§8.2 求非相对论性薛定格方程本征能量限

用 Mathematica V4.0 系统的指令，对应的计算过程可表述为：

MATHEMATICA V4.0

(* 积分 *)

In[1]:= $\int_0^{\infty} E^{-\lambda r} r^n dr$

Out[1]= $If[\mathrm{Re}[n] > -1 \,\&\&\, \mathrm{Re}[\lambda] > 0, \lambda^{-1-n} Gamma[1+n], \int_0^{\infty} e^{-\lambda r} r^n dr]$

这一输出结果的含义是：如果 $\mathrm{Re}[\lambda] > 0$，且 $\mathrm{Re}[n] > -1$，则以上积分的结果为 $\lambda^{-1-\lambda}\Gamma(1+n)$，否则将输出

$$\int_0^{\infty} \frac{r^n}{\exp\{\lambda r\}} dr,$$

这意味着Mathematica无法求解该问题。由此可以得归一化因子

$$N = \frac{\lambda^{3/2}}{\sqrt{\pi}},$$

对库仑势，归一化的“试验”波函数为

$$\Psi(r,\lambda) = \frac{\lambda^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-\lambda r}.$$

为保险起见，我们可以检验一下关系式两边的量纲。根据以前的讨论，我们知道关系式左边的量纲为 $Dim[E^{3/2}]$。为使指数运算 $\exp\{-\lambda r\}$ 有意义，乘积 λr 必须是无量纲的量，即 $Dim[\lambda r] = 1$。由此有 $Dim[\lambda] = \frac{1}{Dim[r]} = Dim[E]$，即

$$Dim[\Psi] = Dim[E^{3/2}] = Dim[\lambda^{3/2}]。$$

很显然，在以上推导中至少量纲是正确的。下面我们演示一下如何运用 Mathematica 语言作以上定义和计算。

采用 Mathematica V4.0 的对应计算为：

MATHEMATICA V4.0

In[2]:= $4\pi \int_0^{\infty} r^2 E^{-2\lambda r} dr$ (* 积分 *)

Out[2]= $4\pi \quad If[\mathrm{Re}[\lambda]>0, \frac{1}{4\lambda^3}, \int_0^\infty e^{-2\lambda r} r^2 dr]$

输出的含义是：当 $\mathrm{Re}\,\lambda > 0$ 时，计算结果为 π/λ^3 ,否则，Mathematica 无法求解，将返回输入形式 $4\pi\int_0^\infty e^{-2\lambda r} r^2 dr$。完整的结果应是：

$$N^2 \frac{4\pi}{4\lambda^3} = 1 \qquad \Rightarrow \qquad N = \sqrt{\frac{\lambda^3}{\pi}} \text{.}$$

下一步，我们将借助引入的“试验”波函数求动能项的期望值。由于我们只讨论基态的能量本征值，而对基态量子数 $l=0$，此时在径向中心力场势情况下可采用拉普拉斯算子形式为

$$\Delta \equiv \nabla^2 = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} \text{.}$$

其期望值为

$$\begin{aligned}
\int d^3x \Psi^*(r,\lambda)\Delta\Psi(r,\lambda) &= \frac{\lambda^3}{\pi}\int d^3x e^{-\lambda r}\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right)e^{-\lambda r} \\
&= \frac{\lambda^3}{\pi} 4\pi \int_0^\infty dr\left(r^2\lambda^2 - 2r\lambda\right)e^{-2\lambda r} \\
&= 4\lambda^3\left[\lambda^2 \frac{\Gamma(3)}{(2\lambda)^3} - 2\lambda\frac{\Gamma(2)}{(2\lambda)^2}\right] \\
&= 4\lambda^3\left(-\frac{1}{4\lambda}\right) = -\lambda^2 \text{.}
\end{aligned}$$

我们可以看到这里的量纲检验仍然是正确的。我们在下式中省略了 Dim[⋯]符号:

$$x^3\Psi\frac{1}{x^2}\Psi \to E^{-3}E^{3/2}E^2E^{3/2} = E^2 \to \lambda^2 \text{.}$$

动能项的期望值为

$$\left\langle \frac{\vec{p}^{\,2}}{2\mu} \right\rangle = \int d^3x \Psi^*(r,\lambda)\left(-\frac{\Delta}{2\mu}\right)\Psi(r,\lambda) = \frac{\lambda^2}{2\mu} \text{.} \qquad (8.2.12)$$

相应的 Mathematica V4.0 计算过程为

MATHEMATICA V4.0

In[3]:= $\psi[r\_,\lambda\_] := \frac{\lambda^{3/2}}{\sqrt{\pi}} E^{-\lambda r}$ (* 定义“试验”波函数 *)

In[4]:= $g[r\_,\lambda\_] := D[\psi[r,\lambda],\{r,2\}] + \frac{2}{r} D[\psi[r,\lambda],\{r,1\}]$

(* 轨道角动量为零的有效拉普拉斯算符 *)

In[5]:= $4\pi\int_0^\infty r^2\psi[r,\lambda]g[r,\lambda]dr$

Out[5]= $4\sqrt{\pi}\quad \lambda^{3/2}\quad If[\mathrm{Re}[\lambda]>0,-\frac{\sqrt{\lambda}}{4\sqrt{\pi}},\int_0^\infty e^{-r\lambda}r^2\left(-\frac{2e^{-r\lambda}\lambda^{5/2}}{\sqrt{\pi}r}+\frac{e^{-r\lambda}\lambda^{7/2}}{\sqrt{\pi}}\right)dr]$

Mathematica 表达式 D[psi[r,lambda],{r,n}]功能为，以 r 为变量对$\Psi(r,\lambda)$求 n 次偏导。幂指数势函数$V(r)=ar^n$的期望值为

$$\int d^3x\Psi^*(r,\lambda)V(r)\Psi(r,\lambda)=\frac{\lambda^3}{\pi}4\pi a\int_0^\infty r^{n+2}e^{-2\lambda r}dr=\frac{\lambda^3}{\pi}4\pi a\frac{\Gamma(n+3)}{(2\lambda)^{n+3}}.$$

即

$$\langle V(r)\rangle\equiv\int d^3x\Psi^*(r,\lambda)V(r)\Psi(r,\lambda)=4a\lambda^3\frac{\Gamma(n+3)}{(2\lambda)^{n+3}}. \qquad (8.2.13)$$

量纲分析要求

$$V=ar^n\quad\rightarrow\quad aE^{-n}\quad\rightarrow\quad E$$

即耦合常数a的量纲为

$$a\quad\rightarrow\quad E^{n+1}.$$

则方程(8.2.13)的量纲也是正确的，即

$$a\lambda^{-n}\quad\rightarrow\quad E^{n+1}E^{-n}=E\ .$$

对应的 Mathematica V4.0 的指令为：

MATHEMATICA V4.0

In[6]:= $\int_0^\infty r^{n+2}E^{-2\lambda r}dr$ (* 积分 *)

Out[6]= $If[\mathrm{Re}[\lambda]>0\,\&\&\,\mathrm{Re}[n]>-3,2^{-3-n}\lambda^{-3-n}Gamma[3+n],\int_0^\infty e^{-2r\lambda}r^{2+n}dr]$

结合方程(8.2.12)和(8.2.13)，可得能量表示为

$$E(\lambda)=\frac{\lambda^2}{2\mu}+\frac{a}{2}\frac{\Gamma(n+3)}{(2\lambda)^n}\ . \qquad (8.2.14)$$

对于任何$\lambda>0$的值，这一能量解始终是能量值“真解”的上界：$E_{true}\le E(\lambda)$。通过求可使$E(\lambda)$取最小值的变分参数λ值，即解出$\lambda_{\min}$，就可以很容易地改进这一能量上限，使其逼近真解。显然，$\lambda_{\min}$由下式给出

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial\lambda}=0\ .$$

对公式（8.2.14）求偏导，可得

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial\lambda}=\frac{\lambda}{\mu}-an\frac{\Gamma(n+3)}{(2\lambda)^{n+1}}=0\ .$$

求解该方程得到

$$\lambda_{\min}=\left[\frac{an\mu\Gamma(n+3)}{2^{n+1}}\right]^{1/(n+2)}. \qquad (8.2.15)$$

将这一结果反代回关系式(8.2.14)，即可得改进后的能量本征值上限

$$E_{\text{var}}=E(\lambda_{\min})=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\mu}\right)^{n/(n+2)}\left[\frac{an\Gamma(n+3)}{2^{n+1}}\right]^{2/(n+2)}\left(1+\frac{2}{n}\right). \qquad (8.2.16)$$

对应的 Mathematica V4.0 的程序为：

MATHEMATICA V4.0

In[7]:= $e[\lambda\_]:=\lambda^2/(2\mu)+a/2\quad Gamma[n+3]/(2\lambda)^n$ (* 定义函数 $E(\lambda)$ *)

In[8]:= D[e[λ],λ]

(* 对参数λ作微分（注意:D[e[λ],{λ,1}]等效于 D[e[λ],λ]）): *)

Out[8]= $\frac{\lambda}{\mu}-2^{-1-n}\,a\,n\,\lambda^{-1-n}\,\text{Gamma}[3+n]$

(* 解方程求 $\lambda_{\min}$ *)}

In[9]:= $Solve[\lambda/\mu-2^{-1-n}an\lambda^{-1-n}\quad Gamma[3+n]==0,\lambda]$

Out[9]= $\left\{\left\{\lambda\to(2^{-1-n}an\mu\quad Gamma[3+n])^{\frac{1}{2+n}}\right\}\right\}$

In[10]:= $e[(2^{-1-n}an\mu\quad Gamma[3+n])^{1/(2+n)}]$ (* 计算 $E(\lambda_{\min})$ *)

Out[10]= $\frac{(2^{-1-n}an\mu\quad Gamma[3+n])^{\frac{2}{2+n}}}{2\mu}+2^{-1-n}a\left((2^{-1-n}an\mu Gamma[3+n])^{\frac{1}{2+n}}\right)^{-n}\ Gamma[3+n]$

(* 注意：指令 PowerExpand[expr] 的功能为将所有乘积和指数作幂次展开。% 代表 Mathematica 输出的最后的一个表达式，在此即为上面最后一个表达式，即 Out[11]}。*)

In[11]:= PowerExpand[%]

Out[11]= $2^{\frac{(-4-3n)}{2+n}}a^{\frac{2}{2+n}}n^{\frac{2}{2+n}}\mu^{-\frac{n}{2+n}}Gamma[3+n]^{\frac{2}{2+n}}+2^{\frac{(-2-2n)}{2+n}}a^{\frac{2}{2+n}}n^{-\frac{n}{2+n}}\mu^{-\frac{n}{2+n}}Gamma[3+n]^{\frac{2}{2+n}}$

(*---*)

库仑势：将 $a=-\alpha$ 和 $n=-1$ 代入，可得

$$E_{true}\le-\frac{\alpha^2\mu}{2}.$$

可以看出，表达式的右边正好是氢原子基态能量，即等号是严格成立的。显然，这是由于我们恰好选取氢原子基态波函数作为“ 试验 ”波函数引来的。对于 $\alpha=1$ 和 $\mu=1$ 情况，能量

数值解为 $E=-0.5$。这一处理的 Mathematica V3.0 表述式为

与上面指令对应的 Mathematica V4.0 版本如下：

MATHEMATICA V4.0

```
In[13]:= e[λ_,n_,a_,μ_] := λ^2/(2μ) + a/2  Gamma[n+3]/(2λ)^n
(* 定义需要最小化的函数 *)
In[14]:= FindMinimum[e[λ,-1,-1,1], {λ,0.5}]
    (* 以变分参数λ=0.5为起始点，求最小值 *)
Out[14]= {-0.5, {λ → 1.}
    (* 这可以理解为λmin =1时，能量最小值Emin =-0.5*)
```

线性势：$V(r)=ar$。将 $n=1$ 代入关系式（8.2.16)，得到

$$E_{true} \le E_{\text{var}} = \left(\frac{3}{2}\right)^{5/3}\left(\frac{a^2}{\mu}\right)^{1/3}.$$

将这一结果按关系式(8.2.6)的格式重写出来，有

$$E_{true} \le \frac{3^{5/3}}{2^{4/3}}\left(\frac{a^2}{2\mu}\right)^{1/3} = 2.4764\left(\frac{a^2}{2\mu}\right)^{1/3}. \tag{8.2.17}$$

而基态能量的“真解” E_{true} 可由 Airy 函数[8][9]的第一个零点给出，

$$E_{true} = 2.3381\left(\frac{a^2}{2\mu}\right)^{1/3}.$$

比较两种结果，可以看到我们求得的原始上限 E_{var} 与真值的相对误差非常小.

$$\frac{E_{\text{var}} - E_{true}}{E_{true}} \cong 6\%.$$

由此我们在不具体求解薛定格方程的情况下，解析地推导出线性势基态本征能量，其数值结果与“真解”有很好的近似。

对应的 Mathematica V4.0 版本为：

MATHEMATICAV4.0

```
In[15]:= e[λ_,n_,a_,μ_] := λ^(2/(2μ)) a/2  Gamma[n+3]/(2λ)^n
        (* 定义能量函数 *)
In[16]:= FindMinimum[e[λ,1,1,1],{ λ,0.5}]
        (* 以变分参数λ=0.5为起始点，求最小值。 *)
```

```
Out[16]= {1.96556,{ λ -> 1.14471}}
```

将 $n=a=1$ 代入公式(8.2.15),(8.2.16)和(8.2.17)，可对以上结果进行检验。通常将计算结果绘图显示，有助于进行比较。令 $2\mu=1$，我们分别绘制函数 $E_{true}=2.3381a^{2/3}$ 和 $E_{\mathrm{var}}=2.4764a^{2/3}$，然后借助 Mathematica V3.0 的 Show 指令将两图形合在一起进行比较。

MATHEMATICA V3.0

定义函数

```
In[17]:= etrue[a_] := 2.3381 a^(2/3)
In[18]:= eupper[a_] := 2.4764 a^(2/3)
In[19]:=plot1=Plot[etrue[a],{a,0,3},    AxesLabel->{”a”,”E”},    TextStyle->
{FontSlant->”Italic”,FontSize->14}]   (* 绘制Etrue(plot1) *)
```

(* AxesLabel: 定义坐标轴的表述； TextStyle 定义字型和字体大小。*)

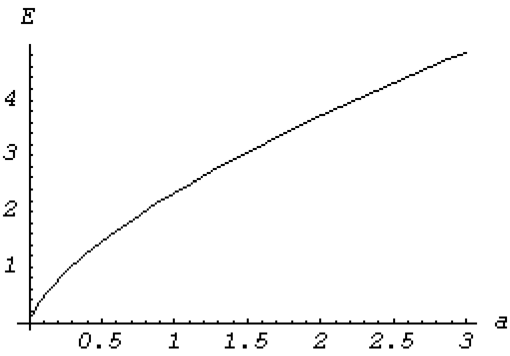

图8.2.2 线性势基态能量真值 E_{true}。

```
In[20]:=plot2=Plot[eupper[a],{a,0,3},AxesLabel->{”a”,”E”},TextStyle->
        {FontSlant ->”Italic”,FontSize->14}]      (* 绘制Evar(plot2) *)
```

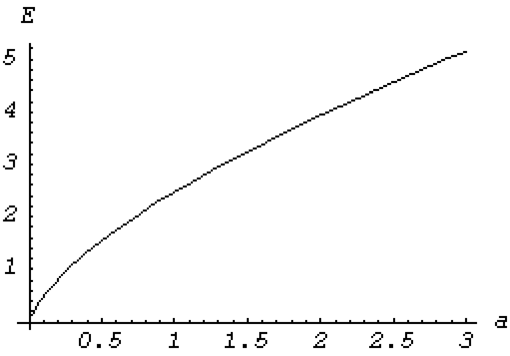

图8.2.3 线性势基态的变分上限能量 E_{var}。

```
In[21]:= Show[plot1,plot2]   (* 将{\tt plot1}与{\tt plot2}合并绘制 *)
```

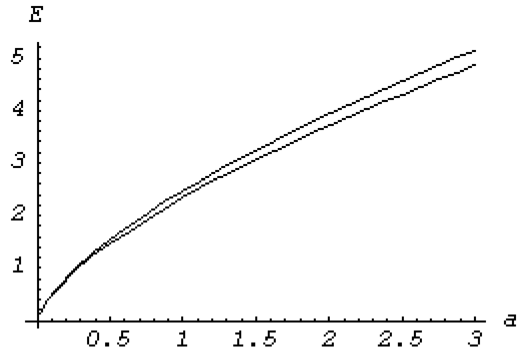

图8.2.4 线性势基态能量真值和变分上限。