ЛЕКЦИЯ 14

ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД

Еще один мощный метод нахождения низших энергетических уровней - вариационный метод. Рассмотрим функционал

$$J(\psi,\psi^*) = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \int dx\ \psi^*(x)\hat{H}\ \psi(x),$$

где x – весь набор переменных. Функции ψ предполагаются нормированными:

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int dx\ \psi^*(x)\ \psi(x) = 1.$$

Решаем задачу на условный экстремум, т.е. ищем функции, доставляющие функционалу экстремум при дополнительном условии нормировки. Используем метод Лагранжа, т.е. требуем

$$\delta\{\int dx\ \psi^*(x)\hat{H}\ \psi(x) - \lambda\int dx\ \ \psi^*(x)\ \psi(x)\} = 0,$$

или

$$\int dx\ \{\delta\psi^*(\hat{H}\psi - \lambda\psi) + (\psi^*\hat{H} - \lambda\psi^*)\delta\psi\} = 0.$$

Поскольку $\delta\psi^*$ и $\delta\psi$ считаются независимыми вариациями, то экстремумы достигаются на функциях ψ, удовлетворяющих уравнениям

$$\hat{H}\psi = \lambda\psi, \quad \hat{H}\psi^* = \lambda^*\psi^*.$$

Видим, что условие экстремума есть стационарное уравнение Шредингера, если отождествить $\lambda = E$. Поскольку $\hat{H}$ - эрмитов оператор, то $\lambda^* = \lambda$, и уравнения для ψ и ψ^* эквивалентны - получаются друг из друга операцией комплексного сопряжения ($\hat{H}$ - вещественный оператор). Таким образом, вместо того, чтобы решать уравнение Шредингера, можно искать функции, которые доставляют экстремум функционалу J.

Покажем, что абсолютный минимум функционалу J дает волновая функция основного состояния. Возьмем собственные функции гамильтониана

$$\hat{H}\varphi_n = E_n\varphi_n, \qquad \langle\varphi_n|\varphi_m\rangle = \delta_{nm},$$

и разложим по ним произвольную функцию ψ:

$$\psi = \sum_n a_n\varphi_n.$$

Из условия нормировки следует, что

$$\sum_n |a_n|^2 = 1.$$

Подставляем разложение в функционал:

$$J = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \sum_{n,m} a_n^* a_m\langle\varphi_n|\hat{H}|\varphi_m\rangle = \sum_{n,m} a_n^* a_m\ E_m\delta_{nm} = \sum_n E_n|a_n|^2.$$

Пусть E_0 - энергия основного состояния, тогда $E_n \geq E_0$, и

$$J = \sum_n E_n|a_n|^2 \geq E_0 \sum_n |a_n|^2 = E_0 \quad \Rightarrow \quad J \geq E_0.$$

Но, если $\psi = \varphi_0$, то

$$J = E_0.$$

Таким образом, функционал J *имеет минимум*, и он достигается именно на функции φ_0. Это его минимальное значение равно E_0 , что и составляет основу вариационного метода при отыскании энергии основного состояния.

На вариационный метод позволяет найти и следующие энергетические уровни. Пусть нашли E_0 как минимум функционала, достигаемого на функции $\psi=\varphi_0$. Будем искать энергию E_1 и функцию φ_1 из условия минимума функционала при дополнительных ограничениях

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1, \qquad \langle\psi|\varphi_0\rangle = 0.$$

Доказательство почти такое же, как в предыдущем случае. Имеем

$$J = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \sum_n E_n|a_n|^2,$$

где по-прежнему

$$\sum_n |a_n|^2 = 1,$$

но теперь из условия $\langle\psi|\varphi_0\rangle=0$ следует $a_0=0$, и потому

$$J = \sum_{n\geq 1} E_n|a_n|^2 \geq E_1 \sum_{n\geq 1} |a_n|^2 = E_1.$$

Таким образом,

$$J \geq E_1,$$

причем минимум достигается на $\psi=\varphi_1$.

Высшие энергетические уровни находятся аналогично. Значение E_n находится как минимум функционала на функциях, подчиненных условиям

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1, \quad \langle\psi|\varphi_n\rangle = \langle\psi|\varphi_1\rangle = \ldots = \langle\psi|\varphi_{n-1}\rangle = 0.$$

До сих пор рассмотрение было точным, но решение вариационной задачи обычно не проще, а сложнее непосредственного решения уравнения Шредингера. Но есть еще приближенный метод, и очень эффективный, - прямой вариационный метод, или метод Ритца. В этом методе экстремумы ищутся не на всем множестве квадратично интегрируемых функций, а только на пробных функциях, принадлежащих весьма узкому классу. А именно, выбирают функции какого-то заданного вида, но зависящие от некоторого числа параметров:

$$\psi = \psi(x|\alpha, \beta, \ldots)\ .$$

Тогда и функционал

$$J = \langle\psi|\psi\rangle = \int \psi^*(x|\alpha, \beta, \ldots)\hat{H}\ \psi(x|\alpha, \beta, \ldots)\mathrm{d}x = J(\alpha, \beta, \ldots),$$

будет функцией этих параметров, и отыскание его экстремума сводится к отысканию экстремума функции нескольких переменных α, β, ..., а это весьма простая задача из области обычного математического анализа. Если пробные функции заранее нормированы (а это всегда делают), то минимум будет находиться из решения системы обычных уравнений

$$\frac{\partial J}{\partial \alpha} = 0, \qquad \frac{\partial J}{\partial \beta} = 0, \ldots,$$

откуда получаются значения α_0, β_0,..., для которых, как следует из строгого рассмотрения, всегда

$$J(\alpha_0, \beta_0, \ldots) \geq E_0.$$

Если класс пробных функций выбран удачно, то можно приближенно положить

$$E_0 = J(\alpha_0, \beta_0, \ldots), \qquad \varphi_0 = \psi(x \,|\, \alpha_0, \beta_0, \ldots).$$

Главное искусство, таким образом, выбор подходящего класса пробных функций. Здесь нужно использовать всю наличную информацию, дополняя ее интуицией. Следующие уровни находятся, как описано выше. Функция ψ берется из того же класса, но не только нормированной, но и ортогональной к приближенной функции φ_0 основного состояния, уже найденной. Практически метод используют для нахождения нескольких нижних уровней, так как с ростом номера уровня резко возрастают вычислительные трудности из-за множества дополнительных условий.

Пример. Попробуем найти энергию основного состояния атома водорода с гамильтонианом

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{r}.$$

В основном состоянии l=0, а потому в сферических координатах волновая функция зависит только от r, но не от θ и φ :

$$\psi = \psi(r).$$

Она должна очень быстро стремиться к нулю при $r \to 0$, а потому можно попытаться положить

$$\psi = P_n(r)e^{-\beta r},$$

где $P_n(r)$ - некоторый полином, а β - варьируемый параметр. Но в вариационном исчислении доказывается, что функция, доставляющая минимум функционалу, не может иметь нулей в конечной области (а функция, доставляющая (n+1)- й экстремум, имеет n нулей - это теорема об узлах). Поэтому для волновой функции основного состояния полином P_n должен быть просто константой, и множество пробных функций есть

$$\psi(r \,|\, \beta) = Ae^{-\beta r}, \qquad \beta > 0.$$

Дальше будут полезны интегралы

$$I_n(\beta) \equiv \int_0^\infty r^n e^{-\beta r} dr = \frac{n!}{\beta^{n+1}},$$

которые получаются дифференцированием по β основного интеграла

$$I_0(\beta) \equiv \int_0^\infty e^{-\beta r} dr = \frac{1}{\beta}.$$

Находим константу A из условия нормировки:

$$1 = \int dV\psi^*\psi = \int_0^\infty r^2 \mathrm{d}r \int d\Omega\psi^*(r)\,\psi(r) = 4\pi A^2 \int r^2 \mathrm{d}r e^{-2\beta r} = 4\pi A^2 I_2(2\beta) = 4\pi A^2 \frac{2!}{(2\beta)^3} = \frac{\pi A^2}{\beta^2},$$

откуда

$$A = \sqrt{\frac{\beta^3}{\pi}} \Rightarrow \psi(r\,|\,\beta) = \sqrt{\frac{\beta^3}{\pi}}\, e^{-\beta r}.$$

Вычисляем функционал $J(\beta)$. Учитывая, что

$$\nabla^2 (e^{-\beta r}) = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d}{dr} e^{-\beta r}\right) = -\frac{2\beta}{r} e^{-\beta r} + \beta^2 e^{-\beta r}$$

получим (элементарные выкладки с использованием I_n опускаем)

$$J(\beta) = \int dV \psi^* \hat{H}\psi = 4\pi \frac{\beta^3}{\pi} \int_0^\infty r^2 dr\; e^{-\beta r}\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{r}\right)e^{-\beta r} = \frac{\hbar^2\beta^2}{2\mu} - e^2\beta.$$

Ищем минимум

$$0 = \frac{\partial J(\beta)}{\partial\beta} = \frac{\hbar^2\beta}{\mu} - e^2 \Rightarrow \beta_0 = \frac{\mu e^2}{\hbar^2} = \frac{1}{a},$$

где a-радиус Бора. Для приближенной волновой функции основного состояния получаем

$$\psi_0(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}.$$

Энергия основного состояния приближенно вычисляется как $J(\beta_0)$:

$$E_0 = J(\beta_0) = \frac{\hbar^2\beta_0^2}{2\mu} - e^2\beta_0 = -\frac{e^2}{2a},$$

т.е.

$$E_0 = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}.$$

На самом деле результаты получились точными. Это потому, что слишком уж хорошую выбрали пробную функцию. Если бы взяли

$$\psi(r\,|\,\beta) = A\, e^{-\beta r^2},$$

то результаты получились бы значительно хуже.

В качестве полезного упражнения предлагается решить аналогичную задачу для одномерного гармонического осциллятора

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2,$$

взяв как раз пробные функции вида

$$\psi(x\,|\,\beta) = A\,\mathrm{e}^{-\beta x^2}, \quad \beta>0.$$

ОСНОВЫ КВАЗИРЕЛЯТИВИСТСКОЙ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

Будем искать релятивистские поправки к нерелятивистской квантовой физике. В последовательной релятивистской квантовой теории возможны процессы рождения частиц, которые в рамках нашего курса не могут быть учтены, почему мы и говорим не о релятивистской квантовой теории, а о релятивистских поправках к нерелятивистской квантовой теории, или о квазирелятивистском приближении.

Дальше будет очень полезным следующий эвристический способ «вывода» уравнения Шредингера. Берем классический гамильтониан свободной частицы

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu},$$

заменяем в нем классические величины по правилу

$$\hat{H} \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \qquad \mathbf{p} \to -i\hbar\nabla$$

и действуем полученными операторами на волновую функцию:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi.$$

Ясно, что это уравнение не обладает свойством релятивистской инвариантности. При переходе к другой системе отсчета энергия и квадрат импульса преобразуются по-разному. В уравнении Шредингера стоит первая производная по времени, но вторые производные по координатам, а время и пространственные координаты в теории относительности должны быть формально равноправны.

Напомним основные положения специальной теории относительности (СТО). Пространство Минковского состоит из 4-векторов

$$\underset{\to}{x} = (x^0, x^1, x^2, x^3),$$

где

$$x^0 = \mathrm{c}t, \quad \text{а} \quad \{x^1, x^2, x^3\} = \mathbf{x}$$

есть обычный 3-вектор. Верхние индексы отвечают контравариантным компонентам векторов. Можно перейти к ковариантным векторам и наоборот по правилу

$$x_\nu = g_{\nu\lambda}x^\lambda, \quad x^\nu = g^{\nu\lambda}x_\lambda,$$

где g - метрический тензор:

$$g^{\mu\nu} = g_{\nu\mu} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Скалярное произведение в пространстве Минковского вводится как

$$(\underset{\to}{y},\underset{\to}{x}) = y_0x^\nu = g_{\nu\lambda}y^\nu x^\lambda = g^{\nu\lambda}y_\nu x_\lambda = x^0y^0 - (\mathbf{x},\mathbf{y}),$$

и оно является 4-скаляром, или инвариантом преобразований Лоренца. В частности, скалярный квадрат самого 4-вектора записывается как

$$(\underset{\to}{x})^2 = (x^0)^2 - \mathbf{x}^2.$$

Преобразования Лоренца есть как раз линейные преобразования, сохраняющие скалярные квадраты 4-векторов:

$$x'^\mu = \Lambda^\mu{}_\nu x^\nu,\ (\underset{\to}{x}',\underset{\to}{x}') = (\underset{\to}{x},\underset{\to}{x})$$

откуда нетрудно получить основное свойство матрицы Лоренца

$$\Lambda g\Lambda^T = g.$$

Преобразования Лоренца описывают переход от одной инерциальной системы отсчета к другой (вращения и движения, но не трансляции). В частности, если штрихованная система отсчета движется относительно исходной вдоль общей оси x^1=x со скоростью V, то матрица Лоренца такова:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} & \frac{-\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} & 0 & 0 \\ \frac{-\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} & \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad \beta \equiv \frac{V}{c}.$$

В СТО энергия E и импульс $\mathbf{p}$ объединяются в 4-вектор

$$\underset{\to}{p} = (p^0,p^1,p^2,p^3),$$

где

$$p^0 = \frac{E}{c}, \quad (p^1,p^2,p^3) = \mathbf{p}.$$

При преобразованиях Лоренца

$$p^\mu \to p'^\mu = \Lambda^\mu{}_\nu p^\nu.$$

Квадрат 4-импульса есть инвариант:

$$p^\nu p_\nu = (\frac{E}{c})^2 - \mathbf{p}^2 = \mu^2c^2 = \mathrm{inv},$$

где μ - масса частицы (в последовательной теории это есть ее определение!). Преобразование Лоренца сохраняет 4-скалярные произведения, в частности

$$p^\mu x_\mu = p'^\mu x'_\mu.$$

Вернемся к квантовой теории. Начали с подстановок

$$H \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \qquad \mathbf{p} \to -i\hbar\nabla,$$

которые теперь можно объединить в ковариантную подстановку

$$p^\mu \to i\hbar\nabla^\mu, \qquad \nabla^\mu \equiv \frac{\partial}{\partial x_\mu}.$$

В частности, если взять релятивистское выражение для энергии

$$E = \sqrt{\mathbf{p}^2c^2 + \mu^2c^4}$$

и сделать в нем эти подстановки, получим нечто вроде релятивистского обобщения уравнения Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \sqrt{-\hbar^2c^2\nabla^2 + \mu^2c^4}\,\psi.$$

Но здесь непонятно, что такое корень из оператора. Правда, его можно попытаться разложить в ряд Тейлора, но тогда возникнут производные сколько угодно высокого порядка - тоже нехорошо. Связь $\frac{\partial\psi}{\partial t}$ с $\psi(\mathbf{r})$ не будет локальной, и фактически выписанное уравнение, как можно показать, есть *интегральное уравнение*. От такого уравнения отказываемся, так как и соответствующая теория пока не построена (формально ее можно построить и некие ее результаты даже используются, но ничего хорошего на этом пути не получается).

Будем действовать по другому, исходя из выражения не для самой энергии, а для ее квадрата:

$$E^2 = \mathbf{p}^2c^2 + \mu^2c^4.$$