek normalizacyjny

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_{E'}\langle E'|c^*_{E'}\sum_E c_E\,|E\rangle = \sum_{E'}\sum_E c^*_{E'}c_E\,\underbrace{\langle E'|E\rangle}_{\delta_{E'E}} = \sum_E |c_E|^2\,.$$

Jeżeli w sumie po prawej stronie wyrażenia na $\langle\psi|H|\psi\rangle$ zastąpimy E przez najmniejszą wartość energii E_0,

Metoda wariacyjna

to otrzymamy

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_E E\,|c_E|^2 \geqslant \sum_E E_0\,|c_E|^2 = E_0 \underbrace{\sum_E |c_E|^2}_{\langle\psi|\psi\rangle} = E_0\,\langle\psi|\psi\rangle\,.$$

Otrzymaliśmy nierówność

$$E_0 \leqslant \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle},$$

która stanowi istotę metody wariacyjnej.

to otrzymamy

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_E E\,|c_E|^2 \geqslant \sum_E E_0\,|c_E|^2 = E_0 \underbrace{\sum_E |c_E|^2}_{\langle\psi|\psi\rangle} = E_0\,\langle\psi|\psi\rangle\,.$$

Otrzymaliśmy nierówność

$$E_0 \leqslant \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle},$$

która stanowi istotę metody wariacyjnej. Energia stanu podstawowego układu opisywanego hamiltonianem H spełnia tę nierówność dla dowolnego stanu $|\psi\rangle$.

to otrzymamy

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_E E\,|c_E|^2 \geqslant \sum_E E_0\,|c_E|^2 = E_0 \underbrace{\sum_E |c_E|^2}_{\langle\psi|\psi\rangle} = E_0\,\langle\psi|\psi\rangle\,.$$

Otrzymaliśmy nierówność

$$E_0 \leqslant \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle},$$

która stanowi istotę metody wariacyjnej. Energia stanu podstawowego układu opisywanego hamiltonianem H spełnia tę nierówność dla dowolnego stanu $|\psi\rangle$.

W przypadku, gdy stan $|\psi\rangle$ jest unormowany, to $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ i otrzymujemy nierówność

$$E_0 \leqslant \langle\psi|H|\psi\rangle\,.$$

to otrzymamy

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_E E\,|c_E|^2 \geqslant \sum_E E_0\,|c_E|^2 = E_0 \underbrace{\sum_E |c_E|^2}_{\langle\psi|\psi\rangle} = E_0\,\langle\psi|\psi\rangle\,.$$

Otrzymaliśmy nierówność

$$E_0 \leqslant \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle},$$

która stanowi istotę metody wariacyjnej. Energia stanu podstawowego układu opisywanego hamiltonianem H spełnia tę nierówność dla dowolnego stanu $|\psi\rangle$.
W przypadku, gdy stan $|\psi\rangle$ jest unormowany, to $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ i otrzymujemy nierówność

$$E_0 \leqslant \langle\psi|H|\psi\rangle\,.$$

Metoda wariacyjna

Oczywiście, oszacowanie będzie tym lepsze im stan $|\psi\rangle$ będzie bardziej zbliżony do rzeczywistego stanu układu, a jeśli stan $|\psi\rangle$ będzie stanem podstawowym układu, to otrzymamy równość.

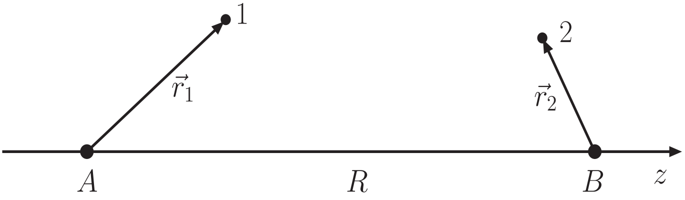
Oczywiście, oszacowanie będzie tym lepsze im stan $|\psi\rangle$ będzie bardziej zbliżony do rzeczywistego stanu układu, a jeśli stan $|\psi\rangle$ będzie stanem podstawowym układu, to otrzymamy równość.

Jako przykład zastosowania metody wariacyjnej rozważmy długozasięgowe oddziaływanie van der Waalsa pomiędzy dwoma atomami wodoru w stanach podstawowych.

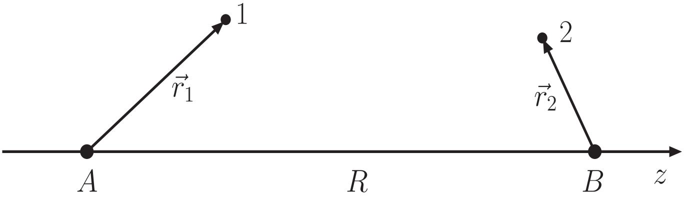
Oczywiście, oszacowanie będzie tym lepsze im stan $|\psi\rangle$ będzie bardziej zbliżony do rzeczywistego stanu układu, a jeśli stan $|\psi\rangle$ będzie stanem podstawowym układu, to otrzymamy równość. Jako przykład zastosowania metody wariacyjnej rozważmy długozasięgowe oddziaływanie van der Waalsa pomiędzy dwoma atomami wodoru w stanach podstawowych.

Załóżmy, że jądra dwóch atomów wodoru mają ustalone pozycje w przestrzeni w punktach A i B oddalonych o R od siebie.

Umieśćmy atom A w początku układu współrzędnych, a atom B na dodatniej półosi Oz.



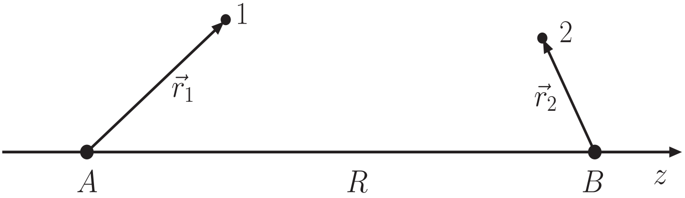
Załóżmy, że jądra dwóch atomów wodoru mają ustalone pozycje w przestrzeni w punktach A i B oddalonych o R od siebie. Umieśćmy atom A w początku układu współrzędnych, a atom B na dodatniej półosi Oz.



Współrzędne wektora położenia elektronu 1, $\vec{r}_1 = [x_1, y_1, z_1]$, wyznaczamy względem punktu $A(0, 0, 0)$,

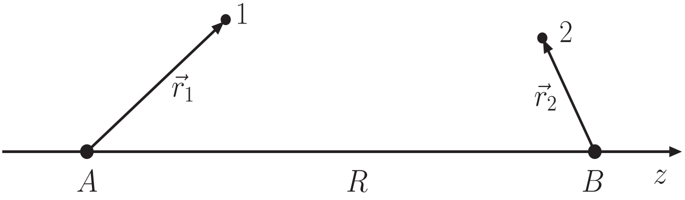
Oddziaływanie van der Waalsa

Załóżmy, że jądra dwóch atomów wodoru mają ustalone pozycje w przestrzeni w punktach A i B oddalonych o R od siebie. Umieśćmy atom A w początku układu współrzędnych, a atom B na dodatniej półosi Oz.



Współrzędne wektora położenia elektronu 1, $\vec{r}_1 = [x_1, y_1, z_1]$, wyznaczamy względem punktu $A(0, 0, 0)$, a wektora położenia elektronu 2, $\vec{r}_2 = [x_2, y_2, z_2]$, względem punktu $B(0, 0, R)$.

Załóżmy, że jądra dwóch atomów wodoru mają ustalone pozycje w przestrzeni w punktach A i B oddalonych o R od siebie. Umieśćmy atom A w początku układu współrzędnych, a atom B na dodatniej półosi Oz.



Współrzędne wektora położenia elektronu 1, $\vec{r}_1 = [x_1, y_1, z_1]$, wyznaczamy względem punktu $A(0,0,0)$, a wektora położenia elektronu 2, $\vec{r}_2 = [x_2, y_2, z_2]$, względem punktu $B(0,0,R)$.

Hamiltonian naszego układu dwóch atomów możemy zapisać w postaci $H = H_0 + H'$, gdzie

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2\right) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}, \qquad H' = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}}.$$

W części H_0 uwzględniliśmy tylko energię kinetyczną obu elektronów, gdyż jądra traktujemy jako nieruchome.

Hamiltonian naszego układu dwóch atomów możemy zapisać w postaci $H = H_0 + H'$, gdzie

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2\right) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}, \qquad H' = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}}.$$

W części H_0 uwzględniliśmy tylko energię kinetyczną obu elektronów, gdyż jądra traktujemy jako nieruchome. Odległości r_{12}, r_{1B} i r_{2A} dane są następującymi wzorami:

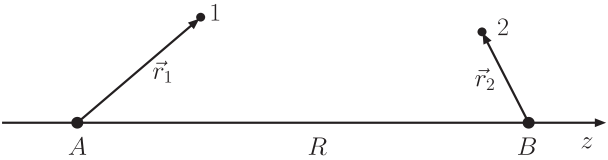
$$\begin{aligned} r_{12} &= \left|\vec{AB} + \vec{r}_2 - \vec{r}_1\right| = \left[(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (R + z_2 - z_1)^2\right]^{\frac{1}{2}} \\ &= R\left[1 + \frac{2(z_2 - z_1)}{R} + \frac{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}{R^2}\right]^{\frac{1}{2}}, \end{aligned}$$

Hamiltonian naszego układu dwóch atomów możemy zapisać w postaci $H = H_0 + H'$, gdzie

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2\right) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}, \qquad H' = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}}.$$

W części H_0 uwzględniliśmy tylko energię kinetyczną obu elektronów, gdyż jądra traktujemy jako nieruchome. Odległości r_{12}, r_{1B} i r_{2A} dane są następującymi wzorami:

$$\begin{aligned} r_{12} &= \left|\vec{AB} + \vec{r}_2 - \vec{r}_1\right| = \left[(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (R + z_2 - z_1)^2\right]^{\frac{1}{2}} \\ &= R\left[1 + \frac{2(z_2 - z_1)}{R} + \frac{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}{R^2}\right]^{\frac{1}{2}}, \end{aligned}$$



$$
\begin{aligned}
r_{1B} &= \left|\vec{AB} - \vec{r}_1\right| = \left[(0-x_1)^2 + (0-y_1)^2 + (R-z_1)^2\right]^{\frac{1}{2}} \\
&= \left[R^2 - 2z_1R + x_1^2 + y_1^2 + z_1^2\right]^{\frac{1}{2}} = R\left[1 - \frac{2z_1}{R} + \frac{r_1^2}{R^2}\right]^{\frac{1}{2}}, \\
r_{2A} &= \left|\vec{AB} + \vec{r}_2\right| = \left[(0+x_2)^2 + (0+y_2)^2 + (R+z_2)^2\right]^{\frac{1}{2}} \\
&= \left[R^2 + 2z_2R + x_2^2 + y_2^2 + z_2^2\right]^{\frac{1}{2}} = R\left[1 + \frac{2z_2}{R} + \frac{r_2^2}{R^2}\right]^{\frac{1}{2}}.
\end{aligned}
$$

Wstawmy obliczone odległości do wzoru na H'

$$
\begin{aligned}
H' &= \frac{e^2}{R}\Bigg\{1 \\
&+ \left[1 + \frac{2\left(z_2 - z_1\right)}{R} + \frac{\left(x_2 - x_1\right)^2 + \left(y_2 - y_1\right)^2 + \left(z_2 - z_1\right)^2}{R^2}\right]^{-\frac{1}{2}} \\
&- \left[1 - \frac{2z_1}{R} + \frac{r_1^2}{R^2}\right]^{-\frac{1}{2}} - \left[1 + \frac{2z_2}{R} + \frac{r_2^2}{R^2}\right]^{-\frac{1}{2}}\Bigg\}
\end{aligned}
$$

i rozwińmy w szereg wyrażenie w nawiasie klamrowym traktując wyrazy $\sim \frac{1}{R}$ i $\sim \frac{1}{R^2}$ jako małe.

Wstawmy obliczone odległości do wzoru na H'

$$
\begin{aligned}
H' &= \frac{e^2}{R}\Bigg\{1 \\
&+ \left[1 + \frac{2\,(z_2 - z_1)}{R} + \frac{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}{R^2}\right]^{-\frac{1}{2}} \\
&- \left[1 - \frac{2z_1}{R} + \frac{r_1^2}{R^2}\right]^{-\frac{1}{2}} - \left[1 + \frac{2z_2}{R} + \frac{r_2^2}{R^2}\right]^{-\frac{1}{2}}\Bigg\}
\end{aligned}
$$

i rozwińmy w szereg wyrażenie w nawiasie klamrowym traktując wyrazy $\sim \frac{1}{R}$ i $\sim \frac{1}{R^2}$ jako małe.

Wykorzystamy wzór

$$(1+x)^{-\frac{1}{2}} = (1+x)^{-\frac{1}{2}}\Big|_{x=0} + \frac{1}{1!}\left(-\frac{1}{2}\right)(1+x)^{-\frac{3}{2}}\Big|_{x=0} x$$
$$+\ \frac{1}{2!}\left(-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{3}{2}\right)(1+x)^{-\frac{5}{2}}\Big|_{x=0} x^2 + \ldots \simeq 1 - \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2,$$

traktując jako x sumę wyrazów $\sim \frac{1}{R}$ i $\sim \frac{1}{R^2}$.

Wykorzystamy wzór

$$(1+x)^{-\frac{1}{2}} = (1+x)^{-\frac{1}{2}}\Big|_{x=0} + \frac{1}{1!}\left(-\frac{1}{2}\right)(1+x)^{-\frac{3}{2}}\Big|_{x=0} x + \frac{1}{2!}\left(-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{3}{2}\right)(1+x)^{-\frac{5}{2}}\Big|_{x=0} x^2 + \ldots \simeq 1 - \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2,$$

traktując jako x sumę wyrazów $\sim \frac{1}{R}$ i $\sim \frac{1}{R^2}$. Przykładowo

$$\begin{aligned}\left[1 - \frac{2z_1}{R} + \frac{r_1^2}{R^2}\right]^{-\frac{1}{2}} &\simeq 1 - \frac{1}{2}\left(-\frac{2z_1}{R} + \frac{r_1^2}{R^2}\right) + \frac{3}{8}\left(-\frac{2z_1}{R} + \frac{r_1^2}{R^2}\right)^2 \\ &\simeq 1 - \frac{1}{2}\left(-\frac{2z_1}{R} + \frac{r_1^2}{R^2}\right) + \frac{3}{8}\left(-\frac{2z_1}{R}\right)^2.\end{aligned}$$

Wykorzystamy wzór

$$(1+x)^{-\frac{1}{2}} = (1+x)^{-\frac{1}{2}}\Big|_{x=0} + \frac{1}{1!}\left(-\frac{1}{2}\right)(1+x)^{-\frac{3}{2}}\Big|_{x=0} x$$
$$+ \ \frac{1}{2!}\left(-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{3}{2}\right)(1+x)^{-\frac{5}{2}}\Big|_{x=0} x^2 + \ldots \simeq 1 - \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2,$$

traktując jako x sumę wyrazów $\sim \frac{1}{R}$ i $\sim \frac{1}{R^2}$. Przykładowo

$$\left[1 - \frac{2z_1}{R} + \frac{r_1^2}{R^2}\right]^{-\frac{1}{2}} \simeq 1 - \frac{1}{2}\left(-\frac{2z_1}{R} + \frac{r_1^2}{R^2}\right) + \frac{3}{8}\left(-\frac{2z_1}{R} + \frac{r_1^2}{R^2}\right)^2$$
$$\simeq 1 - \frac{1}{2}\left(-\frac{2z_1}{R} + \frac{r_1^2}{R^2}\right) + \frac{3}{8}\left(-\frac{2z_1}{R}\right)^2.$$

Wstawmy przybliżone odległości do wzoru na H'

$$
\begin{aligned}
H' \simeq\ & \frac{e^2}{R}\Bigg\{1 + 1 - 1 - 1 \\
& - \frac{1}{2}\left[\frac{2\,(z_2 - z_1)}{R} + \frac{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}{R^2}\right. \\
& - \left.\left(-\frac{2z_1}{R} + \frac{r_1^2}{R^2}\right) - \left(\frac{2z_2}{R} + \frac{r_2^2}{R^2}\right)\right] \\
& + \frac{3}{8}\left[\left(\frac{2\,(z_2 - z_1)}{R}\right)^2 - \left(-\frac{2z_1}{R}\right)^2 - \left(\frac{2z_2}{R}\right)^2\right]\Bigg\},
\end{aligned}
$$

gdzie wyrazy w kolorze czerwonym się redukują, a $(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 - r_1^2 - r_2^2 = -2x_1x_2 - 2y_1y_2 - 2z_1z_2$.

Oddziaływanie van der Waalsa

Wstawmy przybliżone odległości do wzoru na H'

$$
\begin{aligned}
H' &\simeq \frac{e^2}{R}\Bigg\{1+1-1-1 \\
&- \frac{1}{2}\left[\frac{2\left(z_2-z_1\right)}{R}+\frac{\left(x_2-x_1\right)^2+\left(y_2-y_1\right)^2+\left(z_2-z_1\right)^2}{R^2}\right. \\
&- \left.\left(-\frac{2z_1}{R}+\frac{r_1^2}{R^2}\right)-\left(\frac{2z_2}{R}+\frac{r_2^2}{R^2}\right)\right] \\
&+ \frac{3}{8}\left[\left(\frac{2\left(z_2-z_1\right)}{R}\right)^2-\left(-\frac{2z_1}{R}\right)^2-\left(\frac{2z_2}{R}\right)^2\right]\Bigg\},
\end{aligned}
$$

gdzie wyrazy w kolorze czerwonym się redukują, a $(x_2-x_1)^2 + (y_2-y_1)^2 + (z_2-z_1)^2 - r_1^2 - r_2^2 = -2x_1x_2 - 2y_1y_2 - 2z_1z_2$.

Ostatecznie otrzymamy

$$\begin{aligned} H' &\simeq \frac{e^2}{R}\left\{-\frac{1}{2R^2}\left[-2x_1x_2 - 2y_1y_2 - 2z_1z_2\right]\right. \\ &\qquad \left. + \frac{3}{8R^2}\left[4\left(z_2^2 - 2z_2z_1 + z_1^2 - z_1^2 - z_2^2\right)\right]\right\} \\ &= \frac{e^2}{R^3}\left\{x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2 + \frac{3}{2}\left(-2z_2z_1\right)\right\} \\ &= \frac{e^2}{R^3}\left(x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2\right). \end{aligned}$$

Zauważmy, że H' jest funkcją nieparzystą

$$\begin{aligned} (x_1, y_1, z_1) &\rightarrow (-x_1, -y_1, -z_1) \quad \Rightarrow \quad H' \rightarrow -H' \\ (x_2, y_2, z_2) &\rightarrow (-x_2, -y_2, -z_2) \quad \Rightarrow \quad H' \rightarrow -H' \end{aligned}$$

Ostatecznie otrzymamy

$$
\begin{aligned}
H' &\simeq \frac{e^2}{R}\left\{-\frac{1}{2R^2}\left[-2x_1x_2 - 2y_1y_2 - 2z_1z_2\right]\right. \\
&\qquad \left. + \frac{3}{8R^2}\left[4\left(z_2^2 - 2z_2z_1 + z_1^2 - z_1^2 - z_2^2\right)\right]\right\} \\
&= \frac{e^2}{R^3}\left\{x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2 + \frac{3}{2}\left(-2z_2z_1\right)\right\} \\
&= \frac{e^2}{R^3}\left(x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2\right).
\end{aligned}
$$

Zauważmy, że H' jest funkcją nieparzystą

$$
\begin{aligned}
(x_1, y_1, z_1) &\rightarrow (-x_1, -y_1, -z_1) \quad \Rightarrow \quad H' \rightarrow -H' \\
(x_2, y_2, z_2) &\rightarrow (-x_2, -y_2, -z_2) \quad \Rightarrow \quad H' \rightarrow -H'
\end{aligned}
$$

Oddziaływanie van der Waalsa

Natomiast funkcja falowa stanu podstawowego hamiltonianu H_0,

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2\right) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2},$$

która jest jest iloczynem funkcji stanu podstawowego atomu 1 i atomu 2

$$u_0\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) = u_{100}\left(\vec{r}_1\right) u_{100}\left(\vec{r}_2\right)$$

jest funkcją parzystą, gdyż zarówno $u_{100}\left(\vec{r}_1\right)$ jak i $u_{100}\left(\vec{r}_2\right)$ są funkcjami parzystymi.

Natomiast funkcja falowa stanu podstawowego hamiltonianu H_0,

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2\right) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2},$$

która jest jest iloczynem funkcji stanu podstawowego atomu 1 i atomu 2

$$u_0\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) = u_{100}\left(\vec{r}_1\right) u_{100}\left(\vec{r}_2\right)$$

jest funkcją parzystą, gdyż zarówno $u_{100}\left(\vec{r}_1\right)$ jak i $u_{100}\left(\vec{r}_2\right)$ są funkcjami parzystymi.

Dlatego wartość oczekiwana hamiltonianu H' w stanie $|0\rangle \equiv u_0$ musi znikać.

Oddziaływanie van der Waalsa

Natomiast funkcja falowa stanu podstawowego hamiltonianu H_0,

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2\right) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2},$$

która jest jest iloczynem funkcji stanu podstawowego atomu 1 i atomu 2

$$u_0\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) = u_{100}\left(\vec{r}_1\right) u_{100}\left(\vec{r}_2\right)$$

jest funkcją parzystą, gdyż zarówno $u_{100}\left(\vec{r}_1\right)$ jak i $u_{100}\left(\vec{r}_2\right)$ są funkcjami parzystymi.
Dlatego wartość oczekiwana hamiltonianu H' w stanie $|0\rangle \equiv u_0$ musi znikać. $\Rightarrow$ Poprawka do energii w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń znika, $W_1 = \langle 0|H'|0\rangle = 0$.

Natomiast funkcja falowa stanu podstawowego hamiltonianu H_0,

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2\right) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2},$$

która jest jest iloczynem funkcji stanu podstawowego atomu 1 i atomu 2

$$u_0\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) = u_{100}\left(\vec{r}_1\right) u_{100}\left(\vec{r}_2\right)$$

jest funkcją parzystą, gdyż zarówno $u_{100}\left(\vec{r}_1\right)$ jak i $u_{100}\left(\vec{r}_2\right)$ są funkcjami parzystymi.
Dlatego wartość oczekiwana hamiltonianu H' w stanie $|0\rangle \equiv u_0$ musi znikać. $\Rightarrow$ Poprawka do energii w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń znika, $W_1 = \langle 0|H'|0\rangle = 0$.

Oddziaływanie van der Waalsa

Poprawka do energii w drugim rzędzie rachunku zaburzeń jest równa

$$W(R) = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0|H'|n\rangle|^2}{E_0 - E_n},$$

gdzie sumowanie przebiega po wszystkich stanach pary niezaburzonych atomów, włączając w to stany zdysocjowane, które mają widmo ciągłe,

Oddziaływanie van der Waalsa

Poprawka do energii w drugim rzędzie rachunku zaburzeń jest równa

$$W(R) = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0|H'|n\rangle|^2}{E_0 - E_n},$$

gdzie sumowanie przebiega po wszystkich stanach pary niezaburzonych atomów, włączając w to stany zdysocjowane, które mają widmo ciągłe, a więc sumę musimy w tym przypadku zastąpić całką.

Poprawka do energii w drugim rzędzie rachunku zaburzeń jest równa

$$W(R) = \sum_{n\neq 0} \frac{\left|\langle 0|H'|n\rangle\right|^2}{E_0 - E_n},$$

gdzie sumowanie przebiega po wszystkich stanach pary niezaburzonych atomów, włączając w to stany zdysocjowane, które mają widmo ciągłe, a więc sumę musimy w tym przypadku zastąpić całką.

Zgodnie z konwencją energię stanu związanego przyjmujemy jako ujemną.

Poprawka do energii w drugim rzędzie rachunku zaburzeń jest równa

$$W(R) = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0|H'|n\rangle|^2}{E_0 - E_n},$$

gdzie sumowanie przebiega po wszystkich stanach pary niezaburzonych atomów, włączając w to stany zdysocjowane, które mają widmo ciągłe, a więc sumę musimy w tym przypadku zastąpić całką.
Zgodnie z konwencją energię stanu związanego przyjmujemy jako ujemną. Energia stanu podstawowego E_0 ma wartość najmniejszą spośród wszystkich możliwych energii układu

Poprawka do energii w drugim rzędzie rachunku zaburzeń jest równa

$$W(R) = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0|H'|n\rangle|^2}{E_0 - E_n},$$

gdzie sumowanie przebiega po wszystkich stanach pary niezaburzonych atomów, włączając w to stany zdysocjowane, które mają widmo ciągłe, a więc sumę musimy w tym przypadku zastąpić całką.
Zgodnie z konwencją energię stanu związanego przyjmujemy jako ujemną. Energia stanu podstawowego E_0 ma wartość najmniejszą spośród wszystkich możliwych energii układu $\Rightarrow$ $E_0 - E_n < 0$, a stąd $W(R) < 0$.

Oddziaływanie van der Waalsa

Poprawka do energii w drugim rzędzie rachunku zaburzeń jest równa

$$W(R) = \sum_{n\neq 0} \frac{|\langle 0|H'|n\rangle|^2}{E_0 - E_n},$$

gdzie sumowanie przebiega po wszystkich stanach pary niezaburzonych atomów, włączając w to stany zdysocjowane, które mają widmo ciągłe, a więc sumę musimy w tym przypadku zastąpić całką.

Zgodnie z konwencją energię stanu związanego przyjmujemy jako ujemną. Energia stanu podstawowego E_0 ma wartość najmniejszą spośród wszystkich możliwych energii układu $\Rightarrow$ $E_0 - E_n < 0$, a stąd $W(R) < 0$.

Dlatego oddziaływanie między dwoma atomami wodoru w stanie podstawowym ma charakter przyciągający.

Ponadto, dla dużych R

$$H' \sim \frac{1}{R^3} \qquad \Rightarrow \qquad W(R) \sim \frac{1}{R^6}.$$

Dlatego oddziaływanie między dwoma atomami wodoru w stanie podstawowym ma charakter przyciągający.
Ponadto, dla dużych R

$$H' \sim \frac{1}{R^3} \qquad \Rightarrow \qquad W(R) \sim \frac{1}{R^6}.$$

Dolne ograniczenie na $W(R)$ otrzymamy zastępując we wzorze

$$W(R) = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0|H'|n\rangle|^2}{E_0 - E_n}$$

E_n przez energię E^* najniższego stanu wzbudzonego układu dwóch atomów.

Dlatego oddziaływanie między dwoma atomami wodoru w stanie podstawowym ma charakter przyciągający.
Ponadto, dla dużych R

$$H' \sim \frac{1}{R^3} \qquad \Rightarrow \qquad W(R) \sim \frac{1}{R^6}.$$

Dolne ograniczenie na $W(R)$ otrzymamy zastępując we wzorze

$$W(R) = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0|H'|n\rangle|^2}{E_0 - E_n}$$

E_n przez energię E^* najniższego stanu wzbudzonego układu dwóch atomów.

Zauważmy, że dla każdego stanu wzbudzonego o energii E_n wyższej od E^* zachodzi

$$E^* \leqslant E_n \quad \Rightarrow \quad -E^* \geqslant -E_n \quad \Rightarrow \quad E_0 - E^* \geqslant E_0 - E_n$$
$$\Rightarrow \quad \frac{E_0 - E^*}{E_0 - E_n} \leqslant 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{E_0 - E_n} \geqslant \frac{1}{E_0 - E^*},$$

a więc

$$W(R) = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0|H'|n\rangle|^2}{E_0 - E_n} \geqslant \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0|H'|n\rangle|^2}{E_0 - E^*} = \frac{1}{E_0 - E^*} \sum_{n \neq 0} |\langle 0|H'|n\rangle|^2$$
$$= \frac{1}{E_0 - E^*} \left(\sum_n \langle 0|H'|n\rangle \langle n|H'|0\rangle - |\langle 0|H'|0\rangle|^2 \right).$$

Zauważmy, że dla każdego stanu wzbudzonego o energii E_n wyższej od E^* zachodzi

$$E^* \leqslant E_n \quad \Rightarrow \quad -E^* \geqslant -E_n \quad \Rightarrow \quad E_0 - E^* \geqslant E_0 - E_n$$
$$\Rightarrow \quad \frac{E_0 - E^*}{E_0 - E_n} \leqslant 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{E_0 - E_n} \geqslant \frac{1}{E_0 - E^*},$$

a więc

$$W(R) = \sum_{n\neq 0} \frac{|\langle 0|H'|n\rangle|^2}{E_0 - E_n} \geqslant \sum_{n\neq 0} \frac{|\langle 0|H'|n\rangle|^2}{E_0 - E^*} = \frac{1}{E_0 - E^*} \sum_{n\neq 0} |\langle 0|H'|n\rangle|^2$$
$$= \frac{1}{E_0 - E^*} \left(\sum_n \langle 0|H'|n\rangle \langle n|H'|0\rangle - |\langle 0|H'|0\rangle|^2 \right).$$

Przekształcając dalej ten wzór otrzymamy

$$W(R) \geqslant \frac{1}{E_0 - E^*}\Big(\sum_n \langle 0|H'|n\rangle \langle n|H'|0\rangle - \Big|\underbrace{\langle 0|H'|0\rangle}_{0}\Big|^2\Big)$$
$$= \frac{1}{E_0 - E^*} \langle 0 \,|H' \underbrace{\left(\sum_n |n\rangle \langle n|\right)}_{I} H' \,|0\rangle \,,$$

a więc otrzymaliśmy oszacowanie dolne

$$W(R) \geqslant \frac{\langle 0 \,|H'^2 \,|0\rangle}{E_0 - E^*},$$

Oddziaływanie van der Waalsa

Przekształcając dalej ten wzór otrzymamy

$$
\begin{aligned}
W(R) &\geqslant \frac{1}{E_0 - E^*}\left(\sum_n \langle 0|H'|n\rangle \langle n|H'|0\rangle - \Big|\underbrace{\langle 0|H'|0\rangle}_{0}\Big|^2\right) \\
&= \frac{1}{E_0 - E^*} \langle 0 \,| H' \underbrace{\left(\sum_n |n\rangle \langle n|\right)}_{I} H' \,|0\rangle \,,
\end{aligned}
$$

a więc otrzymaliśmy oszacowanie dolne

$$
W(R) \geqslant \frac{\langle 0 \,| H'^2 \,| 0\rangle}{E_0 - E^*},
$$

gdzie prawa strona jest wyrażeniem ujemnym.

Przekształcając dalej ten wzór otrzymamy

$$\begin{aligned} W(R) &\geqslant \frac{1}{E_0 - E^*}\Big(\sum_n \langle 0|H'|n\rangle \langle n|H'|0\rangle - \Big|\underbrace{\langle 0|H'|0\rangle}_{0}\Big|^2\Big) \\ &= \frac{1}{E_0 - E^*}\langle 0\,|H'\underbrace{\left(\sum_n |n\rangle\langle n|\right)}_{I} H'\,|0\rangle\,, \end{aligned}$$

a więc otrzymaliśmy oszacowanie dolne

$$W(R) \geqslant \frac{\langle 0\,|H'^2\,|0\rangle}{E_0 - E^*},$$

gdzie prawa strona jest wyrażeniem ujemnym.

Oddziaływanie van der Waalsa

Przypomnijmy wzór na energię atomu wodoru $(Z = 1)$

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{e^2}{2a_0 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, ..., \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}.$$

Energia E_0 stanu podstawowego hamiltonianu H_0 opisującego układ dwóch nieoddziałujących atomów jest sumą energii stanów podstawowych $(n = 1)$ obu atomów

$$E_0 = -\frac{e^2}{2a_0} - \frac{e^2}{2a_0} = -\frac{e^2}{a_0}.$$

Oddziaływanie van der Waalsa

Przypomnijmy wzór na energię atomu wodoru $(Z = 1)$

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{e^2}{2a_0 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, ..., \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}.$$

Energia E_0 stanu podstawowego hamiltonianu H_0 opisującego układ dwóch nieoddziałujących atomów jest sumą energii stanów podstawowych $(n = 1)$ obu atomów

$$E_0 = -\frac{e^2}{2a_0} - \frac{e^2}{2a_0} = -\frac{e^2}{a_0}.$$

Natomiast energia E^* jest sumą najniższych stanów wzbudzonych $(n = 2)$ obu atomów

$$E^* = -\frac{e^2}{8a_0} - \frac{e^2}{8a_0} = -\frac{e^2}{4a_0}.$$

Oddziaływanie van der Waalsa

Przypomnijmy wzór na energię atomu wodoru $(Z = 1)$

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{e^2}{2a_0 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}.$$

Energia E_0 stanu podstawowego hamiltonianu H_0 opisującego układ dwóch nieoddziałujących atomów jest sumą energii stanów podstawowych $(n = 1)$ obu atomów

$$E_0 = -\frac{e^2}{2a_0} - \frac{e^2}{2a_0} = -\frac{e^2}{a_0}.$$

Natomiast energia E^* jest sumą najniższych stanów wzbudzonych $(n = 2)$ obu atomów

$$E^* = -\frac{e^2}{8a_0} - \frac{e^2}{8a_0} = -\frac{e^2}{4a_0}.$$

Oddziaływanie van der Waalsa

Zatem różnica $E_0 - E^*$ wynosi

$$E_0 - E^* = -\frac{e^2}{a_0}\left(1 - \frac{1}{4}\right) = -\frac{3e^2}{4a_0}.$$

Aby znaleźć dolne ograniczenie na $W(R)$ musimy jeszcze obliczyć wartość oczekiwaną $\langle 0 \left| H'^2 \right| 0 \rangle$.

Zatem różnica $E_0 - E^*$ wynosi

$$E_0 - E^* = -\frac{e^2}{a_0}\left(1 - \frac{1}{4}\right) = -\frac{3e^2}{4a_0}.$$

Aby znaleźć dolne ograniczenie na $W(R)$ musimy jeszcze obliczyć wartość oczekiwaną $\langle 0 \, | H'^2 \, | 0 \rangle$. Skorzystajmy z wzoru na H' dla dużych R

$$H' \simeq \frac{e^2}{R^3}\left(x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2 z_1 z_2\right)$$

Zatem różnica $E_0 - E^*$ wynosi

$$E_0 - E^* = -\frac{e^2}{a_0}\left(1 - \frac{1}{4}\right) = -\frac{3e^2}{4a_0}.$$

Aby znaleźć dolne ograniczenie na $W(R)$ musimy jeszcze obliczyć wartość oczekiwaną $\langle 0 \, | H'^2 \, | 0 \rangle$. Skorzystajmy z wzoru na H' dla dużych R

$$H' \simeq \frac{e^2}{R^3}\left(x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2 z_1 z_2\right)$$

i obliczmy H'^2

$$H'^2 \simeq \frac{e^4}{R^6}\left(x_1^2 x_2^2 + y_1^2 y_2^2 + 4 z_1^2 z_2^2 + 2 x_1 x_2 y_1 y_2 - 4 x_1 x_2 z_1 z_2 - 4 y_1 y_2 z_1 z_2\right).$$

Zatem różnica $E_0 - E^*$ wynosi

$$E_0 - E^* = -\frac{e^2}{a_0}\left(1 - \frac{1}{4}\right) = -\frac{3e^2}{4a_0}.$$

Aby znaleźć dolne ograniczenie na $W(R)$ musimy jeszcze obliczyć wartość oczekiwaną $\langle 0 \,| H'^2 \,| 0 \rangle$. Skorzystajmy z wzoru na H' dla dużych R

$$H' \simeq \frac{e^2}{R^3}\left(x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2 z_1 z_2\right)$$

i obliczmy H'^2

$$H'^2 \simeq \frac{e^4}{R^6}\left(x_1^2 x_2^2 + y_1^2 y_2^2 + 4 z_1^2 z_2^2 + 2 x_1 x_2 y_1 y_2 - 4 x_1 x_2 z_1 z_2 - 4 y_1 y_2 z_1 z_2\right).$$

Oddziaływanie van der Waalsa

Wyrazy mieszane są funkcjami nieparzystymi, dlatego

$$\langle 0|x_1 x_2 y_1 y_2|0\rangle = \langle 0|x_1 x_2 z_1 z_2|0\rangle = \langle 0|y_1 y_2 z_1 z_2|0\rangle = 0.$$

Obliczmy

$$\begin{aligned}
\left\langle 0|x_1^2 x_2^2|0\right\rangle &= \int \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2\; u_0^*\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) x_1^2 x_2^2\; u_0\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) \\
&= \int \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2\; u_{100}^*\left(\vec{r}_1\right) u_{100}^*\left(\vec{r}_2\right) x_1^2 x_2^2\; u_{100}\left(\vec{r}_1\right) u_{100}\left(\vec{r}_2\right) \\
&= \int \mathrm{d}^3 r_1\; u_{100}^*\left(\vec{r}_1\right) x_1^2\; u_{100}\left(\vec{r}_1\right) \int \mathrm{d}^3 r_2\; u_{100}^*\left(\vec{r}_2\right) x_2^2\; u_{100}\left(\vec{r}_2\right) \\
&= \left(\int \mathrm{d}^3 r\; u_{100}^*\left(\vec{r}\right) x^2 u_{100}\left(\vec{r}\right)\right)^2 .
\end{aligned}$$

Oddziaływanie van der Waalsa

Wyrazy mieszane są funkcjami nieparzystymi, dlatego

$$\langle 0|x_1 x_2 y_1 y_2|0\rangle = \langle 0|x_1 x_2 z_1 z_2|0\rangle = \langle 0|y_1 y_2 z_1 z_2|0\rangle = 0.$$

Obliczmy

$$\begin{aligned}
\left\langle 0|x_1^2 x_2^2|0\right\rangle &= \int \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2 \; u_0^*\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) x_1^2 x_2^2 \; u_0\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) \\
&= \int \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2 \; u_{100}^*\left(\vec{r}_1\right) u_{100}^*\left(\vec{r}_2\right) x_1^2 x_2^2 \; u_{100}\left(\vec{r}_1\right) u_{100}\left(\vec{r}_2\right) \\
&= \int \mathrm{d}^3 r_1 \; u_{100}^*\left(\vec{r}_1\right) x_1^2 \; u_{100}\left(\vec{r}_1\right) \int \mathrm{d}^3 r_2 \; u_{100}^*\left(\vec{r}_2\right) x_2^2 \; u_{100}\left(\vec{r}_2\right) \\
&= \left(\int \mathrm{d}^3 r \; u_{100}^*\left(\vec{r}\right) x^2 u_{100}\left(\vec{r}\right)\right)^2.
\end{aligned}$$

Oddziaływanie van der Waalsa

Musimy obliczyć całkę $\int \mathrm{d}^3 r \; x^2 \left| u_{100}\left(\vec{r}\right)\right|^2$. Przypomnijmy, że

$$u_{100}(\vec{r}) = u_{100}(r, \theta, \varphi) = R_{10}(r) \; Y_{00}(\theta, \varphi),$$

Musimy obliczyć całkę $\int \mathrm{d}^3r \; x^2 \left|u_{100}\left(\vec{r}\right)\right|^2$. Przypomnijmy, że

$$u_{100}(\vec{r}) = u_{100}(r,\theta,\varphi) = R_{10}(r)\; Y_{00}(\theta,\varphi),$$

gdzie, przy $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$, $\rho = \frac{2Z}{na_0} r$ i $Z = 1$,

$$\begin{aligned} R_{nl}(r) &= -\left\{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\left[(n+l)!\right]^3}\right\}^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\rho}\rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho), \\ \Rightarrow \quad R_{10}(r) &= -\left\{\left(\frac{2}{a_0}\right)^3 \frac{0!}{2\left[1!\right]^3}\right\}^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\rho}\rho^0 L_{1+0}^{2\cdot 0+1}(\rho), \\ &= -2a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}\rho} L_{1+0}^{2\cdot 0+1}(\rho). \end{aligned}$$

Musimy obliczyć całkę $\int \mathrm{d}^3 r \; x^2 \, |u_{100}\,(\vec{r})|^2$. Przypomnijmy, że

$$u_{100}(\vec{r}) = u_{100}(r, \theta, \varphi) = R_{10}(r)\; Y_{00}(\theta, \varphi),$$

gdzie, przy $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$, $\rho = \frac{2Z}{na_0} r$ i $Z = 1$,

$$\begin{aligned} R_{nl}(r) &= -\left\{ \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\left[(n+l)!\right]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho), \\ \Rightarrow \quad R_{10}(r) &= -\left\{ \left(\frac{2}{a_0}\right)^3 \frac{0!}{2\left[1!\right]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^0 L_{1+0}^{2\cdot 0+1}(\rho), \\ &= -2a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}\rho} L_{1+0}^{2\cdot 0+1}(\rho). \end{aligned}$$

Oddziaływanie van der Waalsa

Stowarzyszone wielomiany Laguerre'a dane są wzorem

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+2l+1} \frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!} \rho^k$$

$$\Rightarrow \quad L_{1+0}^{2\cdot 0+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{0} (-1)^{k+1} \frac{[1!]^2}{(0-k)!(1+k)!k!} \rho^k = -1.$$

W takim razie

$$R_{10}(r) = -2a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}\rho} L_{1+0}^{2\cdot 0+1}(\rho)$$
$$= 2a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}\rho} = 2a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}},$$

gdzie wstawiliśmy $\rho = \frac{2}{a_0} r$.

Stowarzyszone wielomiany Laguerre'a dane są wzorem

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+2l+1} \frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!} \rho^k$$

$$\Rightarrow \quad L_{1+0}^{2\cdot 0+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{0} (-1)^{k+1} \frac{[1!]^2}{(0-k)!(1+k)!k!} \rho^k = -1.$$

W takim razie

$$R_{10}(r) = -2a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}\rho} L_{1+0}^{2\cdot 0+1}(\rho) = 2a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}\rho} = 2a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}},$$

gdzie wstawiliśmy $\rho = \frac{2}{a_0} r$.

Ponieważ

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}},$$

to

$$u_{100}(\vec{r}) = 2a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}.$$

Ponieważ

$$Y_{00}(\theta,\varphi) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}},$$

to

$$u_{100}(\vec{r}) = 2a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}.$$

Wróćmy do naszej całki

$$\int \mathrm{d}^3 r\, x^2 \left|u_{100}(\vec{r})\right|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \int \mathrm{d}^3 r\, x^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}.$$

Ponieważ

$$Y_{00}(\theta,\varphi) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}},$$

to

$$u_{100}(\vec{r}) = 2a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}.$$

Wróćmy do naszej całki

$$\int \mathrm{d}^3 r\, x^2 \left|u_{100}\left(\vec{r}\right)\right|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \int \mathrm{d}^3 r\, x^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}.$$

Zauważmy, że

$$\int \mathrm{d}^3 r\, x^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} = \frac{1}{3}\left(\int \mathrm{d}^3 r\, x^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} + \int \mathrm{d}^3 r\, y^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} + \int \mathrm{d}^3 r\, z^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}\right)$$
$$= \frac{1}{3}\int \mathrm{d}^3 r\, \left(x^2 + y^2 + z^2\right) e^{-\frac{2r}{a_0}} = \frac{1}{3}\int \mathrm{d}^3 r\, r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}$$
$$= \frac{1}{3}\int_0^\infty \mathrm{d}\, r\, r^4 e^{-\frac{2r}{a_0}} \int_{-1}^{1} \mathrm{d}\cos\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi = \frac{4\pi}{3}\int_0^\infty \mathrm{d}\, r\, r^4 e^{-\frac{2r}{a_0}}.$$

Przypomnijmy wyprowadzony wcześniej wynik

$$I_4 = \int_0^{+\infty} \mathrm{d}r\, r^4 e^{-\frac{Z}{a_0} r} = 24\left(\frac{a_0}{Z}\right)^5 \Rightarrow \int_0^\infty \mathrm{d}\, r\, r^4 e^{-\frac{2r}{a_0}} = 24\left(\frac{a_0}{2}\right)^5 = \frac{3}{4} a_0^5.$$

Zauważmy, że

$$\begin{aligned}\int \mathrm{d}^3 r\, x^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} &= \frac{1}{3}\left(\int \mathrm{d}^3 r\, x^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} + \int \mathrm{d}^3 r\, y^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} + \int \mathrm{d}^3 r\, z^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}\right)\\ &= \frac{1}{3}\int \mathrm{d}^3 r\, \left(x^2+y^2+z^2\right) e^{-\frac{2r}{a_0}} = \frac{1}{3}\int \mathrm{d}^3 r\, r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}\\ &= \frac{1}{3}\int_0^\infty \mathrm{d}\, r\, r^4 e^{-\frac{2r}{a_0}} \int_{-1}^{1} \mathrm{d}\cos\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi = \frac{4\pi}{3}\int_0^\infty \mathrm{d}\, r\, r^4 e^{-\frac{2r}{a_0}}.\end{aligned}$$

Przypomnijmy wyprowadzony wcześniej wynik

$$I_4 = \int_0^{+\infty} \mathrm{d}r\, r^4 e^{-\frac{Z}{a_0}r} = 24\left(\frac{a_0}{Z}\right)^5 \quad \Rightarrow \quad \int_0^\infty \mathrm{d}\, r\, r^4 e^{-\frac{2r}{a_0}} = 24\left(\frac{a_0}{2}\right)^5 = \frac{3}{4}a_0^5.$$

W takim razie

$$\int \mathrm{d}^3 r\, x^2 \left| u_{100}\left(\vec{r}\right)\right|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \int \mathrm{d}^3 r\, x^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} = \frac{1}{\pi a_0^3}\, \frac{4\pi}{3}\, \frac{3}{4} a_0^5 = a_0^2,$$

a zatem

$$\left\langle 0 \middle| x_1^2 x_2^2 \middle| 0 \right\rangle = \left(\int \mathrm{d}^3 r\, x^2 \left| u_{100}\left(\vec{r}\right)\right|^2 \right)^2 = a_0^4.$$

Oddziaływanie van der Waalsa

W takim razie

$$\int \mathrm{d}^3r\ x^2 \left|u_{100}\left(\vec{r}\right)\right|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \int \mathrm{d}^3r\ x^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} = \frac{1}{\pi a_0^3}\ \frac{4\pi}{3}\ \frac{3}{4} a_0^5 = a_0^2,$$

a zatem

$$\left\langle 0|x_1^2 x_2^2|0\right\rangle = \left(\int \mathrm{d}^3r\ x^2 \left|u_{100}\left(\vec{r}\right)\right|^2\right)^2 = a_0^4.$$

Ten wynik możemy wykorzystać do obliczenia pozostałych składników w przybliżonym wyrażeniu $\langle 0\left|H'^2\right|0\rangle$ dla dużych R

$$\begin{aligned}\langle 0\left|H'^2\right|0\rangle &\simeq \frac{e^4}{R^6}\left(\left\langle 0|x_1^2x_2^2|0\right\rangle + \left\langle 0|y_1^2y_2^2|0\right\rangle + 4\left\langle 0|z_1^2z_2^2|0\right\rangle\right) \\ &= \frac{e^4}{R^6}\left(a_0^4 + a_0^4 + 4a_0^4\right) = \frac{6e^4a_0^4}{R^6}.\end{aligned}$$

W takim razie

$$\int \mathrm{d}^3 r\, x^2 \left|u_{100}\left(\vec{r}\right)\right|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \int \mathrm{d}^3 r\, x^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} = \frac{1}{\pi a_0^3}\, \frac{4\pi}{3}\, \frac{3}{4} a_0^5 = a_0^2,$$

a zatem

$$\left\langle 0|x_1^2 x_2^2|0\right\rangle = \left(\int \mathrm{d}^3 r\, x^2 \left|u_{100}\left(\vec{r}\right)\right|^2\right)^2 = a_0^4.$$

Ten wynik możemy wykorzystać do obliczenia pozostałych składników w przybliżonym wyrażeniu $\langle 0\left|H'^2\right|0\rangle$ dla dużych R

$$\begin{aligned} \langle 0\left|H'^2\right|0\rangle &\simeq \frac{e^4}{R^6}\left(\left\langle 0|x_1^2 x_2^2|0\right\rangle + \left\langle 0|y_1^2 y_2^2|0\right\rangle + 4\left\langle 0|z_1^2 z_2^2|0\right\rangle\right) \\ &= \frac{e^4}{R^6}\left(a_0^4 + a_0^4 + 4a_0^4\right) = \frac{6e^4 a_0^4}{R^6}. \end{aligned}$$

Oddziaływanie van der Waalsa

Uwzględniając, że $E_0 - E^* = -\frac{3e^2}{4a_0}$ otrzymujemy dolne ograniczenie na energię $W(R)$ długozasięgowego oddziaływania pomiędzy dwoma atomami wodoru w ramach stacjonarnego rachunku zaburzeń

$$W(R) \geqslant \frac{\langle 0 \, | H'^2 \, | 0 \rangle}{E_0 - E^*} = -\frac{4a_0}{3e^2} \cdot \frac{6e^4 a_0^4}{R^6} = -\frac{8e^2 a_0^5}{R^6}.$$

Górne ograniczenie na $W(R)$ znajdziemy na podstawie metody wariacyjnej wykorzystując nierówność

$$E_0 + W(R) \leqslant \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle},$$

Uwzględniając, że $E_0 - E^* = -\frac{3e^2}{4a_0}$ otrzymujemy dolne ograniczenie na energię $W(R)$ długozasięgowego oddziaływania pomiędzy dwoma atomami wodoru w ramach stacjonarnego rachunku zaburzeń

$$W(R) \geqslant \frac{\langle 0 \,| H'^2 \,| 0 \rangle}{E_0 - E^*} = -\frac{4a_0}{3e^2} \cdot \frac{6e^4 a_0^4}{R^6} = -\frac{8e^2 a_0^5}{R^6}.$$

Górne ograniczenie na $W(R)$ znajdziemy na podstawie metody wariacyjnej wykorzystując nierówność

$$E_0 + W(R) \leqslant \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle},$$

gdzie $E_0 = -\frac{e^2}{a_0}$ jest energią stanu podstawowego dwóch nieoddziałujących atomów.

Uwzględniając, że $E_0 - E^* = -\frac{3e^2}{4a_0}$ otrzymujemy dolne ograniczenie na energię $W(R)$ długozasięgowego oddziaływania pomiędzy dwoma atomami wodoru w ramach stacjonarnego rachunku zaburzeń

$$W(R) \geqslant \frac{\langle 0 \, | H'^2 \, | 0 \rangle}{E_0 - E^*} = -\frac{4a_0}{3e^2} \cdot \frac{6e^4 a_0^4}{R^6} = -\frac{8e^2 a_0^5}{R^6}.$$

Górne ograniczenie na $W(R)$ znajdziemy na podstawie metody wariacyjnej wykorzystując nierówność

$$E_0 + W(R) \leqslant \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle},$$

gdzie $E_0 = -\frac{e^2}{a_0}$ jest energią stanu podstawowego dwóch nieoddziałujących atomów.

Najważniejszy jest odpowiedni dobór funkcji próbnej ψ. Ponieważ chcemy dostać ograniczenie na $W(R)$, które byłoby $\sim \frac{1}{R^6}$, to wybierzmy

$$\psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) = u_{100}\left(\vec{r}_1\right) u_{100}\left(\vec{r}_2\right)\left(1 + AH'\right),$$

gdzie $A \in \mathbb{R}$ jest parametrem wariacyjnym, który dobierzemy tak, aby dostać jak najlepsze ograniczenie.

Oddziaływanie van der Waalsa

Najważniejszy jest odpowiedni dobór funkcji próbnej ψ. Ponieważ chcemy dostać ograniczenie na $W(R)$, które byłoby $\sim \frac{1}{R^6}$, to wybierzmy

$$\psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) = u_{100}\left(\vec{r}_1\right) u_{100}\left(\vec{r}_2\right)\left(1 + AH'\right),$$

gdzie $A \in \mathbb{R}$ jest parametrem wariacyjnym, który dobierzemy tak, aby dostać jak najlepsze ograniczenie.

Oznaczmy $|\psi\rangle \equiv \left(1 + AH'\right)|0\rangle$ i obliczmy

$$\begin{aligned}
\langle\psi|H|\psi\rangle &= \langle 0|\left(1 + AH'\right)\left(H_0 + H'\right)\left(1 + AH'\right)|0\rangle \\
&= \langle 0|H_0|0\rangle + A\langle 0|H_0 H'|0\rangle + \langle 0|H'|0\rangle + 2A\left\langle 0|H'^2|0\right\rangle \\
&+ A\langle 0|H' H_0|0\rangle + A^2\langle 0|H' H_0 H'|0\rangle + A^2\left\langle 0|H'^3|0\right\rangle
\end{aligned}$$

gdzie skorzystaliśmy z faktu, że H' jest rzeczywiste.

Oddziaływanie van der Waalsa

Najważniejszy jest odpowiedni dobór funkcji próbnej ψ. Ponieważ chcemy dostać ograniczenie na $W(R)$, które byłoby $\sim \frac{1}{R^6}$, to wybierzmy

$$\psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) = u_{100}\left(\vec{r}_1\right) u_{100}\left(\vec{r}_2\right)\left(1 + AH'\right),$$

gdzie $A \in \mathbb{R}$ jest parametrem wariacyjnym, który dobierzemy tak, aby dostać jak najlepsze ograniczenie.
Oznaczmy $|\psi\rangle \equiv \left(1 + AH'\right)|0\rangle$ i obliczmy

$$\begin{aligned}
\langle\psi|H|\psi\rangle &= \langle 0|\left(1 + AH'\right)\left(H_0 + H'\right)\left(1 + AH'\right)|0\rangle \\
&= \langle 0|H_0|0\rangle + A\langle 0|H_0 H'|0\rangle + \langle 0|H'|0\rangle + 2A\left\langle 0|H'^2|0\right\rangle \\
&+ A\langle 0|H' H_0|0\rangle + A^2\langle 0|H' H_0 H'|0\rangle + A^2\left\langle 0|H'^3|0\right\rangle
\end{aligned}$$

gdzie skorzystaliśmy z faktu, że H' jest rzeczywiste.

Skorzystajmy teraz z faktu, że $|0\rangle$ jest stanem własnym hamiltonianu H_0 układu dwóch swobodnych atomów

$$H_0\,|0\rangle = E_0\,|0\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle 0|\,H_0 = E_0\,\langle 0|$$

skąd

$$\langle 0|H' H_0|0\rangle = \langle 0|H_0 H'|0\rangle = E_0\,\langle 0|H'|0\rangle\,,$$

Skorzystajmy teraz z faktu, że $|0\rangle$ jest stanem własnym hamiltonianu H_0 układu dwóch swobodnych atomów

$$H_0 |0\rangle = E_0 |0\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle 0| H_0 = E_0 \langle 0|$$

skąd

$$\langle 0|H' H_0|0\rangle = \langle 0|H_0 H'|0\rangle = E_0 \langle 0|H'|0\rangle ,$$

a z nieparzystości H' i H'^3 wynika, że

$$\langle 0|H'|0\rangle = \left\langle 0|H'^3|0\right\rangle = 0,$$

bo $|0\rangle$ jest stanem o określonej parzystości.

Skorzystajmy teraz z faktu, że $|0\rangle$ jest stanem własnym hamiltonianu H_0 układu dwóch swobodnych atomów

$$H_0 |0\rangle = E_0 |0\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle 0| H_0 = E_0 \langle 0|$$

skąd

$$\langle 0|H' H_0|0\rangle = \langle 0|H_0 H'|0\rangle = E_0 \langle 0|H'|0\rangle \,,$$

a z nieparzystości H' i H'^3 wynika, że

$$\langle 0|H'|0\rangle = \left\langle 0|H'^3|0\right\rangle = 0,$$

bo $|0\rangle$ jest stanem o określonej parzystości.

Wówczas otrzymamy

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = E_0 + 2A\left\langle 0|H'^2|0\right\rangle + A^2\left\langle 0|H'H_0H'|0\right\rangle.$$

Podobnie

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1 + A^2\left\langle 0|H'^2|0\right\rangle.$$

Wówczas otrzymamy

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = E_0 + 2A\left\langle 0|H'^2|0\right\rangle + A^2\left\langle 0|H' H_0 H'|0\right\rangle .$$

Podobnie

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1 + A^2\left\langle 0|H'^2|0\right\rangle .$$

Obliczmy komutator

$$\begin{aligned}[H_0, H'] &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2\right) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}, H'\right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Big(\left[\vec{\nabla}_1^2, H'\right] + \left[\vec{\nabla}_2^2, H'\right]\Big).\end{aligned}$$

Wówczas otrzymamy

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = E_0 + 2A\left\langle 0|H'^2|0\right\rangle + A^2\left\langle 0|H' H_0 H'|0\right\rangle .$$

Podobnie

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1 + A^2\left\langle 0|H'^2|0\right\rangle .$$

Obliczmy komutator

$$\begin{aligned}\left[H_0, H'\right] &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2\right) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}, H'\right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Big(\left[\vec{\nabla}_1^2, H'\right] + \left[\vec{\nabla}_2^2, H'\right]\Big).\end{aligned}$$

Niech $f \equiv f(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ będzie dowolną, różniczkowalną funkcją $\vec{r}_1$ i $\vec{r}_2$.
Obliczmy

$$\begin{aligned}\left[\vec{\nabla}_1^2, H'\right] f &= \vec{\nabla}_1 \cdot \left(\left[\vec{\nabla}_1, H'\right] f \right) + \left[\vec{\nabla}_1, H'\right] \cdot \vec{\nabla}_1 f \\ &= \left(\vec{\nabla}_1 \cdot \left[\vec{\nabla}_1, H'\right]\right) f + 2 \left[\vec{\nabla}_1, H'\right] \cdot \vec{\nabla}_1 f\end{aligned}$$

Oddziaływanie van der Waalsa

Niech $f \equiv f(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ będzie dowolną, różniczkowalną funkcją $\vec{r}_1$ i $\vec{r}_2$. Obliczmy

$$\begin{aligned}
\left[\vec{\nabla}_1^2, H'\right] f &= \vec{\nabla}_1 \cdot \left(\left[\vec{\nabla}_1, H'\right] f \right) + \left[\vec{\nabla}_1, H'\right] \cdot \vec{\nabla}_1 f \\
&= \left(\vec{\nabla}_1 \cdot \left[\vec{\nabla}_1, H'\right] \right) f + 2 \left[\vec{\nabla}_1, H'\right] \cdot \vec{\nabla}_1 f
\end{aligned}$$

ale

$$\begin{aligned}
\left[\vec{\nabla}_1, H'\right] f &= \vec{\nabla}_1 \left(H' f \right) - H' \vec{\nabla}_1 f \\
&= \vec{\nabla}_1 H' f + H' \vec{\nabla}_1 f - H' \vec{\nabla}_1 f = \vec{\nabla}_1 H' f .
\end{aligned}$$

Niech $f \equiv f(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ będzie dowolną, różniczkowalną funkcją $\vec{r}_1$ i $\vec{r}_2$. Obliczmy

$$\begin{aligned}\left[\vec{\nabla}_1^2, H'\right] f &= \vec{\nabla}_1 \cdot \left(\left[\vec{\nabla}_1, H'\right] f \right) + \left[\vec{\nabla}_1, H'\right] \cdot \vec{\nabla}_1 f \\ &= \left(\vec{\nabla}_1 \cdot \left[\vec{\nabla}_1, H'\right] \right) f + 2 \left[\vec{\nabla}_1, H'\right] \cdot \vec{\nabla}_1 f\end{aligned}$$

ale

$$\begin{aligned}\left[\vec{\nabla}_1, H'\right] f &= \vec{\nabla}_1 \left(H' f \right) - H' \vec{\nabla}_1 f \\ &= \vec{\nabla}_1 H' f + H' \vec{\nabla}_1 f - H' \vec{\nabla}_1 f = \vec{\nabla}_1 H' f.\end{aligned}$$

Oddziaływanie van der Waalsa

Dla dużych R

$$
\begin{aligned}
\vec{\nabla}_1 H' &\simeq \frac{e^2}{R^3}\vec{\nabla}_1 \left(x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2\right) \\
&=
\end{aligned}
$$

Oddziaływanie van der Waalsa

Dla dużych R

$$\vec{\nabla}_1 H' \simeq \frac{e^2}{R^3}\vec{\nabla}_1 \left(x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2\right)$$

$$= \frac{e^2}{R^3}\left(\hat{e}_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \hat{e}_2 \frac{\partial}{\partial y_1} + \hat{e}_3 \frac{\partial}{\partial z_1}\right)\left(x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2\right)$$

Oddziaływanie van der Waalsa

Dla dużych R

$$
\begin{aligned}
\vec{\nabla}_1 H' &\simeq \frac{e^2}{R^3}\vec{\nabla}_1 \left(x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2 z_1 z_2\right) \\
&= \frac{e^2}{R^3}\left(\hat{e}_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \hat{e}_2 \frac{\partial}{\partial y_1} + \hat{e}_3 \frac{\partial}{\partial z_1}\right)\left(x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2 z_1 z_2\right) \\
&=
\end{aligned}
$$

Oddziaływanie van der Waalsa

Dla dużych R

$$
\begin{aligned}
\vec{\nabla}_1 H' &\simeq \frac{e^2}{R^3}\vec{\nabla}_1\left(x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2\right) \\
&= \frac{e^2}{R^3}\left(\hat{e}_1\frac{\partial}{\partial x_1} + \hat{e}_2\frac{\partial}{\partial y_1} + \hat{e}_3\frac{\partial}{\partial z_1}\right)\left(x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2\right) \\
&= \frac{e^2}{R^3}\left(x_2\hat{e}_1 + y_2\hat{e}_2 - 2z_2\hat{e}_3\right)
\end{aligned}
$$

Dla dużych R

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla}_1 H' &\simeq \frac{e^2}{R^3}\vec{\nabla}_1 \left(x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2\right) \\
&= \frac{e^2}{R^3}\left(\hat{e}_1\frac{\partial}{\partial x_1} + \hat{e}_2\frac{\partial}{\partial y_1} + \hat{e}_3\frac{\partial}{\partial z_1}\right)\left(x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2\right) \\
&= \frac{e^2}{R^3}\left(x_2\hat{e}_1 + y_2\hat{e}_2 - 2z_2\hat{e}_3\right)
\end{aligned}$$

W takim razie dla dowolnej, różniczkowalnej funkcji f zachodzi

$$\left[\vec{\nabla}_1, H'\right] f = \vec{\nabla}_1 H' f \simeq \frac{e^2}{R^3}\left(x_2\hat{e}_1 + y_2\hat{e}_2 - 2z_2\hat{e}_3\right) f,$$

Dla dużych R

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla}_1 H' &\simeq \frac{e^2}{R^3}\vec{\nabla}_1\left(x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2\right)\\
&= \frac{e^2}{R^3}\left(\hat{e}_1\frac{\partial}{\partial x_1} + \hat{e}_2\frac{\partial}{\partial y_1} + \hat{e}_3\frac{\partial}{\partial z_1}\right)\left(x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2\right)\\
&= \frac{e^2}{R^3}\left(x_2\hat{e}_1 + y_2\hat{e}_2 - 2z_2\hat{e}_3\right)
\end{aligned}$$

W takim razie dla dowolnej, różniczkowalnej funkcji f zachodzi

$$\left[\vec{\nabla}_1, H'\right]f = \vec{\nabla}_1 H' f \simeq \frac{e^2}{R^3}\left(x_2\hat{e}_1 + y_2\hat{e}_2 - 2z_2\hat{e}_3\right)f,$$

więc $\left[\vec{\nabla}_1, H'\right] \simeq \frac{e^2}{R^3}\left(x_2\hat{e}_1 + y_2\hat{e}_2 - 2z_2\hat{e}_3\right).$

Dla dużych R

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla}_1 H' &\simeq \frac{e^2}{R^3}\vec{\nabla}_1 \left(x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2 z_1 z_2\right) \\
&= \frac{e^2}{R^3}\left(\hat{e}_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \hat{e}_2 \frac{\partial}{\partial y_1} + \hat{e}_3 \frac{\partial}{\partial z_1}\right)\left(x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2 z_1 z_2\right) \\
&= \frac{e^2}{R^3}\left(x_2 \hat{e}_1 + y_2 \hat{e}_2 - 2 z_2 \hat{e}_3\right)
\end{aligned}$$

W takim razie dla dowolnej, różniczkowalnej funkcji f zachodzi

$$\left[\vec{\nabla}_1, H'\right] f = \vec{\nabla}_1 H' f \simeq \frac{e^2}{R^3}\left(x_2 \hat{e}_1 + y_2 \hat{e}_2 - 2 z_2 \hat{e}_3\right) f,$$

więc $\left[\vec{\nabla}_1, H'\right] \simeq \frac{e^2}{R^3}\left(x_2 \hat{e}_1 + y_2 \hat{e}_2 - 2 z_2 \hat{e}_3\right).$

$$
\begin{aligned}
\left[\vec{\nabla}_1^2, H'\right] f &= \left(\vec{\nabla}_1 \cdot \left[\vec{\nabla}_1, H'\right]\right) f + 2\left[\vec{\nabla}_1, H'\right] \cdot \vec{\nabla}_1 f \\
&\simeq \left(\vec{\nabla}_1 \cdot \frac{e^2}{R^3}\left(x_2 \hat{e}_1 + y_2 \hat{e}_2 - 2z_2 \hat{e}_3\right)\right) f \\
&+ 2\frac{e^2}{R^3}\left(x_2 \hat{e}_1 + y_2 \hat{e}_2 - 2z_2 \hat{e}_3\right) \cdot \vec{\nabla}_1 f \\
&= 2\frac{e^2}{R^3}\left(x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial y_1} - 2z_2 \frac{\partial}{\partial z_1}\right) f,
\end{aligned}
$$

gdyż R traktujemy jako stałą, a

$$
\vec{\nabla}_1 \cdot \left(x_2 \hat{e}_1 + y_2 \hat{e}_2 - 2z_2 \hat{e}_3\right) = \frac{\partial x_2}{\partial x_1} + \frac{\partial y_2}{\partial y_1} - 2\frac{\partial z_2}{\partial z_1} = 0.
$$

Oddziaływanie van der Waalsa

$$
\begin{aligned}
\left[\vec{\nabla}_1^2, H'\right] f &= \left(\vec{\nabla}_1 \cdot \left[\vec{\nabla}_1, H'\right]\right) f + 2\left[\vec{\nabla}_1, H'\right] \cdot \vec{\nabla}_1 f \\
&\simeq \left(\vec{\nabla}_1 \cdot \frac{e^2}{R^3}\left(x_2 \hat{e}_1 + y_2 \hat{e}_2 - 2z_2 \hat{e}_3\right)\right) f \\
&+ 2\frac{e^2}{R^3}\left(x_2 \hat{e}_1 + y_2 \hat{e}_2 - 2z_2 \hat{e}_3\right) \cdot \vec{\nabla}_1 f \\
&= 2\frac{e^2}{R^3}\left(x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial y_1} - 2z_2 \frac{\partial}{\partial z_1}\right) f,
\end{aligned}
$$

gdyż R traktujemy jako stałą, a

$$
\vec{\nabla}_1 \cdot \left(x_2 \hat{e}_1 + y_2 \hat{e}_2 - 2z_2 \hat{e}_3\right) = \frac{\partial x_2}{\partial x_1} + \frac{\partial y_2}{\partial y_1} - 2\frac{\partial z_2}{\partial z_1} = 0.
$$

W takim razie

$$\left[\vec{\nabla}_1^2, H'\right] \simeq 2\frac{e^2}{R^3}\left(x_2\frac{\partial}{\partial x_1} + y_2\frac{\partial}{\partial y_1} - 2z_2\frac{\partial}{\partial z_1}\right)$$

i ze względu na symetrię $(1 \leftrightarrow 2)$

$$\left[\vec{\nabla}_2^2, H'\right] \simeq 2\frac{e^2}{R^3}\left(x_1\frac{\partial}{\partial x_2} + y_1\frac{\partial}{\partial y_2} - 2z_1\frac{\partial}{\partial z_2}\right),$$

W takim razie

$$\left[\vec{\nabla}_1^2, H'\right] \simeq 2\frac{e^2}{R^3}\left(x_2\frac{\partial}{\partial x_1} + y_2\frac{\partial}{\partial y_1} - 2z_2\frac{\partial}{\partial z_1}\right)$$

i ze względu na symetrię $(1 \leftrightarrow 2)$

$$\left[\vec{\nabla}_2^2, H'\right] \simeq 2\frac{e^2}{R^3}\left(x_1\frac{\partial}{\partial x_2} + y_1\frac{\partial}{\partial y_2} - 2z_1\frac{\partial}{\partial z_2}\right),$$

a komutator $[H_0, H'] = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\left[\vec{\nabla}_1^2, H'\right] + \left[\vec{\nabla}_2^2, H'\right]\right)$ wynosi

$$\begin{aligned}\left[H_0, H'\right] \simeq\ & -\frac{\hbar^2 e^2}{mR^3}\left(x_2\frac{\partial}{\partial x_1} + y_2\frac{\partial}{\partial y_1} - 2z_2\frac{\partial}{\partial z_1}\right.\\ & \left. + x_1\frac{\partial}{\partial x_2} + y_1\frac{\partial}{\partial y_2} - 2z_1\frac{\partial}{\partial z_2}\right).\end{aligned}$$

W takim razie

$$\left[\vec{\nabla}_1^2, H'\right] \simeq 2\frac{e^2}{R^3}\left(x_2\frac{\partial}{\partial x_1} + y_2\frac{\partial}{\partial y_1} - 2z_2\frac{\partial}{\partial z_1}\right)$$

i ze względu na symetrię $(1 \leftrightarrow 2)$

$$\left[\vec{\nabla}_2^2, H'\right] \simeq 2\frac{e^2}{R^3}\left(x_1\frac{\partial}{\partial x_2} + y_1\frac{\partial}{\partial y_2} - 2z_1\frac{\partial}{\partial z_2}\right),$$

a komutator $[H_0, H'] = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\left[\vec{\nabla}_1^2, H'\right] + \left[\vec{\nabla}_2^2, H'\right]\right)$ wynosi

$$\begin{aligned}\left[H_0, H'\right] \quad &\simeq \quad -\frac{\hbar^2 e^2}{mR^3}\left(x_2\frac{\partial}{\partial x_1} + y_2\frac{\partial}{\partial y_1} - 2z_2\frac{\partial}{\partial z_1}\right. \\ &\qquad \left. + x_1\frac{\partial}{\partial x_2} + y_1\frac{\partial}{\partial y_2} - 2z_1\frac{\partial}{\partial z_2}\right).\end{aligned}$$

Teraz możemy obliczyć element macierzowy

$$\begin{aligned}\langle 0|H' H_0 H'|0\rangle &= \left\langle 0|H'^2 H_0|0\right\rangle + \langle 0|H' \left[H_0, H'\right]|0\rangle \\ &= E_0 \left\langle 0|H'^2|0\right\rangle + \langle 0|H' \left[H_0, H'\right]|0\rangle ,\end{aligned}$$

gdzie

$$\begin{aligned}\langle 0|H' \left[H_0, H'\right]|0\rangle &\simeq -\frac{\hbar^2 e^2}{mR^3}\langle 0|\, H' \left(x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial y_1} - 2z_2 \frac{\partial}{\partial z_1} \right. \\ &\quad \left. + x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} + y_1 \frac{\partial}{\partial y_2} - 2z_1 \frac{\partial}{\partial z_2} \right) |0\rangle ,\end{aligned}$$

$$H' \simeq \frac{e^2}{R^3}\left(x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2\right).$$

Teraz możemy obliczyć element macierzowy

$$\begin{aligned}\langle 0|H' H_0 H'|0\rangle &= \left\langle 0|H'^2 H_0|0\right\rangle + \langle 0|H' \left[H_0, H'\right] |0\rangle \\ &= E_0 \left\langle 0|H'^2|0\right\rangle + \langle 0|H' \left[H_0, H'\right] |0\rangle ,\end{aligned}$$

gdzie

$$\begin{aligned}\langle 0|H' \left[H_0, H'\right] |0\rangle &\simeq -\frac{\hbar^2 e^2}{mR^3} \langle 0|\; H' \left(x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial y_1} - 2z_2 \frac{\partial}{\partial z_1} \right. \\ &\qquad \left. + x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} + y_1 \frac{\partial}{\partial y_2} - 2z_1 \frac{\partial}{\partial z_2} \right) |0\rangle ,\end{aligned}$$

$$H' \simeq \frac{e^2}{R^3} \left(x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2\right).$$

Obliczmy

$$
\begin{aligned}
\langle 0|\, H' x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}\, |0\rangle &= \int \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2\; u^*_{100}(\vec{r}_1)\, u^*_{100}(\vec{r}_2) \\
H' x_2 \frac{\partial u_{100}(\vec{r}_1)}{\partial x_1}\; u_{100}(\vec{r}_2) &\simeq \frac{e^2}{R^3} \int \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2\; u^*_{100}(\vec{r}_1)\, u^*_{100}(\vec{r}_2) \\
(x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2 z_1 z_2) x_2 &\left(-\frac{x_1}{a_0 r_1}\right) u_{100}(\vec{r}_1)\, u_{100}(\vec{r}_2)\,,
\end{aligned}
$$

gdyż

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial u_{100}(\vec{r}_1)}{\partial x_1} &= \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\partial e^{-\frac{r_1}{a_0}}}{\partial x_1} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r_1}{a_0}} \left(-\frac{1}{a_0}\right) \frac{\partial r_1}{\partial x_1} \\
&= \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(-\frac{x_1}{a_0 r_1}\right) e^{-\frac{r_1}{a_0}} = -\frac{x_1}{a_0 r_1} u_{100}(\vec{r}_1)\,.
\end{aligned}
$$

Obliczmy

$$\begin{aligned}
\langle 0|\, H' x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}\, |0\rangle &= \int \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2\; u_{100}^*(\vec{r}_1)\, u_{100}^*(\vec{r}_2) \\
H' x_2 \frac{\partial u_{100}(\vec{r}_1)}{\partial x_1}\, u_{100}(\vec{r}_2) &\simeq \frac{e^2}{R^3} \int \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2\; u_{100}^*(\vec{r}_1)\, u_{100}^*(\vec{r}_2) \\
& (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2 z_1 z_2) x_2 \left(-\frac{x_1}{a_0 r_1}\right) u_{100}(\vec{r}_1)\, u_{100}(\vec{r}_2)\,,
\end{aligned}$$

gdyż

$$\begin{aligned}
\frac{\partial u_{100}(\vec{r}_1)}{\partial x_1} &= \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\partial e^{-\frac{r_1}{a_0}}}{\partial x_1} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r_1}{a_0}} \left(-\frac{1}{a_0}\right) \frac{\partial r_1}{\partial x_1} \\
&= \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(-\frac{x_1}{a_0 r_1}\right) e^{-\frac{r_1}{a_0}} = -\frac{x_1}{a_0 r_1} u_{100}(\vec{r}_1)\,.
\end{aligned}$$

Niezerowy wkład do całki wniesie tylko wyraz parzysty

$$\langle 0|\, H' x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}\, |0\rangle \simeq -\frac{e^2}{R^3} \int \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2\, \frac{x_1^2 x_2^2}{a_0 r_1} \left|u_{100}\left(\vec{r}_1\right)\right|^2 \left|u_{100}\left(\vec{r}_2\right)\right|^2$$

$$=$$

Niezerowy wkład do całki wniesie tylko wyraz parzysty

$$\langle 0| \, H' x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} \, |0\rangle \simeq -\frac{e^2}{R^3} \int \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2 \, \frac{x_1^2 x_2^2}{a_0 r_1} \left| u_{100} \left(\vec{r}_1 \right) \right|^2 \left| u_{100} \left(\vec{r}_2 \right) \right|^2$$

$$= \quad -\frac{e^2}{a_0 R^3} \int \mathrm{d}^3 r_1 \, \frac{x_1^2}{r_1} \left| u_{100} \left(\vec{r}_1 \right) \right|^2 \int \mathrm{d}^3 r_2 \, x_2^2 \left| u_{100} \left(\vec{r}_2 \right) \right|^2$$

Niezerowy wkład do całki wniesie tylko wyraz parzysty

$$\langle 0|\, H' x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}\, |0\rangle \simeq -\frac{e^2}{R^3} \int \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2 \, \frac{x_1^2 x_2^2}{a_0 r_1} \left| u_{100}\left(\vec{r}_1\right)\right|^2 \left| u_{100}\left(\vec{r}_2\right)\right|^2$$

$$= \quad -\frac{e^2}{a_0 R^3} \int \mathrm{d}^3 r_1 \, \frac{x_1^2}{r_1} \left| u_{100}\left(\vec{r}_1\right)\right|^2 \int \mathrm{d}^3 r_2 \, x_2^2 \left| u_{100}\left(\vec{r}_2\right)\right|^2$$

$$=$$

Oddziaływanie van der Waalsa

Niezerowy wkład do całki wniesie tylko wyraz parzysty

$$\langle 0|\, H' x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}\, |0\rangle \simeq -\frac{e^2}{R^3} \int \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2 \, \frac{x_1^2 x_2^2}{a_0 r_1} \left| u_{100}\left(\vec{r}_1\right)\right|^2 \left| u_{100}\left(\vec{r}_2\right)\right|^2$$

$$= -\frac{e^2}{a_0 R^3} \int \mathrm{d}^3 r_1 \, \frac{x_1^2}{r_1} \left| u_{100}\left(\vec{r}_1\right)\right|^2 \int \mathrm{d}^3 r_2 \, x_2^2 \left| u_{100}\left(\vec{r}_2\right)\right|^2$$

$$= -\frac{e^2}{a_0 R^3} \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^2 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \int \mathrm{d}r_1 \, r_1^2 \frac{r_1^2}{r_1} e^{-\frac{2r_1}{a_0}} \int \mathrm{d}r_2 \, r_2^2 r_2^2 \, e^{-\frac{2r_2}{a_0}}$$

Niezerowy wkład do całki wniesie tylko wyraz parzysty

$$\langle 0| \, H' x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} \, |0\rangle \simeq -\frac{e^2}{R^3} \int \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2 \, \frac{x_1^2 x_2^2}{a_0 r_1} \left| u_{100}\left(\vec{r}_1\right)\right|^2 \left| u_{100}\left(\vec{r}_2\right)\right|^2$$

$$= \quad -\frac{e^2}{a_0 R^3} \int \mathrm{d}^3 r_1 \, \frac{x_1^2}{r_1} \left| u_{100}\left(\vec{r}_1\right)\right|^2 \int \mathrm{d}^3 r_2 \, x_2^2 \left| u_{100}\left(\vec{r}_2\right)\right|^2$$

$$= \quad -\frac{e^2}{a_0 R^3} \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^2 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \int \mathrm{d} r_1 \, r_1^2 \frac{r_1^2}{r_1} \, e^{-\frac{2r_1}{a_0}} \int \mathrm{d} r_2 \, r_2^2 r_2^2 \, e^{-\frac{2r_2}{a_0}}$$

$$=$$

Niezerowy wkład do całki wniesie tylko wyraz parzysty

$$\langle 0|\, H' x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}\, |0\rangle \simeq -\frac{e^2}{R^3}\int \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2\, \frac{x_1^2 x_2^2}{a_0 r_1}\, |u_{100}(\vec{r}_1)|^2\, |u_{100}(\vec{r}_2)|^2$$

$$= -\frac{e^2}{a_0 R^3}\int \mathrm{d}^3 r_1\, \frac{x_1^2}{r_1}\, |u_{100}(\vec{r}_1)|^2 \int \mathrm{d}^3 r_2\, x_2^2\, |u_{100}(\vec{r}_2)|^2$$

$$= -\frac{e^2}{a_0 R^3}\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^2 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \int \mathrm{d}r_1\, r_1^2 \frac{r_1^2}{r_1}\, e^{-\frac{2r_1}{a_0}} \int \mathrm{d}r_2\, r_2^2 r_2^2\, e^{-\frac{2r_2}{a_0}}$$

$$= -\frac{e^2}{a_0 R^3}\left(\frac{4}{3a_0^3}\right)^2 \underbrace{\int \mathrm{d}r_1\, r_1^3\, e^{-\frac{2r_1}{a_0}}}_{6\left(\frac{a_0}{2}\right)^4} \underbrace{\int \mathrm{d}r_2\, r_2^4\, e^{-\frac{2r_2}{a_0}}}_{24\left(\frac{a_0}{2}\right)^5}$$

Niezerowy wkład do całki wniesie tylko wyraz parzysty

$$\langle 0|\, H' x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}\, |0\rangle \simeq -\frac{e^2}{R^3} \int \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2\, \frac{x_1^2 x_2^2}{a_0 r_1} \left|u_{100}\left(\vec{r}_1\right)\right|^2 \left|u_{100}\left(\vec{r}_2\right)\right|^2$$

$$= -\frac{e^2}{a_0 R^3} \int \mathrm{d}^3 r_1\, \frac{x_1^2}{r_1} \left|u_{100}\left(\vec{r}_1\right)\right|^2 \int \mathrm{d}^3 r_2\, x_2^2 \left|u_{100}\left(\vec{r}_2\right)\right|^2$$

$$= -\frac{e^2}{a_0 R^3} \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^2 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \int \mathrm{d}r_1\, r_1^2 \frac{r_1^2}{r_1}\, e^{-\frac{2r_1}{a_0}} \int \mathrm{d}r_2\, r_2^2 r_2^2\, e^{-\frac{2r_2}{a_0}}$$

$$= -\frac{e^2}{a_0 R^3} \left(\frac{4}{3a_0^3}\right)^2 \underbrace{\int \mathrm{d}r_1\, r_1^3\, e^{-\frac{2r_1}{a_0}}}_{6\left(\frac{a_0}{2}\right)^4} \underbrace{\int \mathrm{d}r_2\, r_2^4\, e^{-\frac{2r_2}{a_0}}}_{24\left(\frac{a_0}{2}\right)^5}$$

$$=$$

Niezerowy wkład do całki wniesie tylko wyraz parzysty

$$\langle 0|\, H' x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}\, |0\rangle \simeq -\frac{e^2}{R^3} \int \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2\, \frac{x_1^2 x_2^2}{a_0 r_1} \left|u_{100}\left(\vec{r}_1\right)\right|^2 \left|u_{100}\left(\vec{r}_2\right)\right|^2$$

$$= \quad -\frac{e^2}{a_0 R^3} \int \mathrm{d}^3 r_1\, \frac{x_1^2}{r_1} \left|u_{100}\left(\vec{r}_1\right)\right|^2 \int \mathrm{d}^3 r_2\, x_2^2 \left|u_{100}\left(\vec{r}_2\right)\right|^2$$

$$= \quad -\frac{e^2}{a_0 R^3} \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^2 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \int \mathrm{d}r_1\, r_1^2 \frac{r_1^2}{r_1}\, e^{-\frac{2r_1}{a_0}} \int \mathrm{d}r_2\, r_2^2 r_2^2\, e^{-\frac{2r_2}{a_0}}$$

$$= \quad -\frac{e^2}{a_0 R^3} \left(\frac{4}{3a_0^3}\right)^2 \underbrace{\int \mathrm{d}r_1\, r_1^3\, e^{-\frac{2r_1}{a_0}}}_{6\left(\frac{a_0}{2}\right)^4} \underbrace{\int \mathrm{d}r_2\, r_2^4\, e^{-\frac{2r_2}{a_0}}}_{24\left(\frac{a_0}{2}\right)^5}$$

$$= \quad -\frac{e^2}{a_0 R^3} \frac{4^2}{a_0^6} \frac{2 \cdot 8 a_0^9}{2^9}$$

Niezerowy wkład do całki wniesie tylko wyraz parzysty

$$\langle 0|\, H' x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}\, |0\rangle \simeq -\frac{e^2}{R^3}\int \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2\, \frac{x_1^2 x_2^2}{a_0 r_1}\, |u_{100}(\vec{r}_1)|^2\, |u_{100}(\vec{r}_2)|^2$$

$$= -\frac{e^2}{a_0 R^3}\int \mathrm{d}^3 r_1\, \frac{x_1^2}{r_1}\, |u_{100}(\vec{r}_1)|^2 \int \mathrm{d}^3 r_2\, x_2^2\, |u_{100}(\vec{r}_2)|^2$$

$$= -\frac{e^2}{a_0 R^3}\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^2 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \int \mathrm{d}r_1\, r_1^2 \frac{r_1^2}{r_1}\, e^{-\frac{2r_1}{a_0}} \int \mathrm{d}r_2\, r_2^2 r_2^2\, e^{-\frac{2r_2}{a_0}}$$

$$= -\frac{e^2}{a_0 R^3}\left(\frac{4}{3a_0^3}\right)^2 \underbrace{\int \mathrm{d}r_1\, r_1^3\, e^{-\frac{2r_1}{a_0}}}_{6\left(\frac{a_0}{2}\right)^4} \underbrace{\int \mathrm{d}r_2\, r_2^4\, e^{-\frac{2r_2}{a_0}}}_{24\left(\frac{a_0}{2}\right)^5}$$

$$= -\frac{e^2}{a_0 R^3}\, \frac{4^2}{a_0^6}\, \frac{2\cdot 8 a_0^9}{2^9} = -\frac{e^2 a_0^2}{2R^3}.$$

Niezerowy wkład do całki wniesie tylko wyraz parzysty

$$\langle 0|\, H' x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}\, |0\rangle \simeq -\frac{e^2}{R^3} \int \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2 \, \frac{x_1^2 x_2^2}{a_0 r_1} \left| u_{100}\left(\vec{r}_1\right)\right|^2 \left| u_{100}\left(\vec{r}_2\right)\right|^2$$

$$= \quad -\frac{e^2}{a_0 R^3} \int \mathrm{d}^3 r_1 \, \frac{x_1^2}{r_1} \left| u_{100}\left(\vec{r}_1\right)\right|^2 \int \mathrm{d}^3 r_2 \, x_2^2 \left| u_{100}\left(\vec{r}_2\right)\right|^2$$

$$= \quad -\frac{e^2}{a_0 R^3} \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^2 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \int \mathrm{d}r_1 \, r_1^2 \frac{r_1^2}{r_1} \, e^{-\frac{2r_1}{a_0}} \int \mathrm{d}r_2 \, r_2^2 r_2^2 \, e^{-\frac{2r_2}{a_0}}$$

$$= \quad -\frac{e^2}{a_0 R^3} \left(\frac{4}{3a_0^3}\right)^2 \underbrace{\int \mathrm{d}r_1 \, r_1^3 \, e^{-\frac{2r_1}{a_0}}}_{6\left(\frac{a_0}{2}\right)^4} \underbrace{\int \mathrm{d}r_2 \, r_2^4 \, e^{-\frac{2r_2}{a_0}}}_{24\left(\frac{a_0}{2}\right)^5}$$

$$= \quad -\frac{e^2}{a_0 R^3} \, \frac{4^2}{a_0^6} \, \frac{2 \cdot 8 a_0^9}{2^9} = -\frac{e^2 a_0^2}{2R^3}.$$

Wykorzystując symetrię zagadnienia i postać H':

$$H' \simeq \frac{e^2}{R^3}\left(x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2 z_1 z_2\right)$$

możemy napisać wynik dla

$$\begin{aligned} & \langle 0 | \, H' \left(x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial y_1} - 2 z_2 \frac{\partial}{\partial z_1} + x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} + y_1 \frac{\partial}{\partial y_2} - 2 z_1 \frac{\partial}{\partial z_2} \right) | 0 \rangle \\ = \; & -\frac{e^2 a_0^2}{2R^3}\left(1+1+4+1+1+4\right) = -\frac{6 e^2 a_0^2}{R^3} \end{aligned}$$

Wykorzystując symetrię zagadnienia i postać H':

$$H' \simeq \frac{e^2}{R^3}\left(x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2 z_1 z_2\right)$$

możemy napisać wynik dla

$$\langle 0|\, H' \left(x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial y_1} - 2 z_2 \frac{\partial}{\partial z_1} + x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} + y_1 \frac{\partial}{\partial y_2} - 2 z_1 \frac{\partial}{\partial z_2} \right) |0\rangle$$
$$= \; -\frac{e^2 a_0^2}{2R^3}\left(1+1+4+1+1+4\right) = -\frac{6 e^2 a_0^2}{R^3}$$

$$\text{i} \quad \langle 0|H' H_0 H'|0\rangle = E_0 \left\langle 0|H'^2|0\right\rangle + \langle 0|H' \left[H_0, H'\right]|0\rangle$$
$$= \; -\frac{e^2}{a_0}\,\frac{6 e^4 a_0^4}{R^6} - \frac{\hbar^2 e^2}{m R^3}\left(-\frac{6 e^2 a_0^2}{R^3}\right) = -\frac{6 e^6 a_0^2}{R^6}\left(a_0 - \frac{\hbar^2}{m e^2}\right) = 0,$$

Wykorzystując symetrię zagadnienia i postać H':

$$H' \simeq \frac{e^2}{R^3}\left(x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2 z_1 z_2\right)$$

możemy napisać wynik dla

$$\langle 0|\, H' \left(x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial y_1} - 2 z_2 \frac{\partial}{\partial z_1} + x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} + y_1 \frac{\partial}{\partial y_2} - 2 z_1 \frac{\partial}{\partial z_2} \right) |0\rangle$$

$$= \quad -\frac{e^2 a_0^2}{2R^3}\left(1+1+4+1+1+4\right) = -\frac{6 e^2 a_0^2}{R^3}$$

$$\text{i} \quad \langle 0|H' H_0 H'|0\rangle = E_0 \left\langle 0|H'^2|0\right\rangle + \langle 0|H' \left[H_0, H'\right]|0\rangle$$

$$= \quad -\frac{e^2}{a_0}\, \frac{6 e^4 a_0^4}{R^6} \; - \; \frac{\hbar^2 e^2}{m R^3}\left(-\frac{6 e^2 a_0^2}{R^3}\right) = -\frac{6 e^6 a_0^2}{R^6}\left(a_0 - \frac{\hbar^2}{m e^2}\right) = 0,$$

gdzie wykorzystaliśmy związek

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \simeq \frac{\hbar^2}{me^2},$$

słuszny przy zaniedbaniu ruchu jąder.
Wróćmy do wzoru

$$E_0 + W(R) \leqslant \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle},$$

gdzie wykorzystaliśmy związek

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \simeq \frac{\hbar^2}{m e^2},$$

słuszny przy zaniedbaniu ruchu jąder.
Wróćmy do wzoru

$$E_0 + W(R) \leqslant \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle},$$

$$\text{gdzie} \quad \langle\psi|H|\psi\rangle = E_0 + 2A\left\langle 0|H'^2|0\right\rangle + A^2 \underbrace{\langle 0|H' H_0 H'|0\rangle}_{0}$$

$$\simeq -\frac{e^2}{a_0} + 2A\frac{6e^4 a_0^4}{R^6}.$$

gdzie wykorzystaliśmy związek

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \simeq \frac{\hbar^2}{m e^2},$$

słuszny przy zaniedbaniu ruchu jąder.
Wróćmy do wzoru

$$E_0 + W(R) \leqslant \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle},$$

$$\begin{aligned} \text{gdzie} \quad \langle\psi|H|\psi\rangle &= E_0 + 2A\left\langle 0|H'^2|0\right\rangle + A^2 \underbrace{\langle 0|H' H_0 H'|0\rangle}_{0} \\ &\simeq -\frac{e^2}{a_0} + 2A\frac{6e^4 a_0^4}{R^6}. \end{aligned}$$

Rozwińmy

$$\frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{1}{1 + A^2\,\langle 0|H'^2|0\rangle} \simeq 1 - A^2\left\langle 0|H'^2|0\right\rangle \simeq 1 - A^2\frac{6e^4 a_0^4}{R^6}.$$

i wstawmy do naszej nierówności

$$-\frac{e^2}{a_0} + W(R) \leqslant \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

Oddziaływanie van der Waalsa

Rozwińmy

$$\frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{1}{1 + A^2 \langle 0|H'^2|0\rangle} \simeq 1 - A^2 \left\langle 0|H'^2|0\right\rangle \simeq 1 - A^2 \frac{6e^4 a_0^4}{R^6}.$$

i wstawmy do naszej nierówności

$$-\frac{e^2}{a_0} + W(R) \leqslant \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \simeq \left(-\frac{e^2}{a_0} + 2A\frac{6e^4 a_0^4}{R^6}\right)\left(1 - A^2\frac{6e^4 a_0^4}{R^6}\right)$$

Rozwińmy

$$\begin{aligned}\frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle} &= \frac{1}{1 + A^2 \langle 0|H'^2|0\rangle} \\ &\simeq 1 - A^2 \left\langle 0|H'^2|0\right\rangle \simeq 1 - A^2 \frac{6e^4 a_0^4}{R^6}.\end{aligned}$$

i wstawmy do naszej nierówności

$$-\frac{e^2}{a_0} + W(R) \leqslant \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \simeq \left(-\frac{e^2}{a_0} + 2A\frac{6e^4 a_0^4}{R^6}\right)\left(1 - A^2\frac{6e^4 a_0^4}{R^6}\right)$$

$$\simeq$$

Rozwińmy

$$\begin{aligned}\frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle} &= \frac{1}{1+A^2\langle 0|H'^2|0\rangle}\\ &\simeq 1-A^2\left\langle 0|H'^2|0\right\rangle \simeq 1-A^2\frac{6e^4a_0^4}{R^6}.\end{aligned}$$

i wstawmy do naszej nierówności

$$\begin{aligned}-\frac{e^2}{a_0}+W(R) &\leqslant \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \simeq \left(-\frac{e^2}{a_0}+2A\frac{6e^4a_0^4}{R^6}\right)\left(1-A^2\frac{6e^4a_0^4}{R^6}\right)\\ &\simeq -\frac{e^2}{a_0}+\left(2A+\frac{e^2}{a_0}A^2\right)\frac{6e^4a_0^4}{R^6},\end{aligned}$$

Rozwińmy

$$\begin{aligned}\frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle} &= \frac{1}{1 + A^2 \langle 0|H'^2|0\rangle} \\ &\simeq 1 - A^2 \left\langle 0|H'^2|0\right\rangle \simeq 1 - A^2 \frac{6e^4 a_0^4}{R^6}.\end{aligned}$$

i wstawmy do naszej nierówności

$$\begin{aligned}-\frac{e^2}{a_0} + W(R) &\leqslant \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \simeq \left(-\frac{e^2}{a_0} + 2A\frac{6e^4 a_0^4}{R^6}\right)\left(1 - A^2 \frac{6e^4 a_0^4}{R^6}\right) \\ &\simeq -\frac{e^2}{a_0} + \left(2A + \frac{e^2}{a_0}A^2\right)\frac{6e^4 a_0^4}{R^6},\end{aligned}$$

gdzie pominęliśmy wyrazy $\sim \frac{1}{R^{12}}$.

Oddziaływanie van der Waalsa

Rozwińmy

$$\begin{aligned}\frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle} &= \frac{1}{1 + A^2 \langle 0|H'^2|0\rangle} \\ &\simeq 1 - A^2 \left\langle 0|H'^2|0\right\rangle \simeq 1 - A^2 \frac{6e^4 a_0^4}{R^6}.\end{aligned}$$

i wstawmy do naszej nierówności

$$\begin{aligned}-\frac{e^2}{a_0} + W(R) &\leqslant \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \simeq \left(-\frac{e^2}{a_0} + 2A\frac{6e^4 a_0^4}{R^6}\right)\left(1 - A^2\frac{6e^4 a_0^4}{R^6}\right) \\ &\simeq -\frac{e^2}{a_0} + \left(2A + \frac{e^2}{a_0}A^2\right)\frac{6e^4 a_0^4}{R^6},\end{aligned}$$

gdzie pominęliśmy wyrazy $\sim \frac{1}{R^{12}}$.

Oddziaływanie van der Waalsa

W ten sposób otrzymaliśmy górne ograniczenie na $W(R)$:

$$W(R) \leqslant \left(2A + \frac{e^2}{a_0}A^2\right)\frac{6e^4a_0^4}{R^6}.$$

Prawa strona nierówności osiąga minimum dla

$$2 + 2A\frac{e^2}{a_0} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad A = -\frac{a_0}{e^2}.$$

(Zauważmy, że druga pochodna jest dodatnia.)

W ten sposób otrzymaliśmy górne ograniczenie na $W(R)$:

$$W(R) \leqslant \left(2A + \frac{e^2}{a_0}A^2\right)\frac{6e^4a_0^4}{R^6}.$$

Prawa strona nierówności osiąga minimum dla

$$2 + 2A\frac{e^2}{a_0} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad A = -\frac{a_0}{e^2}.$$

(Zauważmy, że druga pochodna jest dodatnia.) Minimalna wartość wyrażenia w nawiasie po prawej stronie wynosi

$$\left(2A + \frac{e^2}{a_0}A^2\right)\Big|_{A=-\frac{a_0}{e^2}} = \left(-\frac{2a_0}{e^2} + \frac{a_0}{e^2}\right) = -\frac{a_0}{e^2}$$

W ten sposób otrzymaliśmy górne ograniczenie na $W(R)$:

$$W(R) \leqslant \left(2A + \frac{e^2}{a_0}A^2\right)\frac{6e^4a_0^4}{R^6}.$$

Prawa strona nierówności osiąga minimum dla

$$2 + 2A\frac{e^2}{a_0} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad A = -\frac{a_0}{e^2}.$$

(Zauważmy, że druga pochodna jest dodatnia.) Minimalna wartość wyrażenia w nawiasie po prawej stronie wynosi

$$\left.\left(2A + \frac{e^2}{a_0}A^2\right)\right|_{A=-\frac{a_0}{e^2}} = \left(-\frac{2a_0}{e^2} + \frac{a_0}{e^2}\right) = -\frac{a_0}{e^2}$$

Oddziaływanie van der Waalsa

i górne ograniczenie na $W(R)$ wynosi

$$W(R) \leqslant -\frac{a_0}{e^2}\,\frac{6e^4a_0^4}{R^6} = -\frac{6e^2a_0^5}{R^6}.$$

Łącząc je z otrzymanym uprzednio ograniczeniem dolnym otrzymujemy

$$-\frac{8e^2a_0^5}{R^6} \leqslant W(R) \leqslant -\frac{6e^2a_0^5}{R^6}.$$

i górne ograniczenie na $W(R)$ wynosi

$$W(R) \leqslant -\frac{a_0}{e^2}\frac{6e^4a_0^4}{R^6} = -\frac{6e^2a_0^5}{R^6}.$$

Łącząc je z otrzymanym uprzednio ograniczeniem dolnym otrzymujemy

$$-\frac{8e^2a_0^5}{R^6} \leqslant W(R) \leqslant -\frac{6e^2a_0^5}{R^6}.$$

Dokładniejsze obliczenia przy użyciu metody wariacyjnej dają

$$W(R) \leqslant -\frac{6.5e^2a_0^5}{R^6}.$$

i górne ograniczenie na $W(R)$ wynosi

$$W(R) \leqslant -\frac{a_0}{e^2}\,\frac{6e^4a_0^4}{R^6} = -\frac{6e^2a_0^5}{R^6}.$$

Łącząc je z otrzymanym uprzednio ograniczeniem dolnym otrzymujemy

$$-\frac{8e^2a_0^5}{R^6} \leqslant W(R) \leqslant -\frac{6e^2a_0^5}{R^6}.$$

Dokładniejsze obliczenia przy użyciu metody wariacyjnej dają

$$W(R) \leqslant -\frac{6.5e^2a_0^5}{R^6}.$$

Metodę wariacyjną można zastosować również do oszacowania z góry wyższych poziomów energii.
Funkcja próbna musi być wtedy ortogonalna do funkcji własnych wszystkich niższych stanów.

Metodę wariacyjną można zastosować również do oszacowania z góry wyższych poziomów energii.
Funkcja próbna musi być wtedy ortogonalna do funkcji własnych wszystkich niższych stanów.
Załóżmy, że chcemy oszacować energię E_n n-tego poziomu wzbudzonego układu, przy czym

$$E_0 \leqslant E_1 \leqslant E_2 \leqslant \ldots \leqslant E_n,$$

Metoda wariacyjna

Metodę wariacyjną można zastosować również do oszacowania z góry wyższych poziomów energii.
Funkcja próbna musi być wtedy ortogonalna do funkcji własnych wszystkich niższych stanów.
Załóżmy, że chcemy oszacować energię E_n n-tego poziomu wzbudzonego układu, przy czym

$$E_0 \leqslant E_1 \leqslant E_2 \leqslant \ldots \leqslant E_n,$$

a odpowiednie stany własne hamiltonianu H

$$|E_0\rangle\,, |E_1\rangle\,, |E_2\rangle\,, \ldots, |E_{n-1}\rangle$$

są ortogonalne do stanu próbnego $|\psi\rangle$,

Metodę wariacyjną można zastosować również do oszacowania z góry wyższych poziomów energii.
Funkcja próbna musi być wtedy ortogonalna do funkcji własnych wszystkich niższych stanów.
Załóżmy, że chcemy oszacować energię E_n n-tego poziomu wzbudzonego układu, przy czym

$$E_0 \leqslant E_1 \leqslant E_2 \leqslant \ldots \leqslant E_n,$$

a odpowiednie stany własne hamiltonianu H

$$|E_0\rangle\,, |E_1\rangle\,, |E_2\rangle\,, \ldots, |E_{n-1}\rangle$$

są ortogonalne do stanu próbnego $|\psi\rangle$,

tzn.

$$\langle E_i|\psi\rangle = 0, \qquad \text{dla} \quad i = 0, 1, 2, \ldots, n-1.$$

Tak jak poprzednio, stan ten możemy rozłożyć na stany własne energii

$$|\psi\rangle = \sum_i c_{E_i} |E_i\rangle .$$

tzn.

$$\langle E_i|\psi\rangle = 0, \qquad \text{dla} \quad i = 0, 1, 2, \ldots, n-1.$$

Tak jak poprzednio, stan ten możemy rozłożyć na stany własne energii

$$|\psi\rangle = \sum_i c_{E_i} |E_i\rangle .$$

Mnożąc to równanie skalarnie przez $\langle E_j|$ dla $j = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ otrzymamy

$$\langle E_j|\psi\rangle =$$

tzn.

$$\langle E_i|\psi\rangle = 0, \qquad \text{dla} \quad i = 0, 1, 2, \ldots, n-1.$$

Tak jak poprzednio, stan ten możemy rozłożyć na stany własne energii

$$|\psi\rangle = \sum_i c_{E_i} \, |E_i\rangle \, .$$

Mnożąc to równanie skalarnie przez $\langle E_j|$ dla $j = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ otrzymamy

$$\langle E_j|\psi\rangle = \sum_i c_{E_i} \, \langle E_j|E_i\rangle =$$

tzn.

$$\langle E_i|\psi\rangle = 0, \qquad \text{dla} \quad i = 0, 1, 2, \ldots, n-1.$$

Tak jak poprzednio, stan ten możemy rozłożyć na stany własne energii

$$|\psi\rangle = \sum_i c_{E_i} |E_i\rangle .$$

Mnożąc to równanie skalarnie przez $\langle E_j|$ dla $j = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ otrzymamy

$$\langle E_j|\psi\rangle = \sum_i c_{E_i} \langle E_j|E_i\rangle = \sum_i c_{E_i}\delta_{ji} =$$

tzn.

$$\langle E_i|\psi\rangle = 0, \qquad \text{dla} \quad i = 0, 1, 2, \ldots, n-1.$$

Tak jak poprzednio, stan ten możemy rozłożyć na stany własne energii

$$|\psi\rangle = \sum_i c_{E_i} |E_i\rangle .$$

Mnożąc to równanie skalarnie przez $\langle E_j|$ dla $j = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ otrzymamy

$$\langle E_j|\psi\rangle = \sum_i c_{E_i} \langle E_j|E_i\rangle = \sum_i c_{E_i}\delta_{ji} = c_{E_j} =$$

tzn.

$$\langle E_i|\psi\rangle = 0, \qquad \text{dla} \quad i = 0, 1, 2, \ldots, n-1.$$

Tak jak poprzednio, stan ten możemy rozłożyć na stany własne energii

$$|\psi\rangle = \sum_i c_{E_i} |E_i\rangle .$$

Mnożąc to równanie skalarnie przez $\langle E_j|$ dla $j = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ otrzymamy

$$\langle E_j|\psi\rangle = \sum_i c_{E_i} \langle E_j|E_i\rangle = \sum_i c_{E_i}\delta_{ji} = c_{E_j} = 0,$$

tzn.

$$\langle E_i|\psi\rangle = 0, \qquad \text{dla} \quad i = 0, 1, 2, \ldots, n-1.$$

Tak jak poprzednio, stan ten możemy rozłożyć na stany własne energii

$$|\psi\rangle = \sum_i c_{E_i} |E_i\rangle .$$

Mnożąc to równanie skalarnie przez $\langle E_j|$ dla $j = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ otrzymamy

$$\langle E_j|\psi\rangle = \sum_i c_{E_i} \langle E_j|E_i\rangle = \sum_i c_{E_i}\delta_{ji} = c_{E_j} = 0,$$

a zatem wszystkie współczynniki z $j = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ znikają.

tzn.

$$\langle E_i|\psi\rangle = 0, \qquad \text{dla} \quad i = 0, 1, 2, \ldots, n-1.$$

Tak jak poprzednio, stan ten możemy rozłożyć na stany własne energii

$$|\psi\rangle = \sum_i c_{E_i} \, |E_i\rangle \, .$$

Mnożąc to równanie skalarnie przez $\langle E_j|$ dla $j = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ otrzymamy

$$\langle E_j|\psi\rangle = \sum_i c_{E_i} \, \langle E_j|E_i\rangle = \sum_i c_{E_i}\delta_{ji} = c_{E_j} = 0,$$

a zatem wszystkie współczynniki z $j = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ znikają.

Wartość oczekiwana operatora H w stanie $|\psi\rangle$ dana jest wzorem

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_i \left\langle E_i\right| c^*_{E_i} H \sum_j c_{E_j} \left|E_j\right\rangle =$$

Metoda wariacyjna

Wartość oczekiwana operatora H w stanie $|\psi\rangle$ dana jest wzorem

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_i \Big\langle E_i | c^*_{E_i} \, H \sum_j c_{E_j} \, |E_j\rangle = \sum_i \sum_j c^*_{E_i} c_{E_j} \langle E_i|H|E_j\rangle$$

Metoda wariacyjna

Wartość oczekiwana operatora H w stanie $|\psi\rangle$ dana jest wzorem

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_i \Big\langle E_i|c^*_{E_i} \; H \sum_j c_{E_j} \; |E_j\rangle = \sum_i \sum_j c^*_{E_i} c_{E_j} \langle E_i|H|E_j\rangle$$

$$=$$

Wartość oczekiwana operatora H w stanie $|\psi\rangle$ dana jest wzorem

$$\begin{aligned}\langle\psi|H|\psi\rangle &= \sum_i \left\langle E_i|c^*_{E_i} H \sum_j c_{E_j} |E_j\right\rangle = \sum_i \sum_j c^*_{E_i} c_{E_j} \langle E_i|H|E_j\rangle \\ &= \sum_j \sum_i c^*_{E_i} c_{E_j} E_j \underbrace{\langle E_i|E_j\rangle}_{\delta_{ij}} =\end{aligned}$$

Metoda wariacyjna

Wartość oczekiwana operatora H w stanie $|\psi\rangle$ dana jest wzorem

$$\begin{aligned}\langle\psi|H|\psi\rangle &= \sum_i \left\langle E_i|c_{E_i}^* \; H \sum_j c_{E_j} \; |E_j\right\rangle = \sum_i \sum_j c_{E_i}^* c_{E_j} \langle E_i|H|E_j\rangle \\ &= \sum_j \sum_i c_{E_i}^* c_{E_j} E_j \underbrace{\langle E_i|E_j\rangle}_{\delta_{ij}} = \sum_i E_i \left|c_{E_i}\right|^2\end{aligned}$$

Wartość oczekiwana operatora H w stanie $|\psi\rangle$ dana jest wzorem

$$\begin{aligned}\langle\psi|H|\psi\rangle &= \sum_i \Big\langle E_i|c^*_{E_i}\; H \sum_j c_{E_j}\;|E_j\rangle = \sum_i \sum_j c^*_{E_i} c_{E_j}\,\langle E_i|H|E_j\rangle \\ &= \sum_j \sum_i c^*_{E_i} c_{E_j} E_j \underbrace{\langle E_i|E_j\rangle}_{\delta_{ij}} = \sum_i E_i\,|c_{E_i}|^2 = \sum_{i\geqslant n} E_i\,|c_{E_i}|^2\,,\end{aligned}$$

Wartość oczekiwana operatora H w stanie $|\psi\rangle$ dana jest wzorem

$$\begin{aligned}\langle\psi|H|\psi\rangle &= \sum_i \left\langle E_i|c^*_{E_i}\; H\sum_j c_{E_j}\;|E_j\right\rangle = \sum_i\sum_j c^*_{E_i}c_{E_j}\,\langle E_i|H|E_j\rangle \\ &= \sum_j\sum_i c^*_{E_i}c_{E_j}E_j\underbrace{\langle E_i|E_j\rangle}_{\delta_{ij}} = \sum_i E_i\,|c_{E_i}|^2 = \sum_{i\geqslant n} E_i\,|c_{E_i}|^2\,,\end{aligned}$$

gdzie uwzględniliśmy fakt, że wszystkie współczynniki c_{E_i} dla $i<n$ znikają.

Wartość oczekiwana operatora H w stanie $|\psi\rangle$ dana jest wzorem

$$\begin{aligned}\langle\psi|H|\psi\rangle &= \sum_i \left\langle E_i|c^*_{E_i}\, H \sum_j c_{E_j}\, |E_j\rangle = \sum_i \sum_j c^*_{E_i} c_{E_j}\, \langle E_i|H|E_j\rangle \right. \\ &= \sum_j \sum_i c^*_{E_i} c_{E_j} E_j \underbrace{\langle E_i|E_j\rangle}_{\delta_{ij}} = \sum_i E_i\, |c_{E_i}|^2 = \sum_{i\geqslant n} E_i\, |c_{E_i}|^2\,,\end{aligned}$$

gdzie uwzględniliśmy fakt, że wszystkie współczynniki c_{E_i} dla $i < n$ znikają. Jeżeli w sumie po prawej stronie wyrażenia na $\langle\psi|H|\psi\rangle$ zastąpimy E_i przez najmniejszą wartość energii, którą tym razem jest E_n, to otrzymamy

Metoda wariacyjna

Wartość oczekiwana operatora H w stanie $|\psi\rangle$ dana jest wzorem

$$\begin{aligned} \langle\psi|H|\psi\rangle &= \sum_i \left\langle E_i|c^*_{E_i}\, H \sum_j c_{E_j}\,|E_j\rangle = \sum_i \sum_j c^*_{E_i} c_{E_j} \langle E_i|H|E_j\rangle \right. \\ &= \sum_j \sum_i c^*_{E_i} c_{E_j} E_j \underbrace{\langle E_i|E_j\rangle}_{\delta_{ij}} = \sum_i E_i \left|c_{E_i}\right|^2 = \sum_{i \geqslant n} E_i \left|c_{E_i}\right|^2, \end{aligned}$$

gdzie uwzględniliśmy fakt, że wszystkie współczynniki c_{E_i} dla $i < n$ znikają. Jeżeli w sumie po prawej stronie wyrażenia na $\langle\psi|H|\psi\rangle$ zastąpimy E_i przez najmniejszą wartość energii, którą tym razem jest E_n, to otrzymamy

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_{i \geqslant n} E_i \left|c_{E_i}\right|^2$$

Metoda wariacyjna

Wartość oczekiwana operatora H w stanie $|\psi\rangle$ dana jest wzorem

$$\begin{aligned}\langle\psi|H|\psi\rangle &= \sum_i \left\langle E_i|c^*_{E_i}\ H\sum_j c_{E_j}\,|E_j\rangle = \sum_i\sum_j c^*_{E_i}c_{E_j}\,\langle E_i|H|E_j\rangle\right. \\ &= \sum_j\sum_i c^*_{E_i}c_{E_j}E_j\,\underbrace{\langle E_i|E_j\rangle}_{\delta_{ij}} = \sum_i E_i\,|c_{E_i}|^2 = \sum_{i\geqslant n} E_i\,|c_{E_i}|^2\,,\end{aligned}$$

gdzie uwzględniliśmy fakt, że wszystkie współczynniki c_{E_i} dla $i < n$ znikają. Jeżeli w sumie po prawej stronie wyrażenia na $\langle\psi|H|\psi\rangle$ zastąpimy E_i przez najmniejszą wartość energii, którą tym razem jest E_n, to otrzymamy

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_{i\geqslant n} E_i\,|c_{E_i}|^2 \geqslant \sum_{i\geqslant n} E_n\,|c_{E_i}|^2$$

Wartość oczekiwana operatora H w stanie $|\psi\rangle$ dana jest wzorem

$$\begin{aligned}\langle\psi|H|\psi\rangle &= \sum_i \Big\langle E_i|c^*_{E_i}\ H\sum_j c_{E_j}\,|E_j\rangle = \sum_i\sum_j c^*_{E_i}c_{E_j}\,\langle E_i|H|E_j\rangle \\ &= \sum_j\sum_i c^*_{E_i}c_{E_j}E_j\,\underbrace{\langle E_i|E_j\rangle}_{\delta_{ij}} = \sum_i E_i\,|c_{E_i}|^2 = \sum_{i\geqslant n} E_i\,|c_{E_i}|^2\,,\end{aligned}$$

gdzie uwzględniliśmy fakt, że wszystkie współczynniki c_{E_i} dla $i<n$ znikają. Jeżeli w sumie po prawej stronie wyrażenia na $\langle\psi|H|\psi\rangle$ zastąpimy E_i przez najmniejszą wartość energii, którą tym razem jest E_n, to otrzymamy

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_{i\geqslant n} E_i\,|c_{E_i}|^2 \geqslant \sum_{i\geqslant n} E_n\,|c_{E_i}|^2 = E_n\underbrace{\sum_{i\geqslant n}|c_{E_i}|^2}_{\langle\psi|\psi\rangle}$$

Wartość oczekiwana operatora H w stanie $|\psi\rangle$ dana jest wzorem

$$\begin{aligned}\langle\psi|H|\psi\rangle &= \sum_i \left\langle E_i|c^*_{E_i}\ H \sum_j c_{E_j}\ |E_j\rangle = \sum_i\sum_j c^*_{E_i} c_{E_j}\ \langle E_i|H|E_j\rangle\right. \\ &= \sum_j\sum_i c^*_{E_i} c_{E_j} E_j \underbrace{\langle E_i|E_j\rangle}_{\delta_{ij}} = \sum_i E_i\,|c_{E_i}|^2 = \sum_{i\geqslant n} E_i\,|c_{E_i}|^2\,,\end{aligned}$$

gdzie uwzględniliśmy fakt, że wszystkie współczynniki c_{E_i} dla $i < n$ znikają. Jeżeli w sumie po prawej stronie wyrażenia na $\langle\psi|H|\psi\rangle$ zastąpimy E_i przez najmniejszą wartość energii, którą tym razem jest E_n, to otrzymamy

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_{i\geqslant n} E_i\,|c_{E_i}|^2 \geqslant \sum_{i\geqslant n} E_n\,|c_{E_i}|^2 = E_n \underbrace{\sum_{i\geqslant n} |c_{E_i}|^2}_{\langle\psi|\psi\rangle} = E_n\,\langle\psi|\psi\rangle\,,$$

Metoda wariacyjna

Wartość oczekiwana operatora H w stanie $|\psi\rangle$ dana jest wzorem

$$\begin{aligned}
\langle\psi|H|\psi\rangle &= \sum_i \left\langle E_i | c^*_{E_i}\, H \sum_j c_{E_j}\, |E_j\rangle = \sum_i \sum_j c^*_{E_i} c_{E_j} \langle E_i|H|E_j\rangle \\
&= \sum_j \sum_i c^*_{E_i} c_{E_j} E_j \underbrace{\langle E_i|E_j\rangle}_{\delta_{ij}} = \sum_i E_i\, |c_{E_i}|^2 = \sum_{i \geqslant n} E_i\, |c_{E_i}|^2 ,
\end{aligned}$$

gdzie uwzględniliśmy fakt, że wszystkie współczynniki c_{E_i} dla $i < n$ znikają. Jeżeli w sumie po prawej stronie wyrażenia na $\langle\psi|H|\psi\rangle$ zastąpimy E_i przez najmniejszą wartość energii, którą tym razem jest E_n, to otrzymamy

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_{i \geqslant n} E_i\, |c_{E_i}|^2 \geqslant \sum_{i \geqslant n} E_n\, |c_{E_i}|^2 = E_n \underbrace{\sum_{i \geqslant n} |c_{E_i}|^2}_{\langle\psi|\psi\rangle} = E_n \langle\psi|\psi\rangle ,$$

Metoda wariacyjna

gdzie skorzystaliśmy z warunku normalizacyjnego dla stanu próbnego $|\psi\rangle$.

W takim razie otrzymaliśmy nierówność

$$E_n \leqslant \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle},$$

gdzie skorzystaliśmy z warunku normalizacyjnego dla stanu próbnego $|\psi\rangle$.
W takim razie otrzymaliśmy nierówność

$$E_n \leqslant \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle},$$

która jest spełniona jeśli stan próbny $|\psi\rangle$ jest ortogonalny do stanów własnych odpowiadających wszystkim niższym energiom

$$E_0 \leqslant E_1 \leqslant E_2 \leqslant \ldots \leqslant E_{n-1}.$$

gdzie skorzystaliśmy z warunku normalizacyjnego dla stanu próbnego $|\psi\rangle$.
W takim razie otrzymaliśmy nierówność

$$E_n \leqslant \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle},$$

która jest spełniona jeśli stan próbny $|\psi\rangle$ jest ortogonalny do stanów własnych odpowiadających wszystkim niższym energiom

$$E_0 \leqslant E_1 \leqslant E_2 \leqslant \ldots \leqslant E_{n-1}.$$