

# 用蒙特卡罗变分法计算类氢原子的基态能量及波函数

黄程 2013301020125 物基 2 班

## 摘要：

通过蒙特卡罗变分法 (variationa-Monte Carlo method) 计算了类氢原子的基态能量及波函数，分别给出了当格点数为 1331 及 9261 时不同的迭代次数下的基态能量及波函数的值在各格点的分布。

## 引言：

三维的薛定谔方程难以通过解析的方法得到能级和对应的波函数，即便是氢原子的解，也含有太多的超越函数。数值计算的方法则显得直接一些，但是数值方法的计算量大，个人电脑难以架奴，而且有时不能通过并行计算来缩短计算时间。用数值法解薛定谔方程，常见的有打靶法(Shooting Method)、匹配法(Matching Method)、矩阵法(Matrix Approach)、蒙特卡罗变分法等。但打靶法和匹配法要求对结果有一定的预见，而且不容易推广到三维情况；蒙特卡罗变分法比较直接，但是仅能计算基态的能量和波函数，且迭代消耗的时间比较长，不容易通过并行计算来缩短时间；矩阵法是最直接的方法，但是计算量也是最庞大的。但在此作为一个尝试，我用蒙特卡罗变分法通过迭代来接近真实的基态能量及基态波函数。

## 正文：

类氢原子结构如右图。原子实的半径为  $r$ ，电子与原子实的距离为  $R$ ，

在此设  $r = 1.5 \times 10^{-15} (m)$ ， $R = 0.53 \times 10^{-10} (m)$ ，

且设原子实就是一个质子。

则这个系统对应的薛定谔方程为：

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi = E\psi, V(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{定态薛定谔方程}), \text{ 其中 } m = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}, \text{ 对应的哈密顿量为}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$$

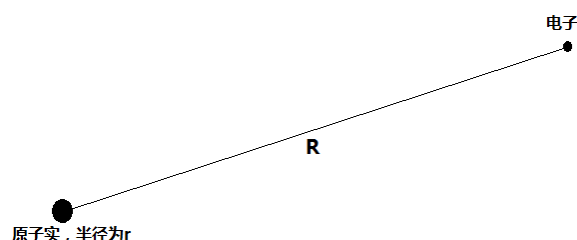
变分法：对于任意一个函数  $f(\vec{r})$ ， $\frac{\int f^*(\vec{r}) H f(\vec{r}) d\tau}{\int f^*(\vec{r}) f(\vec{r}) d\tau} \leq E_0$ ， $E_0$  为系统的基态能量，当且仅当  $f(\vec{r})$  为

系统的基态波函数  $\psi_0$  时等号成立。设  $E^* = \frac{\int f^* H f d\tau}{\int f^* f d\tau}$ ，若  $f(\vec{r})$  中含有参数，则  $E^*$  对参数求导即可确定对

应  $f(\vec{r})$  的函数形式所能达到的  $E^*$  的最小值，若  $E^*$  与  $E_0$  相差无几，则可以认为  $f(\vec{r})$  与  $\psi_0$  接近，这就是变分法。

那么，我们可以先给定一个  $f(i, j, k)$  的分布，然后通过改变某个点的值，若这个改变能使  $E^*$  变得更小，

那么这个改变就使  $f$  进一步接近  $\psi_0$ ，通过很多点的很多次的改变，逐步接近  $\psi_0$ ，当  $E^*$  收敛时，即可认为



$f(\vec{r})$  充分接近  $\psi_0$ ，而  $E^*$  也与  $E_0$  相差无几，这就是蒙特卡罗变分法。

$$\begin{aligned}
 E^* &= \frac{\int f^* H f d\tau}{\int f^* f d\tau} = \int f^* H f d\tau = \int f^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) f d\tau \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int f^* \nabla^2 (f) d\tau + \int V f^* f d\tau = -\frac{\hbar^2}{2m} \int f^* \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \right) d\tau + \int V f^* f d\tau \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int f^* \left[ \frac{f(i+1, j, k) + f(i-1, j, k) - 2f(i, j, k)}{\Delta x^2} + \frac{f(i, j+1, k) + f(i, j-1, k) - 2f(i, j, k)}{\Delta y^2} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{f(i, j, k+1) + f(i, j, k-1) - 2f(i, j, k)}{\Delta z^2} \right] d\tau + \int V f^* f d\tau
 \end{aligned}$$

接下来进行数值计算：

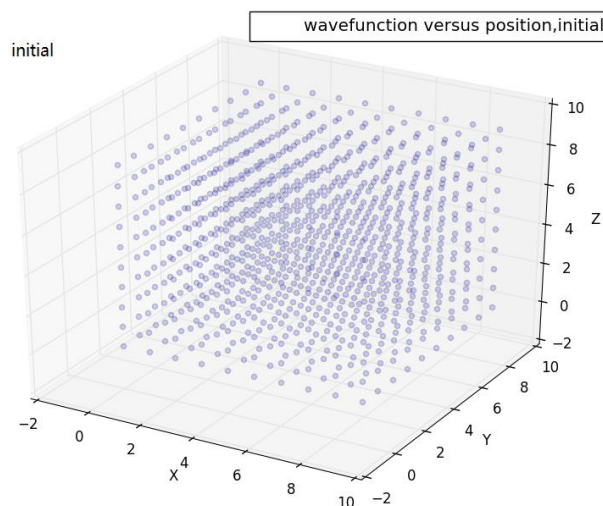
选择初始的尝试函数为常函数，通过归一化来确定常数。然后进行迭代。

在一次迭代中：

①计算  $E^*$ ，并将其值赋给一个字符 char；②产生三个随机数 U、V、W，来确定要选择的点（U、V、W）；

③产生一个随机数  $df$ ；④改变  $f(\vec{r})$  在这个点的值  $f = f + df$ ；⑤再次计算  $E^* = \frac{\int f^* H f d\tau}{\int f^* f d\tau}$ ，（这是正确的计算，在此已经自动进行归一化）；⑥判断这个改变是否使得  $E^*$  小于 char，若小于则对  $f$  进行归一化处理，否则放弃对  $f$  所做的改变；进行下一次迭代。

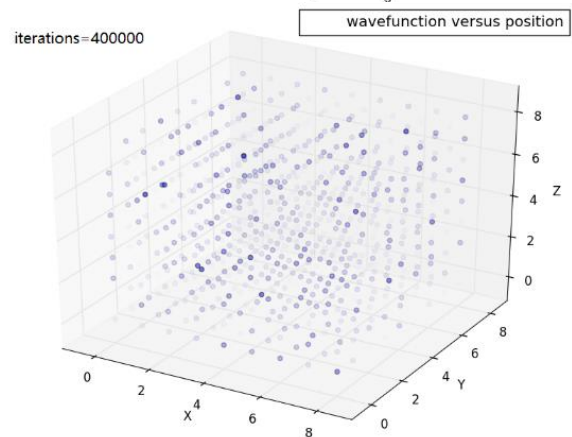
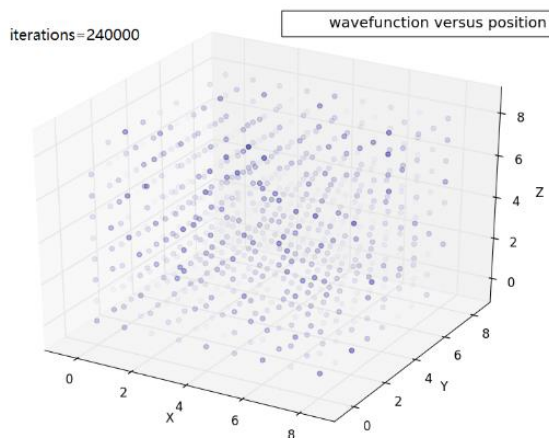
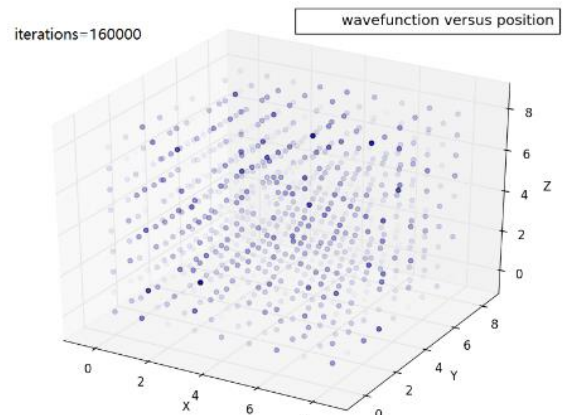
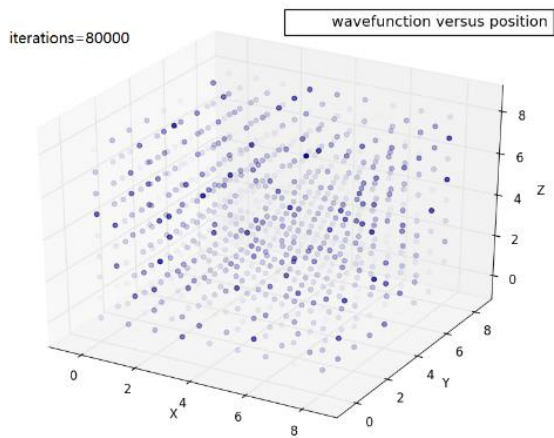
鉴于个人电脑的计算能力，在 X、Y、Z 方向各选选择 11 个点。那么每个点的间距为  $7000r$ ，原点设在 (5,5,5) 处。初始的  $f$  分布如图（值均匀地分布）：其中颜色的深浅代表  $f$  的大小，颜色越深  $f$  的值越大，概率密度  $f^* f = f^2$  越大，电子在这个方向出现的概率越大。



以下是迭代的结果（除结果外其他量全部采用国际单位制）：

格点数:1331		
迭代次数	$E^* (eV)$	平均每个点的迭代次数
80000	-83.7570536716	60
160000	-83.8328514683	120
240000	-83.8422947998	180
400000	-83.8474776211	300

由此可见，在迭代次数达到 80000 次时， $\frac{\int f^* H f d\tau}{\int f^* f d\tau}$  已经收敛。由此得到系统的近似基态能为 -83.8474776211 (eV)。分别得到的  $f$  分布如图：



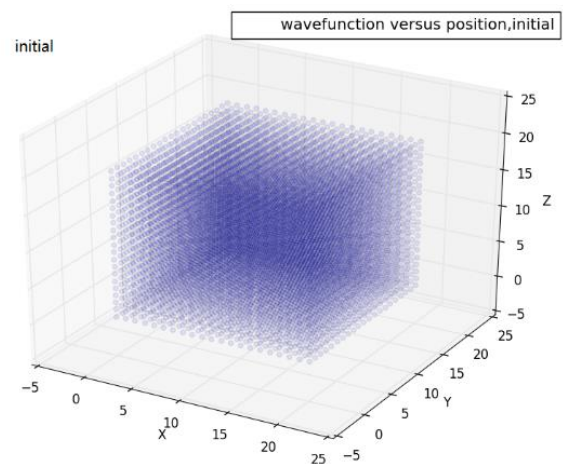
由此可见，随着迭代次数的增加，外围大部分的点的  $f$  的值变小，离核较近的地方一些点的  $f$  的值变大，符合预期。我之所以没有选择在球坐标下进行模拟正是因为这个模拟在球坐标下显得过于平庸了，看不到这种变化。

但是我们选择的格点相对问题本身来说实在是太少了，这有可能导致与真实值有比较大的偏差。由于采用的是近似的计算方法，导致边界有些点得不到迭代，要减小这个影响，只能加大格点的数量。

现在，在 X、Y、Z 方向各选 21 个点，这样就有 9261 个格点，每个点的间距为  $3500r$ ，原点设在 (10,10,10) 处。这样边界带来的影响小一些，初始时

的  $f$  分布（常数函数，均匀分布）如右图

重复以上步骤，得到：

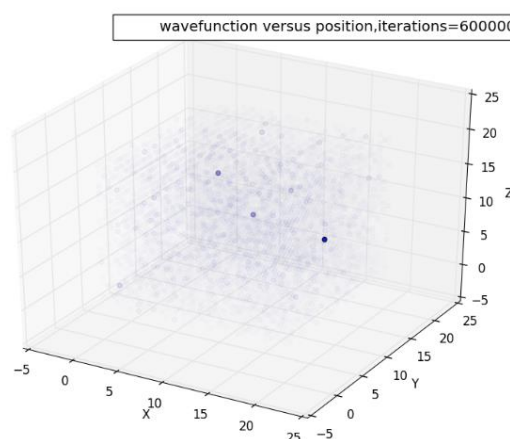
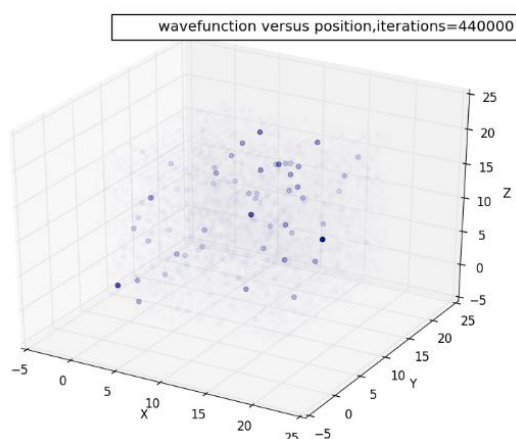
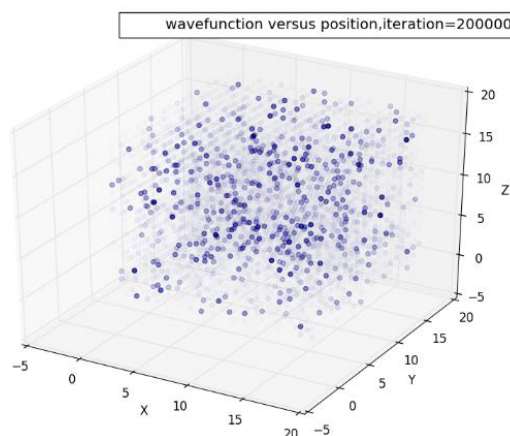
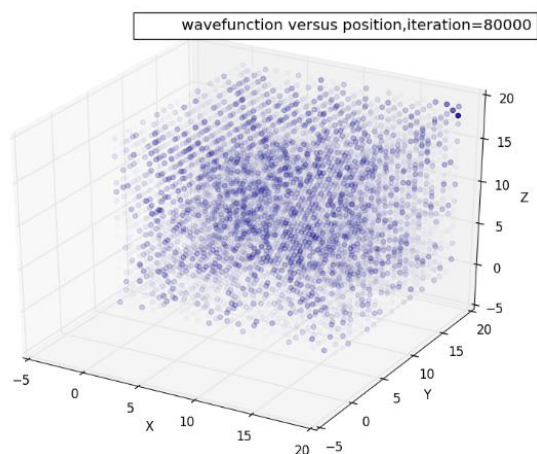


格点数：9261		
迭代次数	$E^* (eV)$	平均每个点的迭代次数
80000	-12.183460703	8
120000	-32.1224286477	12
280000	-219.213349326	30
440000	-315.012763855	47
520000	-327.364263252	56
600000	-331.26626361	64

对于这样的格点数，迭代 80000 次所需的时间大约为 1 个小时，明智的做法是将 80000 迭代的结果永久保存后再在此结果上继续进行迭代。

由计算结果可见， $\frac{\int f^* H f d\tau}{\int f^* f d\tau}$  也基本已经收敛，由此得到系统的近似基态能为  $-331.26626361 (eV)$ 。

得到的  $f$  的值分布如图



与之前的一样，外围的  $f$  的值变小，靠近核的  $f$  的值变大。但最后两张图显得有点诡异， $f$  只在某些点的值特别大，在其他绝大多数的点很小，但这也符合薛定谔方程的描述：空间的量子化。

两种格点数下得到的结果相差如此之大，说明格点数选得还不够大，导致边界效应太大、描述得过于粗糙。

那么接下来想到的是增加格点数。但是，即便是 X、Y、Z 方向各选选择 31 个点，想要得到有价值的结果，迭代的次数应在 300000 以上，对于个人电脑，这样的计算量一天也算不完。至此，个人电脑已无能为力。我不得不因此作罢。

## 结论：

通过以上的模拟，我们发现了蒙特卡罗变分法的优点与缺点，优点是对任何的势函数  $V(\vec{r})$  都能得到系统的基态能量和基态波函数，缺点是对于三维的情况迭代的时间太长。目前对类氢原子已能得到解析解，由解析解我们知道，类氢原子的基态波函数的值分布为球形。我的模拟也得到了大概的球形轮廓，最重要

的一点是，我的模拟得到的  $\frac{\int f^* H f d\tau}{\int f^* f d\tau}$  是收敛的，说明这个模拟是很有参考价值的。遗憾的是格点选得还

不够多，使得对  $f$  的描述显得得过于粗糙了。可以预见到，若选择的格点数越大，所得到的结果越接近真实情况。对蒙特卡罗变分法的改进是选择较好的尝试函数，或是有倾向性地选择一些点多迭代几次，但是这依然要求对所研究的问题的结果有一定的预见。

## 参考文献：

Nicholas J.Giordano, Hisao Nakanishi. 《Computational Physics》. Second edition.

David J.Griffiths. 《Introduction to Quantum Mechanics》. Second edition

杨福家. 《原子物理学》. 第四版

刘觉平. 《量子力学》.