第八章 变分法

8.1 量子力学的变分原理

- 对于任意可归一化的态矢量 $|\psi\rangle$，能量期待值为

$$E[\psi] = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

它是一个关于 $|\psi\rangle$ 的泛函，满足如下不等式，

$$E[\psi] \geq E_0$$

其中 E_0 是基态能量。

$$\boxed{E[\psi] = \frac{\sum_n E_n |\langle n|\psi\rangle|^2}{\sum_n |\langle n|\psi\rangle|^2} \geq \frac{E_0 \sum_n |\langle n|\psi\rangle|^2}{\sum_n |\langle n|\psi\rangle|^2} = E_0}$$

- 任何态下能量的平均值都大于或者等于基态能量，而且只有 $|\psi\rangle = |0\rangle$ 时等号才成立。因此，对于任意的 $|\psi\rangle$ 我们计算的 $E[\psi]$ 是基态能量的上边界，我们可以通过不断改变 $|\psi\rangle$ 来得到或者尽可能的接近真正基态，这个过程就是数学上的变分法，因此，这也称为量子力学的变分原理。

8.1 量子力学的变分原理

Ritz方法

- 设 $\{|i\rangle\}$ 是我们所考虑的Hilbert空间的一组基，则 $|\psi\rangle$ 可以写为

$$|\psi\rangle = \sum_i \alpha_i |i\rangle$$

我们要做的是选择 $\{\alpha_i\}$ 使 $E[\psi]$ 取极值，即对于任意 α_i 有

$$\frac{\partial E[\psi]}{\partial \alpha_i} = 0$$

通过这些方程，我们可以确定$\{\alpha_i\}$，从而得到系统的基态。

- 我们也可以根据经验猜测 $\{\alpha_i\}$ （即 $|\psi\rangle$ ）对于基态可能具有的形式，使它们依赖于少数的待定参数 $\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_\mathrm{m}$，然后通过下面的条件使 $E[\psi]$ 取极小值来确定待定参数的数值，进而得到基态的近似解，

8.1 量子力学的变分原理

- **例题：**利用变分法求如下一维谐振子的基态，

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$$

- **解：**选择如下的变分波函数，

$$\langle x|\psi\rangle=Ae^{-bx^2}$$

这里，b 是变分参数，A 是归一化常数。因此，变分能量可以为 b 的函数，

$$E(b)=\frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}=\frac{\hbar^2 b}{2m}+\frac{m\omega^2}{8b}$$

利用 $\partial E(b)/\partial b=0$，我们可得

$$b=\frac{m\omega}{2\hbar}$$

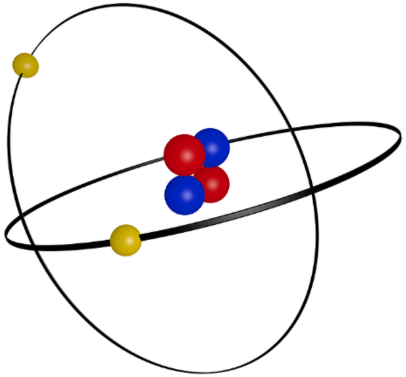
因此，近似基态能量为 $E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega$，近似基态波函数为

$$\langle x|0\rangle=\left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/4}e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$$

8.2 氦原子的基态能量

➢ 氦原子核内有两个质子和若干中子（对应不同的同位素）组成，核外有两个电子。我们这里只关心电子的状态，这属于三体问题，通常三体问题是没有严格解的，我们采用变分法来计算基态能量。由于原子核的质量远大于电子质量，我们可以认为原子核是不动的，因此，Hamiltonian可以写为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\right)$$



其中，$Z = 2$ 是核电荷数，m 是电子质量，$\mathbf{r}_1$ 和 $\mathbf{r}_2$ 是两个电子的位置。

➢ 如果忽略两个电子之间的相互作用，那么这个问题就简化为单粒子问题，就是前面介绍过的类氢原子。对于基态，两个电子都占据单粒子的基态，自旋部分一定是单重态，空间部分为

$$\phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a^3} e^{-Z(r_1+r_2)/a}$$

8.2 氦原子的基态能量

- 我们先来计算一下将 $\phi_0(\mathrm{r}_1, \mathrm{r}_2)$ 看作基态波函数的情况下基态能量是多少，

$$\langle \hat{H} \rangle = 2Z^2 E_1 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \phi_0^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2$$

其中 $\langle \hat{H} \rangle = \langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_0 \rangle$，$E_1$ 是氢原子基态能量。要计算上式中的第二项中的积分，我们可以利用下面的展开式，

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\gamma}} = \begin{cases} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}} P_l(\cos\gamma), & 0 \le r_1 \le r_2; \\ \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} P_l(\cos\gamma), & r_2 < r_1. \end{cases}$$

根据 Legendre 多项式的正交关系 $\int_{-1}^{1} P_m(x) P_n(x) dx = \frac{2}{2n+1} \delta_{mn}$

和 $P_0(x) = 1$，可以发现只有 $l = 0$ 的项积分有贡献，因此，

$$\int \frac{\phi_0^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 = \int \psi_{100}^2(\mathbf{r}_2) [\frac{1}{r_2} \int_0^{r_2} \psi_{100}^2(\mathbf{r}_1) d^3r_1 + \int_{r_2}^{\infty} \frac{\psi_{100}^2(\mathbf{r}_1)}{r_1} d^3r_1] d^3r_2 = \frac{5Z}{8a}$$

$$\langle \hat{H} \rangle = 2Z^2 E_1 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{5Z}{8a} = \frac{11}{2} E_1 \approx -74.8\mathrm{eV}$$

实验测量值为 −79 eV

8.2 氦原子的基态能量

➢ 由于另一个电子的存在，会对核电荷产生屏蔽效应，电子实际感受到的核电荷会比 Z = 2 小，我们假定屏蔽后的核电荷为 $Z-\eta$，并且以 η 为变分参数来计算基态能量。首先，为了方便，我们将Hamiltonian改写为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2+\nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{Z-\eta}{r_1}+\frac{Z-\eta}{r_2}+\frac{\eta}{r_1}+\frac{\eta}{r_2}-\frac{1}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}\right)$$

变分波函数写为 $\phi_0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \dfrac{(Z-\eta)^3}{\pi a^3}e^{-(Z-\eta)(r_1+r_2)/a}$

于是，我们有 $\langle\hat{H}\rangle = 2(Z-\eta)^2E_1 - \dfrac{5}{4}(Z-\eta)E_1 - \dfrac{\eta e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\langle\dfrac{1}{r_1}\rangle+\langle\dfrac{1}{r_2}\rangle\right)$

$$\frac{\eta e^2}{4\pi\epsilon_0}\langle\frac{1}{r_1}\rangle = \frac{\eta e^2}{4\pi\epsilon_0}\langle\frac{1}{r_2}\rangle = -2\eta(Z-\eta)E_1$$

因此，$\langle\hat{H}\rangle = 2(Z-\eta)^2E_1 - \dfrac{5}{4}(Z-\eta)E_1 + 4\eta(Z-\eta)E_1$

利用 $\partial\langle\hat{H}\rangle/\partial\eta = 0$，我们有 $\eta = 5/16$，将其带入 $\langle\hat{H}\rangle$ 的表达式可得

$$\langle\hat{H}\rangle = \frac{729}{128}E_1 = -77.5\mathrm{eV}$$

❖ 电子感受到的有效核电荷数从 $Z = 2$ 减小到了 $Z = 27/16$