

变分法在计算量子物理基态氦原子能量中的应用

朱连轩

(重庆邮电学院,重庆 400065)

摘 要:对基态氦原子的波函数和能量的传统计算方法是自洽场法和微扰论,其计算过程的自洽场法十分繁琐,而结果又是数据表,逼近或解析式也比较复杂。采用变分法,以解析式的形式进行讨论,其用起来又比较方便,其计算结果也与实验结果更相近。

关键词:基态氦原子;变分法;量子物理;

中图分类号:O562 **文献标识码:**A

The Application of Variational Principle for Calculating Energy of the Atom He in Ground State of Quantum Mechanics

ZHU Lian-xuan

(Institute of Optical Electronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

Abstract: The wave function and the energy of the atom He was calculated traditionally by self-consistent-field and perturbation theory in its ground state. But the self-consistent-field approximation is very complex and the result is a kind of data table. This paper explores the energy of the atom He by variational principle in analytic function easily, however the result is more approximate to the experimental value than that by perturbation.

Key words: the atom He in its ground; variational principle; quantum mechanics

1 δ 和 δF 的定义

设

$$C: x_i = F_i(t), t_2 \geq t \geq t_1, i = 1, 2, 3, \dots, n;$$

$$C': x_i = G_i(t), t_2 \geq t \geq t_1, i = 1, 2, 3, \dots, n$$

都是变数为 (x_1, x_2, \dots, x_n) 的 n 维空间某一部分 R 内的 2 条曲线。如果采用下列变换:

$$x_i = F_i(t) + \epsilon \{ G_i(t) - F_i(t) \} \quad (1)$$

$$t_2 \geq t \geq t_1, i = 1, 2, 3, \dots, n.$$

把曲线由 C 变到 C' , 则对应于无穷小的变化的

参数 ϵ, x_i 的相应变化称为 x_i 的变分。若把式(1)的右边写成:

$$x_i = x_i(t) + \epsilon \xi_i(t) \quad (2)$$

称 $\epsilon \xi_i(t)$ 为 x_i 的变分, 并记为 $\delta x_i \equiv \epsilon \xi_i(t)$ 。

设 $F(t, x_1, x_2, \dots, x_n, x_1', x_2', \dots, x_n', \dots, x_1^{(k)}, x_2^{(k)}, \dots, x_n^{(k)}, \dots)$ 为所指变数的函数; $x_1', x_2', \dots, x_n^{(k)}$ 为 x_i 对独立变数 t 的微商。 δF 可写为简化形式 $F(t, x_1, x_1', x_1'', \dots, x_1^{(k)}, \dots)$ 。令 $x_1 + \epsilon \xi_1, x_1' + \epsilon \xi_1', \dots, x_1^{(k)} + \epsilon \xi_1^{(k)}, \dots$ 等具有(2)式所示的相同的意义, 由泰勒定理, 有:

$$F(x_1 + \epsilon \xi_1, x_1' + \epsilon \xi_1', \dots, x_1^{(k)} + \epsilon \xi_1^{(k)}, \dots) =$$

收稿日期:2001-06-12

作者简介:朱连轩(1965-),男,河南焦作人,硕士,毕业于四川大学原子分子物理专业,研究方向为原子结构与原子光谱。

$$F_0 + \epsilon F_1 + \frac{\epsilon^2}{2!} F_2 + \dots + \frac{\epsilon^k}{k!} F_k + \dots \quad (3)$$

其中

$$F_0 = F(t, x_1, x_2, \dots, x_j^{(k)}, \dots);$$

$$F_1 = \sum_{i=1}^n \xi_i \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_0 + \sum_{i=1}^n \xi_i' \left(\frac{\partial F}{\partial x_i'} \right)_0 + \dots + \sum_{i=1}^n \xi_i^{(k)} \left(\frac{\partial F}{\partial x_i^{(k)}} \right)_0;$$

$$F_2 = \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 + \sum_i \sum_j \xi_i' \xi_j' \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_i' \partial x_j'} \right)_0 + \dots$$

$$+ \dots + \sum_i \sum_j \xi_i^{(k)} \xi_j^{(k)} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_i^{(k)} \partial x_j^{(k)}} \right)_0 + \dots$$

$\epsilon F_1, \epsilon^2 F_2, \dots, \epsilon^k F_k$ 称为 F 的一次, 二次, \dots, k 次变分, 并记为:

$$\epsilon F_1 = \delta F, \epsilon^2 F_2 = \delta^2 F, \dots, \epsilon^k F_k = \delta^k F$$

若令 F 分别先后等于 $x_i, x_i', \dots, x_i^{(k)}$, 得:

$$\delta x_i = \epsilon \xi_i, \quad \delta^2 x_i = \delta^3 x_i = \dots = 0$$

$$\delta x_i' = \epsilon \xi_i', \quad \delta^2 x_i' = \delta^3 x_i' = \dots = 0$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\delta x_i^{(k)} = \epsilon \xi_i^{(k)}, \quad \delta^2 x_i^{(k)} = \delta^3 x_i^{(k)} = \dots = 0$$

把 F 当成是 ϵ 的函数, 由泰勒展开式(3)可得:

$$F_k = [(\partial F) / (\partial \epsilon^k)]_{\epsilon=0}$$

故有:

$$\delta^k = \epsilon [(\partial F) / (\partial \epsilon^k)]_{\epsilon=0}$$

2 用微扰论计算基态氦原子的能量

为了以后便于把用变分法计算的结果与微扰论算得的结果加以比较, 现先介绍用微扰论计算基态氦原子能量的方法和结果。

若不考虑原子核运动所引起的影响, 氦原子的哈密顿算符可以写为:

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

其中 ∇_1^2, ∇_2^2 , 分别代表第一、第二电子的拉普拉斯算符, Z 为原子的序数。

为简化起见, 本文采用原子单位, 原子单位是以氢原子的第一波尔半径 $a_0 = \hbar^2 / (4\pi^2 m e^2)$ 为长度单位, 以氢原子的离化能 $E_H = (2\pi^2 m e^4) / \hbar^2 = e^2 / (2a_0) = R_H h c$ 作为能量单位。使用这个单位时, 氦原子的哈密顿算符可以写为:

$$H = -[\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \frac{2Z}{r_1} + \frac{2Z}{r_2}] + \frac{2}{r_{12}} \quad (4)$$

现在用微扰论来解这个问题。令:

$$H = H^0 + H^{(1)}$$

其中 $H^0 = -[\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \frac{2Z}{r_1} + \frac{2Z}{r_2}]$ 为未受扰动时的哈密顿算符, 而 $H^{(1)} = 2/r_{12}$ 为微扰函数。

这个问题的零级近似波函数是下列方程的解。

$$H^0 \Phi^0 = E^0 \Phi^0 \quad (5)$$

若令 $\Phi^0 = \Phi^0(1) \Phi^0(2), E^0 = E^0(1) + E^0(2)$, 则方程(5)可分离为下列2个方程

$$\nabla_1^2 \Phi^0(1) + [E^0(1) + \frac{2Z}{r_1}] \Phi^0(1) = 0$$

$$\nabla_2^2 \Phi^0(2) + [E^0(2) + \frac{2Z}{r_2}] \Phi^0(2) = 0$$

这两个方程正好与类氢原子的波方程相同。当原子处于最低态时可知:

$$E^0(1) = E^0(2) = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{\hbar^2} = -Z^2 E_H;$$

$$E^0 = E^0(1) + E^0(2) = -2Z^2 E_H;$$

$$\Phi^0(1) = (1/\sqrt{\pi}) Z^{3/2} e^{-Zr_1};$$

$$\Phi^0(2) = (1/\sqrt{\pi}) Z^{3/2} e^{-Zr_2};$$

$$\Phi^0 = \Phi^0(1) \Phi^0(2) = (Z^3/\pi) e^{-Z(r_1+r_2)} \quad (6)$$

现在来计算一级微扰能量:

$$E^{(1)} = \iint \Phi^0 \cdot H^{(1)} \Phi^0 d\tau_1 d\tau_2 =$$

$$2 \frac{Z^6}{\pi^2} \iint \frac{e^{-2Zr_1-2Zr_2}}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 =$$

$$2 \frac{Z^6}{\pi^2} \int_0^\infty e^{-2Zr_1} d\tau_1 \int \frac{1}{r_{12}} e^{-2Zr_2} d\tau_2 \quad (7)$$

上式右边第二积分可视为电荷在点1上的位, 并且此电荷以密度 e^{-2Zr_2} 球对称地分布在核的周围。根据位论的定理知, 在带电球外一点的位与球的全部电荷集中在球心时是一样的; 而在球内一点的位与该点的位置无关, 都等于球心的位。应用此定理计算第二积分, 可得:

$$\int \frac{1}{r_{12}} e^{-2Zr_2} d\tau_2 =$$

$$\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-2Zr_2} 4\pi r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty \frac{1}{r_2} e^{-2Zr_2} 4\pi r_2^2 dr_2$$

把结果代入式(7)后, 得:

$$E^{(1)} = 32Z^6 \int_0^\infty e^{-2Zr_1} \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-2Zr_2} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty \frac{1}{r_2} e^{-2Zr_2} r_2^2 dr_2 \right] r_1^2 dr_1$$

应用下列标准公式

$$\int_0^{\infty} r^n e^{-2r} dr = \frac{n!}{2^{n+1}} \left[1 - e^{-2r} \sum_{k=0}^n \frac{(2r)^k}{k!} \right]$$

$$\int_r^{\infty} r^n e^{-2r} dr = \frac{n!}{2^{n+1}} \left[e^{-2r} \sum_{k=0}^n \frac{(2r)^k}{k!} \right]$$

$$\int_0^{\infty} r^n e^{-2r} dr = \frac{n!}{2^{n+1}}$$

$E^{(1)}$ 就可直接算出,结果为:

$$E^{(1)} = \frac{5}{4} Z E_H$$

故准确到一级近似,氦原子基态能量为:

$$E = E^0 + E^{(1)} = - (2Z^2 - \frac{5}{4} Z) E_H \quad (8)$$

3 用变分波函数计算

若把式(6)中所列的零级近似波函数中的指数上的 Z 当作变分参数 Z' 来看待,而不视为原子序数,则对氦原子能量的计算将大大提高准确度, Z' 的数值由变分法来确定,试探波函数可以选取为:

$$\Phi = \Phi_1 \Phi_2 = \frac{Z'^3}{\pi} e^{-Z' r_1} e^{-Z' r_2}$$

其中 Z' 为有效原子序数,是一可变参数; Φ_1 和 Φ_2 为具有核电荷 $Z'e$ 的类氢原子波函数,故 Φ_1 遵守下列方程

$$(-\nabla_1^2 - \frac{2Z'}{r_1}) \Phi_1 = -Z'^2 \Phi_1$$

因此

$$-\nabla_1^2 \Phi_1 = \frac{2Z'}{r_1} \Phi_1 - Z'^2 \Phi_1$$

Φ_2 也遵守相同的方程。应用这种关系式及算符(4)式,可得:

$$E = \iint \Phi^* H \Phi d\tau_1 d\tau_2 = -2Z'^2 + 2(Z' - Z)$$

$$\iint \Phi^* \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \Phi d\tau_1 d\tau_2 + \iint \Phi^* \frac{2}{r_{12}} \Phi d\tau_1 d\tau_2 \quad (9)$$

上式右边的第一积分等于:

$$\begin{aligned} \iint \Phi^* \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \Phi d\tau_1 d\tau_2 &= 2 \int \frac{\Phi^2}{r_1} d\tau_1 = \\ &= 2 \frac{Z'^3}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-2Z' r_1} \frac{4\pi r_1^2}{r_1} dr_1 = \\ &= 8Z'^3 \int_0^{\infty} e^{-2Z' r_1} r_1 dr_1 = 2Z' \end{aligned} \quad (10)$$

式(9)右边的第二积分与式(7)相同,只要把 Z 换成 Z' ,可得:

$$\iint \Phi^* \frac{2}{r_{12}} \Phi d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5}{4} Z' \quad (11)$$

把式(10)与式(11)的结果带入式(9)中,得能量的表达式为:

$$E = \{-2Z'^2 + 4Z'(Z' - Z) + \frac{5}{4}Z'\} E_H \quad (12)$$

根据变分原理,当参数 Z' 的数值能使能量的数值为极小时,可得到能量的最好近似值。使能量 E 为最小的 Z' 值由下列条件来确定:

$$\frac{\partial E}{\partial Z'} = (-4Z' + 8Z' - 4Z + \frac{5}{4}) E_H = 0$$

$$\text{即} \quad Z' = Z - \frac{5}{16} \quad (13)$$

这就是我们找到的有效核电荷,它之所以比真实核电荷少 $5/16$,是由于电子之间的屏蔽作用所致。将式(13)代入式(12),即得能量的最好近似值:

$$E = -2 \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 E_H = -2Z'^2 E_H$$

这个结果与式(8)仅差一个常数项 $2(5/16)^2$ 。

用微扰论法和变分波函数法计算基态氦原子能量的比较结果见表1。

表1 2种方法计算基态氦原子能量的结果比较

Tab.1 The comparison of the results of energy of the Atom He in its ground by two different ways of calculation

Z	原子	微扰论法计算的基态氦原子能量			变分法计算的基态氦原子能量		
		E (计算)	E (实验)	百分差	E (计算)	E (实验)	百分差
2	He	-5.50	-5.81	5.3	-5.70	-5.81	1.9

参 考 文 献

- [1] 苟清泉,吴自动,陈继勤.解久期方程的 James-Coolidge 方法[J].东北人民大学学报(自然科学),1955,(1):274.
- [2] 黄树勤.变分法及其在力学上的应用[J].成都科技大学学报,1979,(4):27.
- [3] 黄树勤.波力学中的变分原理[J].成都科技大学学报,1980,(3-4):36.

(编辑:龙能芬)