

0.3 变分法(The variational method)

0.3.1 Schrödinger 变分原理

设体系的哈密顿量为 H (不显含时间 t)，则体系束缚定态的能谱和波函数可以通过求解定态 Schrödinger 方程

$$H\psi_n = E_n\psi_n, \quad n=0,1,2,3,\dots \quad (0.3.1)$$

而得到(量子力学的基本假设)。可以证明，Schrödinger 变分原理与上述原则是等价的。

变分原理叙述如下：设 ϕ 是任一可归一化的函数，作泛函

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \quad (0.3.2)$$

是实数，则使 $E[\phi]$ 取极值的 ϕ 都是体系哈密顿算符 H 的束缚定态本征函数，而 $E[\phi]$ 是相应的能量本征值。

将(0.3.2)式写作

$$E \langle \phi | \phi \rangle = \langle \phi | H | \phi \rangle \quad (0.3.3)$$

左右两边对 ϕ 作变分，有

$$\begin{aligned} \delta E \langle \phi | \phi \rangle + E[\langle \delta \phi | \phi \rangle + \langle \phi | \delta \phi \rangle] \\ = \langle \delta \phi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H | \delta \phi \rangle \end{aligned} \quad (0.3.4)$$

一方面，如果 $\delta E = 0$ ，则有

$$\begin{aligned} \langle \delta \phi | H - E | \phi \rangle + \langle \phi | H - E | \delta \phi \rangle \\ = \int \delta \phi^* (H - E) \phi d\tau + \int \phi^* (H - E) \delta \phi d\tau = 0 \end{aligned} \quad (0.3.5)$$

将上式的任一变分 $\delta \phi$ 用 $i\delta \phi$ 替换，则有

$$-i \int \delta \phi^* (H - E) \phi d\tau + i \int \phi^* (H - E) \delta \phi d\tau = 0 \quad (0.3.6)$$

(0.3.5)和(0.3.6)式联立，可得

$$\int \delta \phi^* (H - E) \phi d\tau = 0 \quad (0.3.7)$$

$$\int \phi^* (H - E) \delta \phi d\tau = \int \delta \phi (H^* - E) \phi^* d\tau = 0 \quad (0.3.8)$$

上式用到了算符 H 的厄密性和 E 是实数。由于 $\delta \phi$ 和 $\delta \phi^*$ 的任意性，有

$$\begin{aligned} H\phi &= E\phi \\ H^*\phi^* &= E\phi^* \end{aligned} \quad (0.3.9)$$

这就是定态的 Schrödinger 方程。因而，任何使泛函(0.3.2)取极值的函数 ϕ 均是 H 的束缚定态本征函数 ψ_n ，相应的本征值 E_n 。

另一方面，如果 ψ_n 是 H 的一个本征函数，相应的本征值 E_n ，则(0.3.7)和(0.3.8)式成立，根据(0.3.4)式，有 $\delta E[\psi_n] = 0$ 。

泛函(0.3.2)还提供了准确基态能量的上限值，为了证明这一点，我们将函数 ϕ 按照 H 正交归一的本征函数完备基组 ψ_n 展开

$$\phi = \sum_n a_n \psi_n \quad (0.3.10)$$

将上式带入(0.3.2)式，有

$$E[\phi] = \frac{\sum_n |a_n|^2 E_n}{\sum_n |a_n|^2} \quad (0.3.11)$$

其中，我们用到了 ψ_n 的正交归一性 $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ 和 $H\psi_n = E_n \psi_n$ 。上式两边减去基态能量 E_0 ，有

$$E[\phi] - E_0 = \frac{\sum_n |a_n|^2 (E_n - E_0)}{\sum_n |a_n|^2} \quad (0.3.12)$$

由于 $E_n \geq E_0$ ，所以有

$$E_0 \leq E[\phi] \quad (0.3.13)$$

上式构成了瑞利-里兹(Rayleigh-Ritz)变分法求 E_0 近似值的基础。

0.3.2 瑞利-里兹(Rayleigh-Ritz)变分法

寻求一个试探函数 ϕ ，包含若干待定的变分参数，设为

$$\phi(q, c_1, c_2, \dots) \quad (0.3.14)$$

q 代表体系的全部坐标， c_1, c_2, c_3, \dots 是待定参数。此时

$$E[\phi] = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = E(c_1, c_2, \dots) \quad (0.3.15)$$

按照上述变分原理，泛函应当取极值，即 $\delta E = 0$ ，则有

$$\sum_i \frac{\partial E}{\partial c_i} \delta c_i = 0 \quad (0.3.16)$$

由于 δc_i 是任意的，所以

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0, \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (0.3.17)$$

从而得到了待定参数 c_i 满足的方程组，求解上述方程组，就可以求得 c_i ，带入(0.3.15)和(0.3.14)式，可以求得近似的基态能量和基态波函数。

瑞利-里兹(Rayleigh-Ritz)变分法还可以求激发态能量的上限。设 E_0, E_1, E_2, \dots 分别是低于所求能级的所有能量本征函数的能量值(按升序排列)，使试探波函数 ϕ 正交于相应的能量本征函数 $\psi_n (n=0, 1, 2, 3, \dots, i)$ ，即

$$\langle \psi_n | \phi \rangle = 0, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots, i \quad (0.3.18)$$

如果我们将 ϕ 依照(0.3.10)式按正交基组 $\{\psi_n\}$ 展开，我们有

$$a_n = \langle \psi_n | \phi \rangle = 0, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots, i \quad (0.3.19)$$

则泛函 $E[\phi]$ 变成

$$E[\phi] = \frac{\sum_{n=i+1}^{\infty} |a_n|^2 E_n}{\sum_{n=i+1}^{\infty} |a_n|^2} \quad (0.3.20)$$

上式两边减去 E_{i+1} ，同样的道理，我们可以得到

$$E_{i+1} \leq E[\phi] \quad (0.3.21)$$

作为一个例子，假设最低能量的本征函数 ψ_0 已知， ϕ 是一个试探函数，我们重新构造函数

$$\tilde{\phi} = \phi - \psi_0 \langle \psi_0 | \phi \rangle \quad (0.3.22)$$

可以证明该函数与 ψ_0 正交，即 $\langle \psi_0 | \tilde{\phi} \rangle = 0$ ，因而我们可以用 $\tilde{\phi}$ 来求第一激发态能量的上限。

在实际情况下，低能量本征态 $\psi_n (n=0, 1, 2, 3, \dots, i)$ 并不精确已知，而是只知道近似函数(例如从变分法求得)。在这种情况下，正交条件不能精确达到，这样(0.3.21)的关系式将破坏。

例如，我们假设归一化的函数 ϕ_0 是真实基态本征函数 ψ_0 的一个近似，如果 ϕ_1 是与 ϕ_0 正交($\langle \phi_0 | \phi_1 \rangle = 0$)的一个试探函数，可以证明

$$E_1 - \varepsilon_0 (E_1 - E_0) \leq E[\phi_1] \quad (0.3.23)$$

其中 ε_0 是正的量

$$\varepsilon_0 = 1 - |\langle \psi_0 | \phi_0 \rangle|^2 \quad (0.3.24)$$

因而， $E[\phi_1]$ 不给出 E_1 严格的上限。然而，如果 ϕ_0 是 ψ_0 的一个好的近似，则 ε_0 很小，关系式 $E_1 \leq E[\phi_1]$ 的破坏很轻微。

在体系的哈密顿算符具有某种对称性的时候，激发态变分法的应用会容易得多，因为在这种情况下，归一化条件(0.3.18)对于某些状态可以确切满足。例如，如果问题中的激发态与低能态具有不同的宇称或角动量，则正交化的条件将自动满足。

一种非常有用的构筑试探函数 ϕ 的方法是，选择 N 个线性无关的函数 $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_N$ ，通过线性组合构成

$$\phi = \sum_{n=1}^N c_n \chi_n \quad (0.3.25)$$

其中系数 c_n 是待定的线性变分参数，由通过求 $E[\phi]$ 的极值求得，并定出 E_0 的最好近似值。将(0.3.25)式带入(0.3.2)式，可得

$$E[\phi] = \frac{\sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N c_{n'}^* c_n H_{n'n}}{\sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N c_{n'}^* c_n \Delta_{n'n}} \quad (0.3.26)$$

其中,

$$\begin{aligned} H_{n'n} &= \langle \chi_{n'} | H | \chi_n \rangle \\ \Delta_{n'n} &= \langle \chi_{n'} | \chi_n \rangle \end{aligned} \quad (0.3.27)$$

我们注意, 如果 χ_n 是正交的, 则 $\Delta_{n'n} = \delta_{n'n}$ 。

为了找出变分参数 $c_1, c_2, c_3, \dots, c_N$ 的值, 首先改写(0.3.26)式

$$E[\phi] \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N c_{n'}^* c_n \Delta_{n'n} = \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N c_{n'}^* c_n H_{n'n} \quad (0.3.28)$$

对 c_n 或 c_n^* 微分, 并令 $\partial E / \partial c_n = 0$ (或 $\partial E / \partial c_n^* = 0$), 我们得到 N 个关于 $c_1, c_2, c_3, \dots, c_N$ 线性齐次方程组, 即

$$\sum_{n=1}^N c_n (H_{n'n} - \Delta_{n'n} E) = 0, \quad n' = 1, 2, 3, \dots, N \quad (0.3.29)$$

上述方程有非零解的充分必要条件是系数行列式等于零

$$\det |H_{n'n} - \Delta_{n'n} E| = 0 \quad (0.3.30)$$

假设 $E_0^{(N)}, E_1^{(N)}, E_2^{(N)}, \dots, E_{N-1}^{(N)}$ 是这个方程的 N 个根(以升序排列), 上标 (N) 表示是一个 $N \times N$ 矩阵。最小的根 $E_0^{(N)}$ 当然就是基态 E_0 的上限, 将 $E_0^{(N)}$ 代入(0.3.29)式求出系数 c_n , 我们就可以求出基态波函数 ψ_0 的相应的“优化”的近似函数 ϕ_0 。还可以证明, 方程(0.3.30)其它的根 $E_1^{(N)}, E_2^{(N)}, \dots, E_{N-1}^{(N)}$ 是体系激发态的能量的上限。

尤其是, 如果体系的哈密顿算符与某个厄密算符 A 可以对易, 试探函数(0.3.25)是由对应于 A 的某个给定本征值 α 的本征函数构成的, 则根 $E_1^{(N)}, E_2^{(N)}, \dots, E_{N-1}^{(N)}$ 是能量 E_i 的上限, E_i 是与属于 A 的本征值 α (例如: 某个给定的角动量或宇称的值)的激发态相联系的能量值。由上述方法得到的“优化”的近似函数 $\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_{N-1}$ 可以证明也是相互正交的。

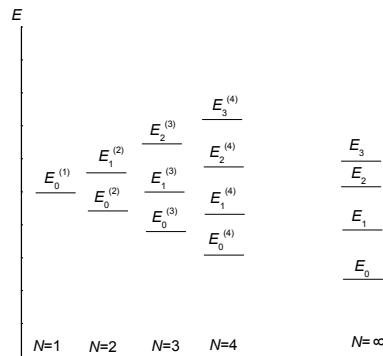


图 0.3.1

另外，如果我们构筑一个新的试探函数 ϕ' ，它多了一个基函数 χ_{N+1} ，即

$$\phi' = \sum_{n=1}^{N+1} c_n \chi_n \quad (0.3.31)$$

可以证明，“新”的 $(N+1)$ 个根 $E_0^{(N+1)}, E_1^{(N+1)}, \dots, E_N^{(N+1)}$ 被“老”的 N 个根 $E_0^{(N)}, E_1^{(N)}, E_2^{(N)}, \dots, E_{N-1}^{(N)}$ 分开，如图 0.3.1 所示。这一性质称为“Hylleraas-Undheim”定理。

0.4 变分-微扰法

在我们已经讨论的微扰方法中，一级近似的波函数 $\psi^{(1)}$ （非简并情形的[0.1.11]式或简并情形的[0.1.30]），是通过以未受扰动的本征函数 $\{\psi_m\}$ 为基组展开而得到的，展开系数以及能量的二级和三级修正由未受扰动的本征函数间 H' 的矩阵元形式给出的（例如[0.1.17]式和[0.1.22]式）。

不幸的是，在许多情况下，估求 H' 的所有矩阵元以及要求的求和是非常困难的，在这种情况下，求 $\psi^{(1)}$ 、 $E^{(2)}$ 和 $E^{(3)}$ 可以利用变分-微扰法，这里介绍非简并情形。

我们假设未受扰动的本征函数 ψ_k 以及相应的能量 E_k 和能量的一级修正 $E^{(1)} = \langle \psi_k | H' | \psi_k \rangle$ 已知，设 $\phi^{(1)}$ 是任意试探函数， $F_1[\phi^{(1)}]$ 是泛函

$$F_1[\phi^{(1)}] = \langle \phi^{(1)} | H_0 - E_k | \phi^{(1)} \rangle + 2 \langle \phi^{(1)} | H' - E^{(1)} | \psi_k \rangle \quad (0.4.1)$$

泛函取极值，即

$$\delta F_1 = 0 \quad (0.4.2)$$

可得

$$(H_0 - E_k)\phi^{(1)} + (H' - E^{(1)})\psi_k = 0 \quad (0.4.3)$$

很显然，使泛函 F_1 取得极值的 $\phi^{(1)}$ 是方程(0.1.11)的解 $\psi^{(1)}$ 。另外，通过比较(0.1.11)式、(0.1.21)式和(0.4.1)式，我们可以看到，当 $\phi^{(1)} \equiv \psi^{(1)}$ 时， $F_1[\phi^{(1)}]$ 将化为二级修正值 $E^{(2)}$ 。

考虑特殊的情形：状态 k 是 H_0 的最低本征值 E_k 对应的态，则可以证明

$$E^{(2)} \leq F_1[\phi^{(1)}] \quad (0.4.4)$$

有了上式，我们可以依照瑞利-里兹变分法相同的方式处理。首先，选择一个包含一定数目变分参数的试探函数 $\phi^{(1)}$ ，求变分 $F_1[\phi^{(1)}]$ 的极小值，按照(0.4.4)式，此极小值给出了能量二级修正值 $E^{(2)}$ 的上限。相应的“优化”函数 $\phi^{(1)}$ 可以用来计算能量三级修正值 $E^{(3)}$ 的近似值，只要将 $E^{(3)}$ 表达式中的 $\psi^{(1)}$ 用 $\phi^{(1)}$ 替代即可。

例题：

因为谐振子的波函数对于任何 x 值必须有限，并且当 $x \rightarrow \pm\infty$ 时必须为零，所以，对于基态波函数，采取下列形式的函数：

$$\psi(x) = A \exp(-Bx^2), \quad B > 0$$

作为试探函数，看来是合理的。试利用变分法求“最佳” B 值和基态能量值。

[解] 首先将试探函数归一化, 得 $A = \left(\frac{2B}{\pi}\right)^{1/4}$ 。按照变分原理, 基态能量 E_0 可以用能量泛函 $\langle \psi | H | \psi \rangle$ 的极小值作为近似。

$$E_0 = \min \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* H \psi dx = \min \left(\frac{\hbar^2 B}{2m} + \frac{m\omega^2}{8B} \right)$$

$$\frac{\hbar^2 B}{2m} + \frac{m\omega^2}{8B} \geq 2 \sqrt{\frac{\hbar^2 B}{2m} \cdot \frac{m\omega^2}{8B}} = \frac{\hbar\omega}{2}$$

所以,

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

此时, $B = m\omega / 2\hbar$, 因而相应的基态波函数为

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right)$$

本题的结果事实上是本问题的准确解。

习题:

1. 利用上题的结果, 试用变分法求谐振子的第一激发态的近似波函数和能量。
(提示: 首先要构筑与基态波函数 ψ_0 正交的满足边界条件的试探波函数)
2. 试应用变分法求具有两个电子, 核电荷为 Ze 的原子的基态能量。采用形式为

$$\psi(r_1, r_2) = \left(\frac{Z'^3}{\pi a^3}\right) e^{-Z'r_1/a} e^{-Z'r_2/a}$$

的试探函数, 式中 r_1 和 r_2 是两个电子与原子核的距离, $a = \hbar^2 / me^2$, 而 Z' 是一个可以调节的参数。

3. 试用变分法确定氢原子的基态能量。利用以下表达式作为试探波函数, 它们都具有球对称性,

$$\psi_1 = A_1 e^{-(b/a)r}, \quad \psi_2 = A_2 \frac{1}{b^2 + \left(\frac{r}{a}\right)^2}, \quad \psi_3 = A_3 \frac{r}{a} e^{-(b/a)r}$$

式中 a 是第一玻尔半径, b 是任意常数。作出数字计算, 并讨论结果。