В рамках вариационного подхода волновую ф-ю. основного состояния с энергией E_0 приближенно ищут путем минимизации по параметрам $C_1, C_2, \ldots$ интеграла:

$$E_0 \simeq \min \int \tilde{\Psi}^*(\vec{r}; c_1, c_2, \ldots) \hat{H} \tilde{\Psi}(\vec{r}; c_1, c_2, \ldots) d\vec{r}. \quad (14)$$

при условии нормировки

$$\int |\tilde{\Psi}(\vec{r}; c_1, c_2, \ldots)|^2 d\vec{r} = 1.$$

Обозначим

$$J(c_1, c_2, \ldots) = \int \tilde{\Psi}^*(\vec{r}; c_1, c_2, \ldots) \hat{H} \tilde{\Psi}(\vec{r}; c_1, c_2, \ldots) d\vec{r}.$$

(15)

Таким обр., для прибл. вычисл. волн. ф-ии осн. состояния необходимо найти минимум ф-ии многих переменных (15)

$$\frac{\partial J}{\partial c_1} = \frac{\partial J}{\partial c_2} = \ldots = \frac{\partial J}{\partial c_N} = 0.$$

Такой метод отыскания волн. ф. и энергии осн. основного состояния наз. пренним вариац. методом или методом Ритца.

Прямой вариационный метод (метод Ритца)

Рассмотрим стац. ур-е Шрёдингера для сост. дискр. спектра:

$$\hat{H}\Psi_n(\vec{r}) = E_n \Psi_n(\vec{r}). \qquad (1)$$

Ф-ии $\{\Psi_n(\vec{r})\}$ ортонормированы:

$$\int \Psi_m^*(\vec{r})\Psi_n(\vec{r})\,d\vec{r} = \delta_{mn}. \qquad (2)$$

Далее, совокупность всех собств. ф-ий для диск. спектра $\{\Psi_n(\vec{r})\}$ образует полную (или замкнутую) систему ф-ий, т.е. любая другая ф-я $\tilde{\Psi}(\vec{r})$, завис. от тех же переменных и удовл. тем же граничным условием, для которой существует интеграл $\int |\tilde{\Psi}(\vec{r})|^2 d\vec{r}$, может быть точно представлена в виде ряда

$$\tilde{\Psi}(\vec{r}) = \sum_n a_n \Psi_n(\vec{r}), \qquad (3)$$

где суммир. распростр. на все знач. кв. числа n.

Умножаем лев. и прав. части рав. (3) на $\Psi_m^*(\vec{r})$ и проинтегрир. по всему пр-ву:

$$\int \tilde{\Psi}(\vec{r}) \Psi_m^*(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_n a_n \underbrace{\int \Psi_m^*(\vec{r}) \Psi_n(\vec{r}) d\vec{r}}_{\delta_{mn}} = a_m.$$

Таким обр., заменяя m на n, получ.

$$a_n = \int \tilde{\Psi}(\vec{r}) \Psi_n^*(\vec{r}) d\vec{r}. \qquad (4)$$

В частности, можно разложить дельта-функцию Дирака (см. мат. доп. А в кн. "Кв. мех." Давыдова) в ряд

$$\delta(\vec{r}' - \vec{r}) = \sum_n a_n(\vec{r}') \Psi_n(\vec{r}), \qquad (5)$$

где $a_n(\vec{r}') = \int \delta(\vec{r}' - \vec{r}) \Psi_n^*(\vec{r}) d\vec{r} =$

$$= \Psi_n^*(\vec{r}'). \qquad (6)$$

Т.е. ф-ю (5) можно записать в

виде

$$\sum_n \psi_n^*(\vec{r}\,')\psi_n(\vec{r}) = \delta(\vec{r}\,'-\vec{r}). \quad (7)$$

Ф-лу (7) часто наз. условием полноты базиса $\{\psi_n(\vec{r})\}$. Поэтому, когда говорят, что базис является ортонормированным и полным, то имеют в виду, что

$$\begin{cases} \int \psi_m^*(\vec{r})\psi_n(\vec{r})d\vec{r} = \delta_{mn}; \\ \sum_n \psi_n^*(\vec{r}\,')\psi_n(\vec{r}) = \delta(\vec{r}\,'-\vec{r}). \end{cases} \quad (8)$$

Напомню также, что рав-во (2) в форме

$$\int \psi_n^*(\vec{r})\psi_n(\vec{r})d\vec{r} = \int |\psi_n(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1 \quad (9)$$

наз. условием нормировки, а волн. ф-ии, удовл. этому условию, наз. нормированными ф-ми.

Далее, для нормир. ф-ий $\{\psi_n(\vec{r})\}$ величина $|\psi_n(\vec{r})|^2 d\vec{r}$ определяет вероятность $dW(\vec{r})$ значений координат системы в интервале $(\vec{r}, \vec{r}+d\vec{r})$

в состоянии с волн. ф. $\Psi_n(\vec{r})$. В этом случае величину

$$\rho(\vec{r}) = \frac{dW(\vec{r})}{d\vec{r}} = |\Psi_n(\vec{r})|^2 \qquad (10)$$

наз. плотностью вероятности.

Вернёмся к ур. Шрёдингера (1). Умн. лев. и прав. части на $\Psi_n^*(\vec{r})$ и проинт. по всему пр-ву:

$$\int \Psi_n^*(\vec{r}) \hat{H} \Psi_n(\vec{r}) d\vec{r} = E_n \int \Psi_n^*(\vec{r}) \Psi_n(\vec{r}) d\vec{r} = E_n. \qquad (11)$$

Интеграл в лев. части явл. квантовомех. ср. знач. H в состоянии $\Psi_n(\vec{r})$:

$$\langle H \rangle = \int \Psi_n^*(\vec{r}) \hat{H} \Psi_n(\vec{r}) d\vec{r}.$$

В обозначении Дирака

$$\langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_n \rangle \equiv \langle n | \hat{H} | n \rangle \equiv \langle H \rangle.$$

Найдём квантомех. ср. знач. гамильтониана в сост. с волн. ф-ей $\tilde{\Psi}(\vec{r})$, исп. формулу (3):

$$\int \tilde{\Psi}^*(\vec{r}) \hat{H} \tilde{\Psi}(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{m,n} a_m^* a_n \int \Psi_m^*(\vec{r}) \hat{H} \Psi_n(\vec{r}) d\vec{r} =$$

$$= \sum_{m,n} a_m^* a_n \int \psi_m^*(\vec{r}) E_n \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} =$$

$$= \sum_{m,n} a_m^* a_n E_n \underbrace{\int \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) d\vec{r}}_{\delta_{mn}} =$$

$$= \sum_n |a_n|^2 \cdot E_n . \qquad (12)$$

Пусть $n=0$ соотв. основному состоянию; тогда энергии возб. сост. $E_i > E_0 \ \forall i \in [1, \infty)$. Заменим в прав. части (12) все E_n на E_0. Тогда получим неравенство

$$\int \tilde{\psi}^*(\vec{r}) \hat{H} \tilde{\psi}(\vec{r}) d\vec{r} \geq E_0 \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 = E_0 . \qquad (13)$$

Здесь исп. нормированность ф-ии $\tilde{\psi}(\vec{r})$:

$$1 = \int \tilde{\psi}^*(\vec{r}) \tilde{\psi}(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{m,n} a_m^* a_n \underbrace{\int \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) d\vec{r}}_{\delta_{mn}} =$$

$$= \sum_n |a_n|^2 .$$

Рав-во в (13) соотв. $\tilde{\psi}(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r})$.
Ф-ю $\tilde{\psi}(\vec{r})$ наз. "пробной ф-ей", содер. некоторое кол-во пар-ов $c_1, c_2, \ldots$, подлежащих определению.