量子力学

变分法估计基态能量上限

1. 猜系统基态的波函数 (状态)，含有参数 β，$|\psi(\beta)\rangle$
2. 算系统哈密顿算符的平均值，$\langle\psi|\,\hat{H}\,|\psi\rangle = \left\langle \hat{H} \right\rangle$
3. 通过导数等于零 $\frac{\partial\langle\hat{H}\rangle}{\partial\beta} = 0$，找到使得 $\left\langle \hat{H} \right\rangle$ 最小的参数 β。
4. 重新把 β 带回 $\left\langle \hat{H} \right\rangle$，得到基态能量的上限 $E_0 \leq \left\langle \hat{H} \right\rangle$

分别用微扰理论和变分法估计氦原子的基态能量。如果忽略原子核的运动，氦原子的哈密顿量为:

$$
\begin{aligned}
\hat{H} &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{2}{r_1}\right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{2}{r_2}\right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{2}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|} \\
&= \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_I
\end{aligned}
$$

以带正电 $2e$ 的原子核为坐标原点，原子核外两个带负电 $-e$ 的电子的坐标为 $\vec{r_1}$ 和 $\vec{r_2}$。玻尔半径 $a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$。

微扰：把 $\hat{H}_I$ 当作微扰，用两个类氢原子基态相乘来作为无扰动的哈密顿算符的本征态，

$\varphi_{He}(\vec{r_1}, \vec{r_2}) = \varphi_{100}(\vec{r_1})\varphi_{100}(\vec{r_2}) = \frac{1}{\pi}(\frac{Z}{a})^3 e^{-\frac{Z}{a}(r_1+r_2)}$，$Z = 2$。一阶微扰修正后的基态能量为 $-74.8eV$。

变分法：用 $\Phi(Z, r_1, r_2) = \frac{1}{\pi}(\frac{Z}{a})^3 e^{-\frac{Z}{a}(r_1+r_2)}$ 作为测试函数，Z 是变分参量。找到使 $\left\langle \hat{H} \right\rangle$ 最小化的参数 $Z = \frac{27}{16} = 1.6875$，以及基态能量的上限 $-77.5eV$。

实验值为 $-78.6eV$。