微扰论2

II. 简并微扰论

当体系存在简并时,

首先我们也无法确定微扰初态处于哪个简并态上

其次使用非简并微扰方法来处理简并态之间的

微扰贡献会得到无穷大修正的怪异结论

示例：一维简谐振子

$$\hat{H}_0 = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + \hat{V}(x,y) = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\left(x^2 + y^2\right)$$

$$\begin{aligned} |0\rangle &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\eta^2/2}, \\ |1\rangle &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \sqrt{2}\eta e^{-\eta^2/2}, \end{aligned}$$

基态能量和本征函数为

$$\eta = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$$

$$E_0 = \hbar\omega, \quad |0,0\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} e^{-(\xi^2+\eta^2)/2}$$

第一激发态能量为 $E_1 = 2\hbar\omega$，其本征函数是二重简并

$$|1,0\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}\sqrt{2}\eta e^{-(\xi^2+\eta^2)/2},$$

$$|0,1\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}\sqrt{2}\xi e^{-(\xi^2+\eta^2)/2},$$

施加一个小微扰作用

$$\hat{W} = \alpha m \omega^2 xy$$

一阶微扰

$$\left\langle 0,0 \middle| \hat{W} \middle| 0,0 \right\rangle = \left\langle 1,0 \middle| \hat{W} \middle| 1,0 \right\rangle = \left\langle 0,1 \middle| \hat{W} \middle| 0,1 \right\rangle = 0$$

二阶微扰

$$\left\langle 1,0 \middle| \hat{W} \middle| 0,1 \right\rangle \neq 0 \qquad \delta E \sim \frac{W_{nm}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \sim \frac{\text{finite}}{0}$$

二阶微扰修正是无穷大，微扰理论就完全失效了。

一个小扰动绝对不会毁坏原来的二维谐振子，
什么地方出错了？

加入微扰后，物理体系的完整哈密顿算符是

$$\hat{H} = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2) + \alpha m\omega^2 xy$$

微扰理论失效的主要原因是我们无法通过
未受微扰的哈密顿算符的本征函数
来有效地逼近完整哈密顿算符的本征函数。

H_0具有二维旋转对称性：
(x,y)平面内任意方向
都是等价的

体系存在简并

微扰作用破坏了此旋转对称性

当 x=+y 和 x=-y 时，微扰作用具有完全不同的行为

$$\hat{W} = \begin{cases} +\alpha m\omega^2 x^2, & x = +y \\ -\alpha m\omega^2 x^2, & x = -y \end{cases}$$

施加微扰后，原来(x,y)平面内的旋转对称性被破坏，微扰作用选取了两个特殊方向 $x = \pm y$,从而使得完整的势能函数成为一个椭圆势函数（其长短轴分别沿着 x=+y 和 x=-y 方向）

$$V(x,y) + W(x,y) = \frac{1}{2}m\omega^2 \left[(1+\alpha)\left(\frac{x+y}{\sqrt{2}}\right)^2 + (1-\alpha)\left(\frac{x-y}{\sqrt{2}}\right)^2\right]$$

这是原坐标系中整体势函数的表达式。用$|1,0\rangle$和$|0,1\rangle$的线性组合来表示整体哈密顿算符的本征函数较为复杂。

选取为$x=\pm y$方向为新坐标系的x'和y'方向来简化势函数

$$V(x,y)+W(x,y)=\frac{1}{2}m\omega^2\left[(1+\alpha)\left(\frac{x'}{\sqrt{2}}\right)^2+(1-\alpha)\left(\frac{y'}{\sqrt{2}}\right)^2\right]$$

此时整体哈密顿算符的本征函数是沿椭圆势长轴的谐振子本征函数和沿椭圆势短轴的谐振子本征函数的直积表示。因为未受微扰体系存在简并(具有旋转对称性)，我们可以选择 $x=\pm y$ 方向为坐标轴来描述未受微扰体系的本征矢。

施加微扰W后，体系的本征矢就不会发生剧烈变化。

1）椭圆势的长短轴方向与微扰强度α无关，
仅仅和微扰势的形式 xy 有关

2）微扰引起的体系能量劈裂大小和微扰强度紧密相关

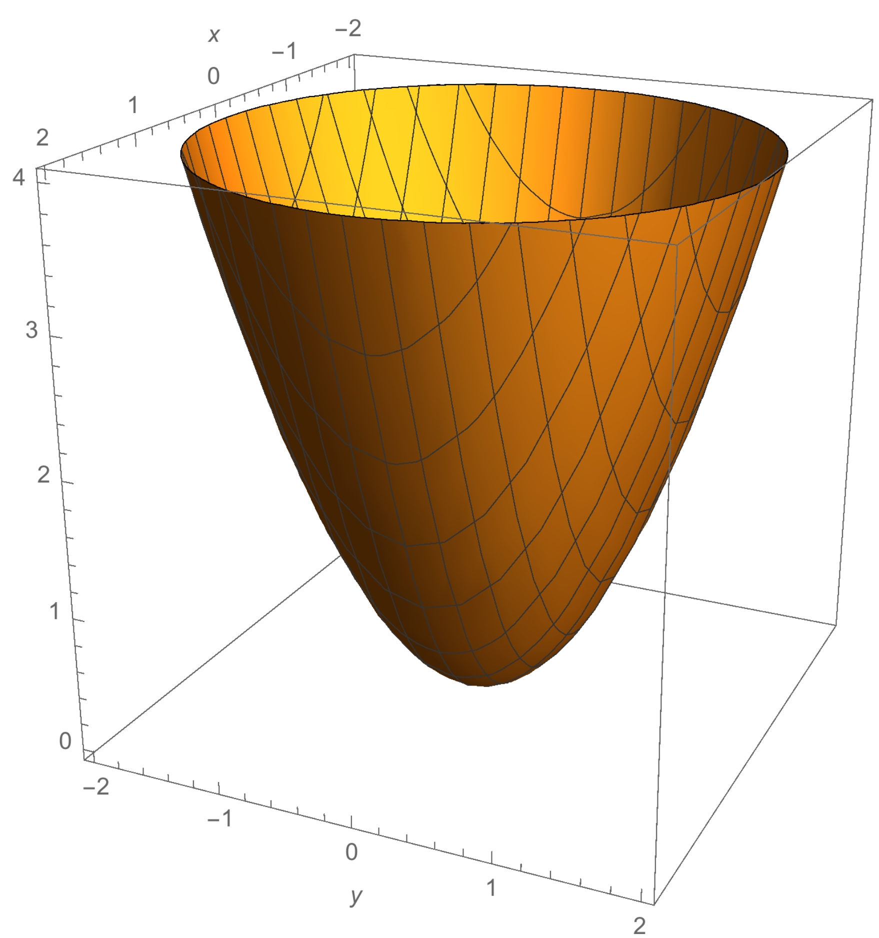
$$\hbar\omega\rightarrow\hbar\omega\sqrt{1\pm\alpha}\approx\hbar\omega\left(1\pm\frac{\alpha}{2}\right)$$

我们从简谐振子势微扰计算中学到

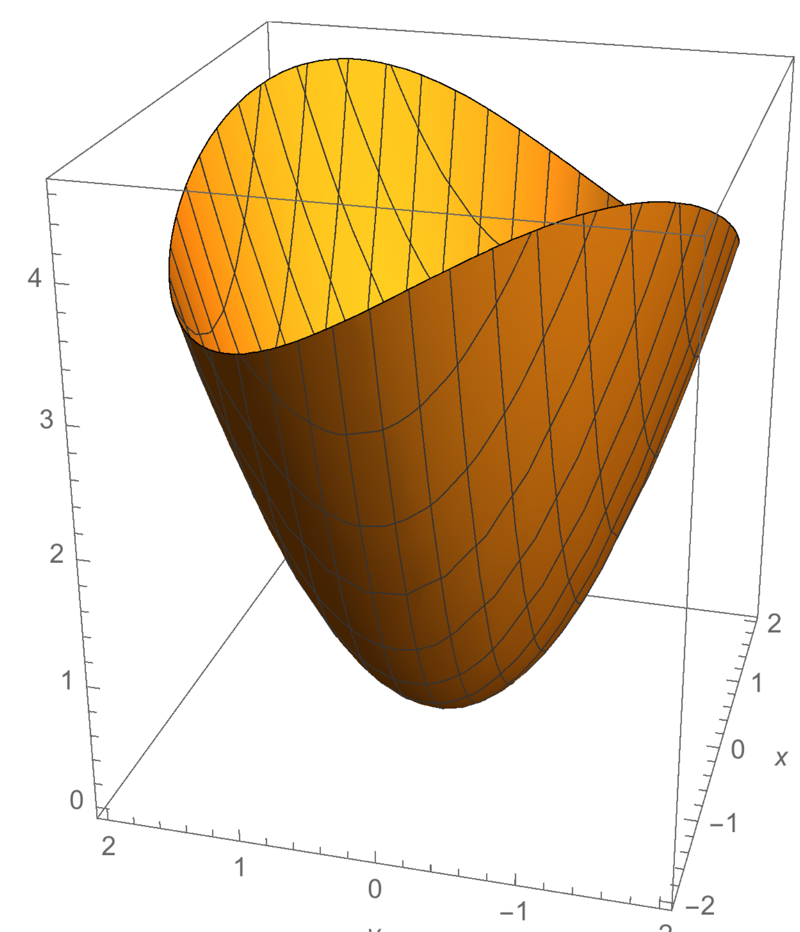
考虑微扰项贡献之前，

重新选取简并子空间的基矢方向，

使得微扰贡献在重新定义的子空间中是对角化的。



x^2+y^2



$x^2+y^2+0.3xy$

简并微扰

在一阶微扰水平上

$$\hat{W}\psi_a^{(0)} + \hat{H}_0\psi_a^{(1)} = E_a^{(0)}\psi_a^{(1)} + E_a^{(1)}\psi_a^{(0)}$$

用 $\left\langle \psi_b^{(0)} \right|$标积上述方程

$$\left\langle \psi_b^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \psi_a^{(0)} \right\rangle = \left(E_a^{(0)} - E_b^{(0)} \right) \left\langle \psi_b^{(0)} \middle| \psi_a^{(1)} \right\rangle + E_a^{(1)} \delta_{ab}$$

$$E_a^{(0)} = E_b^{(0)} = E_0^{(0)}$$

$$\left\langle \psi_b^{(0)} \middle| \psi_a^{(0)} \right\rangle = 0$$

要求

$$0$$

要求$\left\langle\psi_b^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\psi_a^{(0)}\right\rangle = 0$

在$\hat{H}_0$的本征值 $E_0^{(0)}$ 所张开的希尔伯特空间中重新定义基矢，并使得新基矢是$\hat{W}$的本征函数，从而有

$$\left\langle\psi_b'^{(0)}\middle|\hat{W}\middle|\psi_a'^{(0)}\right\rangle = \lambda_a\delta_{ab}$$

$$V(x,y)+W(x,y)=\frac{1}{2}m\omega^2\left[(1+\alpha)\left(\frac{x+y}{\sqrt{2}}\right)^2+(1-\alpha)\left(\frac{x-y}{\sqrt{2}}\right)^2\right]$$

$$V(x,y)+W(x,y)=\frac{1}{2}m\omega^2\left[(1+\alpha)\left(\frac{x'}{\sqrt{2}}\right)^2+(1-\alpha)\left(\frac{y'}{\sqrt{2}}\right)^2\right]$$

具体处理方法

设 $E_\ell^{(0)}$ 有 f_ℓ 重简并

$$\hat{H}_0 \phi_{\ell k}^{(0)} = E_\ell^{(0)} \phi_{\ell k}^{(0)}, \quad (k = 1, 2, \cdots, f_\ell)$$

取零级波函数为

$$\phi_\ell^{(0)} = \sum_{k=1}^{f_\ell} a_{\ell k}^{(0)} \phi_{\ell k}^{(0)}$$

代入到物理体系的薛定谔方程

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W})\psi = E\psi$$

得

$$\lambda^0 : \hat{H}_0 \psi_\ell^{(0)} = E_\ell^{(0)} \psi_\ell^{(0)}$$

$$\lambda^1 : \hat{H}_0 \psi_\ell^{(1)} + \hat{H}_1 \psi_\ell^{(0)} = E_\ell^{(0)} \psi_\ell^{(1)} + E_\ell^{(1)} \psi_\ell^{(0)}$$

$$\phi_\ell^{(0)} = \sum_{k=1}^{f_\ell} a_{\ell k}^{(0)} \phi_{\ell k}^{(0)} \qquad \psi_\ell^{(1)} = \sum_{k=1}^{f_\ell} \phi_{\ell k}^{(0)} a_{\ell k}^{(1)} + \sum_{\ell' \neq \ell} \phi_{\ell'}^{(0)} a_{\ell' \ell}$$

$$\boxed{\hat{H}_0 \psi_\ell^{(1)} + \hat{W} \psi_\ell^{(0)} = E_\ell^{(0)} \psi_\ell^{(1)} + E_\ell^{(1)} \psi_\ell^{(0)}}$$

用 $\phi_{\ell m}^{(0)}$ 标积上式可得 $\hat{W}$ 在 $\hat{H}_0$ 本征子空间$\{\phi_{\ell k}^{(0)}\}$的本征方程

$$\cancel{E_\ell^{(0)} a_{\ell m}^{(1)}} + \sum_{k=1}^{f_\ell} \left\langle \phi_{\ell m}^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \phi_{\ell k}^{(0)} \right\rangle a_{\ell k}^{(0)} = \cancel{E_\ell^{(0)} a_{\ell m}^{(1)}} + E_\ell^{(1)} a_{\ell m}^{(0)}$$

$$\sum_{k=1}^{f_\ell} \left[\underbrace{\left\langle \phi_{\ell m}^{(0)} \middle| \hat{W} \middle| \phi_{\ell k}^{(0)} \right\rangle}_{\hat{W}_{mk}} - E_\ell^{(1)} \delta_{mk} \right] a_{\ell k}^{(0)} = 0,$$

非零解要求 $\left| \hat{W}_{mk} - E_\ell^{(1)} \delta_{mk} \right| = 0$ $\Rightarrow$

$$\boxed{\begin{aligned} E &= E_\ell^{(0)} + E_{\ell n}^{(1)} \\ \psi_{\ell n}^{(0)} &= \sum_k \phi_{\ell k}^{(0)} a_{\ell k}^{n(0)} \end{aligned}}$$

示例I：二重简并体系

设 $\hat{H}_0$ 的某能级 $E_0^{(0)}$ 具有二重简并，简并态为

$$\hat{H}_0\psi_1^{(0)} = E_0^{(0)}\psi_1^{(0)}, \quad \hat{H}_0\psi_2^{(0)} = E_0^{(0)}\psi_2^{(0)},$$

对物理体系施加一个微扰 $\hat{W}$

$$\begin{pmatrix} E_0^{(0)} + \lambda W_{11} & \lambda W_{12} \\ \lambda W_{21} & E_0^{(0)} + \lambda W_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = E\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

薛定谔方程具有
非平庸解的条件是 $\det\begin{pmatrix} E_0^{(0)} + \lambda W_{11} - E & \lambda W_{12} \\ \lambda W_{21} & E_0^{(0)} + \lambda W_{22} - E \end{pmatrix} = 0$

$$E_{\pm} = E_0^{(0)} + \frac{\lambda}{2}(W_{11} + W_{22}) \pm \frac{\lambda}{2}\sqrt{(W_{11} - W_{22})^2 + 4W_{12}W_{21}}$$

$$E_{\pm} = E_0^{(0)} + \frac{\lambda}{2}(W_{11} + W_{22}) \pm \frac{\lambda}{2}\sqrt{(W_{11} - W_{22})^2 + 4W_{12}W_{21}}$$

相应的本征函数为

$$\frac{a_1^{(\pm)}}{a_2^{(\pm)}} = \frac{2W_{12}}{(W_{22} - W_{11}) \mp \sqrt{(W_{11} - W_{22})^2 + 4W_{12}W_{21}}}$$

$$\psi^{(\pm)} \propto a_1^{(\pm)}\psi_1 + a_2^{(\pm)}\psi_2$$

能级劈裂依赖于微扰作用 $\hat{W}$ 的强弱 λ，

但微扰后波函数的正确组合形式是由

微扰作用的形式（W_{ij}）决定，

与微扰作用强弱无关。

$$E_\pm = E_0^{(0)} + \frac{\lambda}{2}\left(W_{11}+W_{22}\right) \pm \frac{\lambda}{2}\sqrt{\left(W_{11}-W_{22}\right)^2 + 4W_{12}W_{21}}$$

$$\frac{a_1^{(\pm)}}{a_2^{(\pm)}} = \frac{2W_{12}}{\left(W_{22}-W_{11}\right) \mp \sqrt{\left(W_{11}-W_{22}\right)^2 + 4W_{12}W_{21}}}$$

如果 $W_{11}=W_{22}=0$ 且 $W_{12}=W_{21}=V\neq 0$，微扰将会将将两个简并态“完全混合”起来。

$$E_\pm = E_0^{(0)} \pm \lambda V, \quad a_1^{(\pm)} = \mp a_2^{(\pm)}$$

即

$$E_+ = E_0^{(0)} + \lambda V \quad : \quad \psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_1 - \psi_2\right),$$

$$E_- = E_0^{(0)} - \lambda V \quad : \quad \psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_1 + \psi_2\right).$$

示例2：线性Stark效应

在均匀外电场中氢原子的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{e\varepsilon z}_{\hat{W}}$$

氢原子的 n=2 能级存在四重简并

$$\phi_{n\ell m} = \phi_{200}, \phi_{210}, \phi_{21-1}, \phi_{211}$$

1）$[\hat{H}, z] = 0$

$\hat{z}$算符不改变 $\hat{L}_z$ 的本征值，这意味着不为零的微扰矩阵元仅存在于$\Delta m = 0$ 的态之间。

2）z是奇函数

$\hat{W}$不为零的微扰矩阵元的初末态必须具有相反的宇称

综上所述，在$\{\phi_{2\ell m}\}$子空间中不为0的微扰矩阵元是

$$
\begin{aligned}
& \left\langle\phi_{200}\middle|\hat{z}\middle|\phi_{210}\right\rangle \\
= \quad & \frac{1}{32\pi a_0^2}\int e^{-\frac{r}{a_0}}\frac{1}{a_0}r\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e\varepsilon r\cos^2\theta\sin\theta d\theta d\phi r^2 dr \\
= \quad & -3e\varepsilon a_0
\end{aligned}
$$

$\{\phi_{200}, \phi_{210}, \phi_{211}, \phi_{21-1}\}$

在 $\hat{H}_0$ 表象中 $\hat{H}$ 的本征方程是

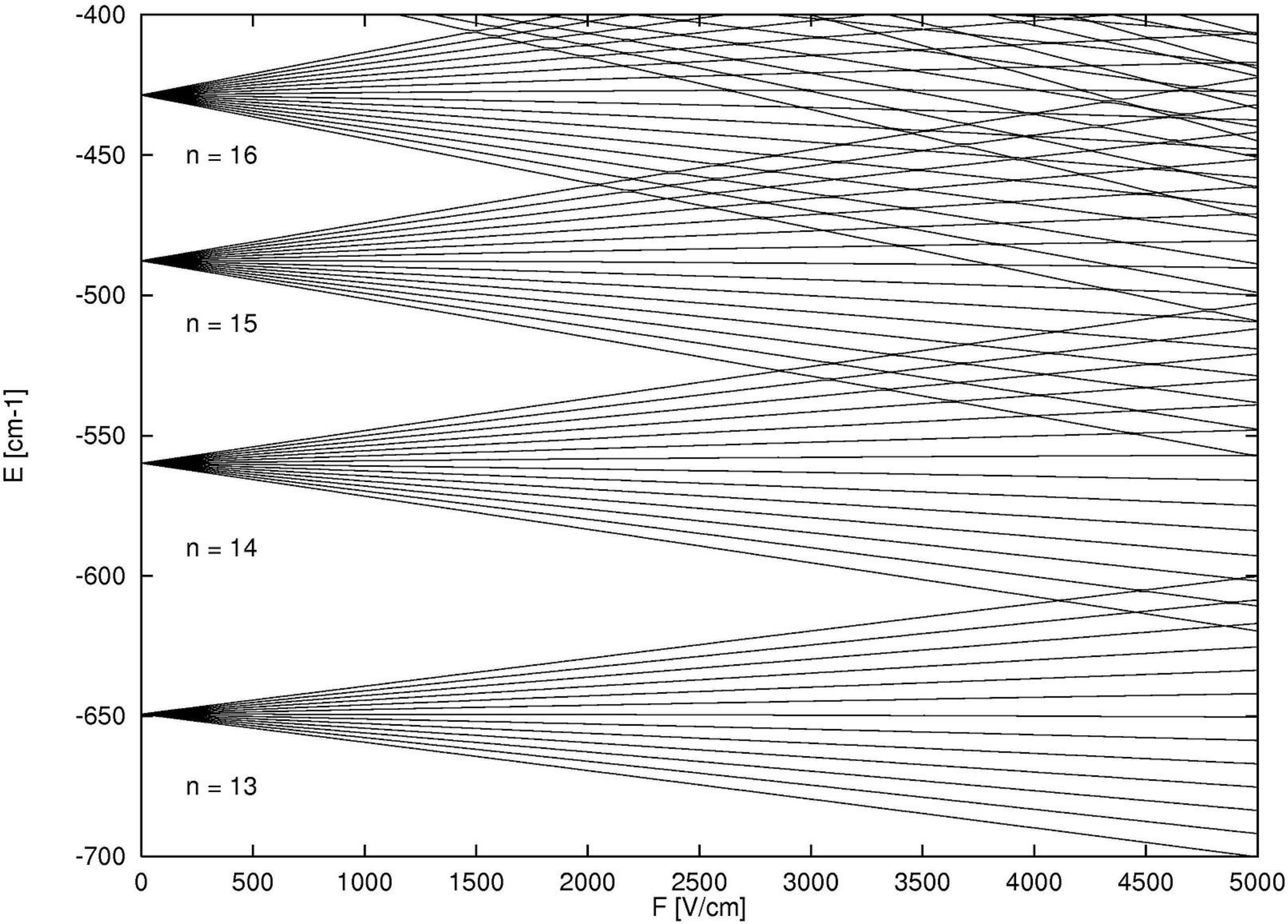
$$\begin{pmatrix} -E^{(1)} & -3a_0e\varepsilon & 0 & 0 \\ -3a_0e\varepsilon & -E_1^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1^{(0)} \\ a_2^{(0)} \\ a_3^{(0)} \\ a_4^{(0)} \end{pmatrix} = 0$$

$$E_1^{(1)} = -3a_0e\varepsilon \quad : \quad \psi_{21}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_{200} + \phi_{210}\right)$$

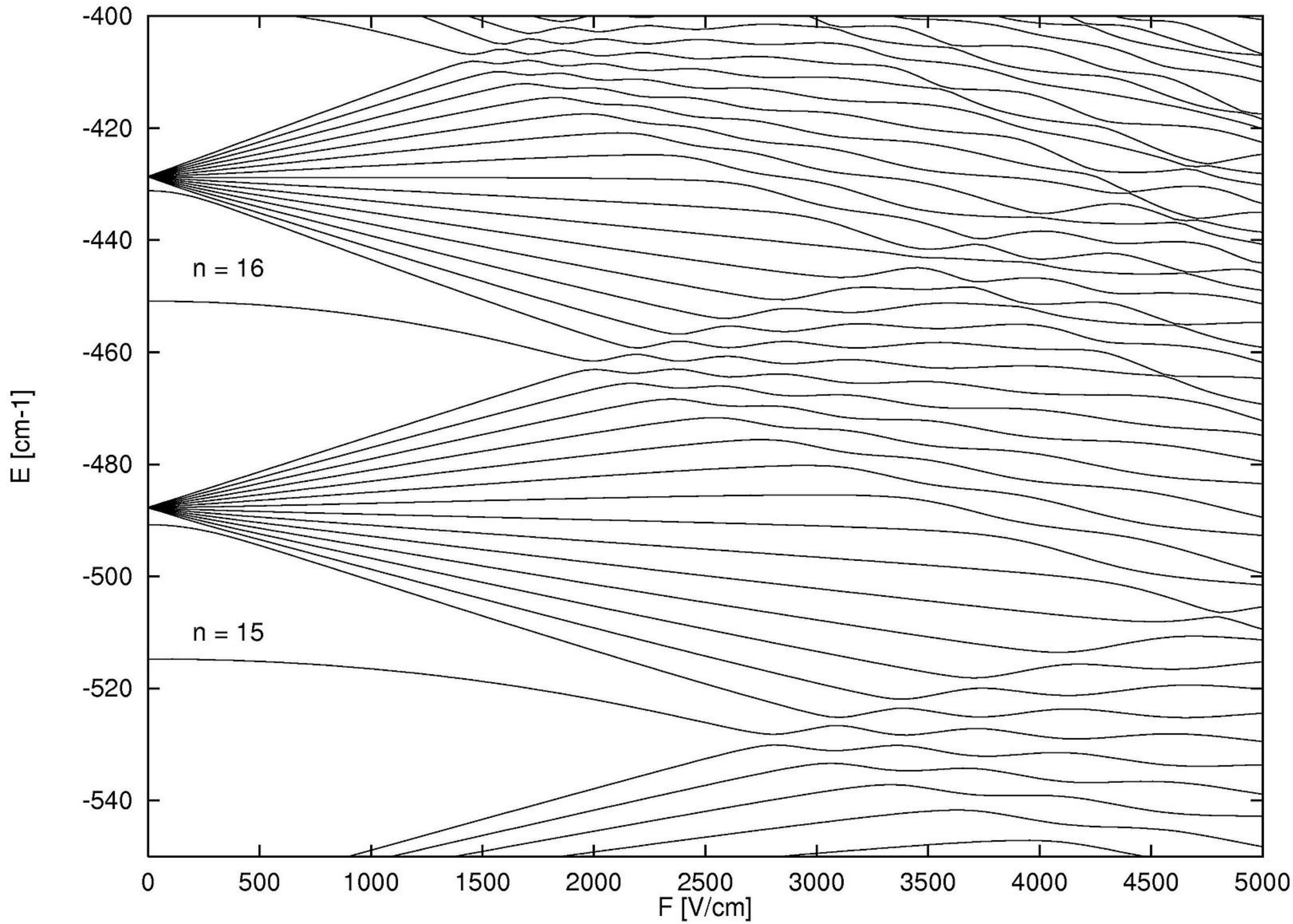
$$E_2^{(1)} = +3a_0e\varepsilon \quad : \quad \psi_{21}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_{200} - \phi_{210}\right)$$

$$E_3^{(1)} = 0 \quad : \quad \psi_{23}^{(0)} = \phi_{21-1}$$

$$E_4^{(1)} = 0 \quad : \quad \psi_{24}^{(0)} = \phi_{211}$$

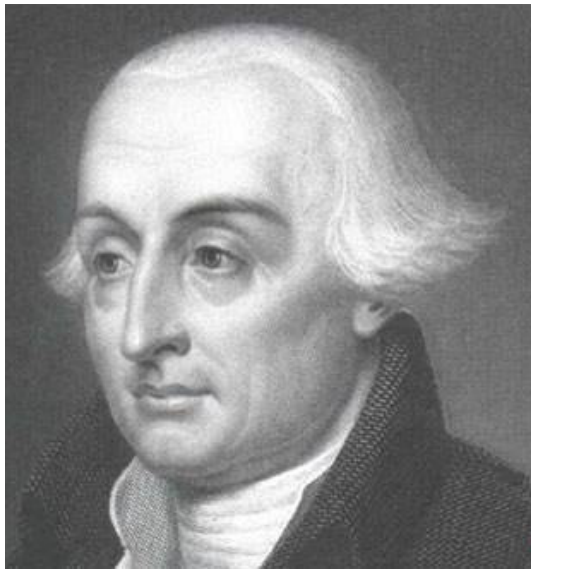


氢原子n~15的能级(磁量子数m=0)在外电场中能级劈裂。
每个能级包含有(n-1)个简并子能级，施加外电场将之解除。

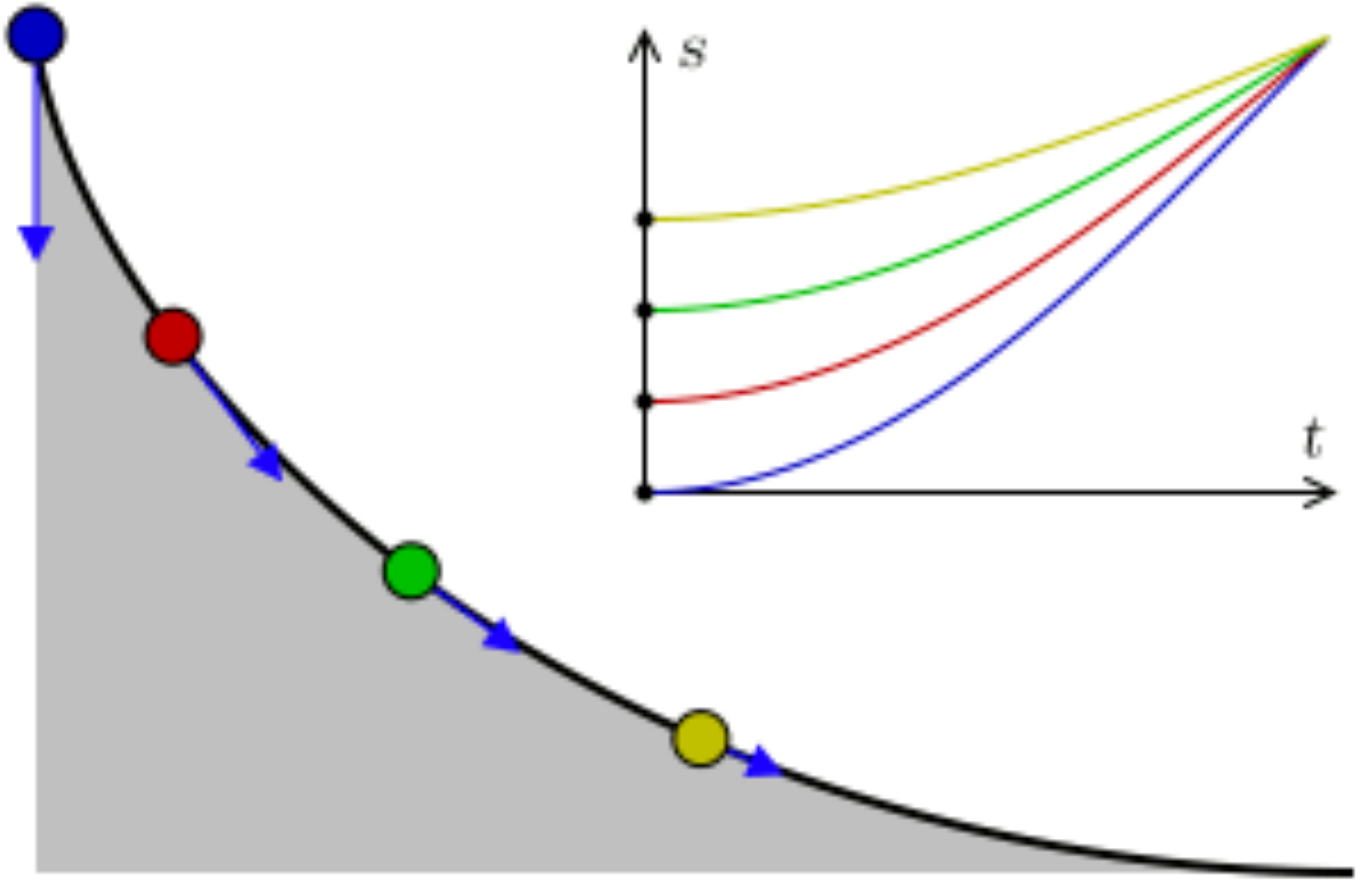


锂原子n~15的能级(磁量子数m=0)在外电场中能级劈裂。

变分法



拉格朗日



变分法使用于研究体系的基态，对于求解激发态并不是很有用。

它的优点是并不要求哈密顿算符含有一个无量纲小量，也不要求哈密顿算符可以分解为主体和微扰两部分，甚至还不要求物理体系在特定极限下具有精确解。

通常变分法被用于研究强关联物理系统，例如分数霍尔效应。

变分法是否工作取决于试探波函数的选取，而这要求有非常好的物理直觉——大量的经验。

变分法理论基础

物理体系的哈密顿量在任一合理的试探波函数中的平均值必然大于或等于体系的真实基态能量。

设 $\hat{H}$ 的Hilbert空间的基矢为

$$\{\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \cdots, \varphi_n, \cdots\}$$ 正交归一的完备集

$$E_0 \le E_1 \le E_2 \cdots$$

任一平方可积的波函数都可用 $\hat{H}$ 本征函数展开 $\psi = \sum_k c_k \varphi_k$

$$\bar{H} = \frac{\sum_{kk'} C_k^* C_{k'} \langle \varphi_{k'} | \hat{H} | \varphi_k \rangle}{\sum_{kk'} C_k^* C_{k'} \langle \varphi_{k'} | \varphi_k \rangle} = \frac{\sum_{kk'} C_k^* C_{k'} E_k \delta_{kk'}}{\sum_k |C_k|^2}$$

$$= \frac{\sum_k |C_k|^2 E_k}{\sum_k |C_k|^2} \geqslant E_0$$

变分法的基本思路总结如下：

- 根据物理图像选取含一组参量的试探波函数 $\psi(\vec{r},\alpha_1,\alpha_2,\cdots)$;
- 求出能量平均值

$$\left\langle \hat{H} \right\rangle_{\alpha_1,\alpha_2,\cdots} = \frac{\left\langle \psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle}{\left\langle \psi \middle| \psi \right\rangle};$$

- 对 $\alpha_1,\alpha_2,\cdots$ 求极值来确定 $\alpha_1^{(0)},\alpha_2^{(0)},\cdots$,

$$\frac{\partial \left\langle \hat{H} \right\rangle}{\partial \alpha_1} = \frac{\partial \left\langle \hat{H} \right\rangle}{\partial \alpha_2} = \cdots = 0,$$

从而得到物理体系真实基态能量的上限，

$$E_0 \le \left\langle \hat{H} \right\rangle_{\alpha_1^{(0)},\alpha_2^{(0)},\cdots}.$$

变分法的利弊

变分法是否成功取决于我们是否选取好的试探波函数和参数集合。如果我们猜测的试探波函数和基态波函数非常接近，那么调节参数所得的能量最小值就会接近真实的基态能。一个好的物理学家可以通过多年经验和物理直觉来选取合适的试探波函数形式和参量。

变分法的优点和缺点都是非常明显的：

1）虽然波函数的选取依赖于我们的判断和选择，但有一个客观判据可以告诉我们那种选择最好。因为真实基态能量总是小于$\langle\hat{H}\rangle_\psi$，所以给出越小的$\langle\hat{H}\rangle_\psi$的试探波函数越好。此时试探波函数和真实基态波函数的重叠更大。

2）缺点是我们永远无法判断所选的试探波函数离真实的物理解有多近，因为我们不知道所选的试探波函数是否覆盖了整个物理体系的希尔伯特空间。

基态能量的具体数值并不能够告诉我们波函数的具体信息，但为什么调节参数使得能量平均值最小就可逼近真实的物理解（包括能量和波函数）？

设试探波函数 ψ 中能量平均值为

$$\langle \hat{H} \rangle_\psi = \frac{\left\langle \psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

将试探波函数 ψ 对其参数做变分 $\delta\psi \equiv \sum_i \partial\psi / \partial\alpha_i$ 可得

$$\begin{aligned}
\delta \left\langle \hat{H} \right\rangle_\psi &= \frac{\left\langle \delta\psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} + \frac{\left\langle \psi \middle| \hat{H} \middle| \delta\psi \right\rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} - \frac{\left\langle \psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle}{\langle \psi | \psi \rangle^2} \left[\langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle \right] \\
&= \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \left[\left\langle \delta\psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle + \left(\left\langle \delta\psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle \right)^* \right] - \frac{\left\langle \psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle}{\langle \psi | \psi \rangle^2} \left[\langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \delta\psi | \psi \rangle^* \right] \\
&= \frac{2\Re \left(\left\langle \delta\psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle \right)}{\langle \psi | \psi \rangle} - \frac{\left\langle \psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle}{\langle \psi | \psi \rangle^2} 2\Re \left(\langle \delta\psi | \psi \rangle \right) \\
&= \frac{2\Re \left(\left\langle \delta\psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle \right)}{\langle \psi | \psi \rangle} - \frac{\left\langle \hat{H} \right\rangle_\psi}{\langle \psi | \psi \rangle} 2\Re \left(\langle \delta\psi | \psi \rangle \right) \\
&= \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} 2\Re \left[\left\langle \delta\psi \middle| \hat{H} - \left\langle \hat{H} \right\rangle_\psi \middle| \psi \right\rangle \right]
\end{aligned}$$

$$\delta\left\langle\hat{H}\right\rangle_{\psi}=\frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle}2\Re\left[\left\langle\delta\psi\middle|\hat{H}-\left\langle\hat{H}\right\rangle_{\psi}\middle|\psi\right\rangle\right]$$

如果在参数点 $\alpha^{(0)}=\left\{\alpha_i^{(0)}\right\}$ 处 $\langle H\rangle_\psi$ 最小化 $\left.\delta\left\langle\hat{H}\right\rangle_{\psi}\right|_{\alpha=\alpha^{(0)}}=0$

$$\Rightarrow\quad \left.\Re\left(\left\langle\delta\psi\middle|\hat{H}-\langle H\rangle_{\psi}\middle|\psi\right\rangle\right)\right|_{\alpha=\alpha^{(0)}}=0$$

因为它对全部 $\delta\alpha_i$ 都成立

$$\left\langle\frac{\partial\psi}{\partial\alpha_i}\middle|\hat{H}-\left\langle\hat{H}\right\rangle_{\psi}\middle|\psi\right\rangle=0,\quad(i=1,2,\cdots)$$

$\Rightarrow$ 态矢量 $\left(\hat{H}-\left\langle\hat{H}\right\rangle_{\psi}\right)|\psi\rangle$ 和 $\left|\frac{\partial\psi}{\partial\alpha_i}\right\rangle$ 都正交

选取足够多的独立参数时，我们可以得到

$$\left(\hat{H}-\langle H\rangle_{\psi}\right)|\psi\rangle\rightarrow\vec{0}$$

希尔伯特空间中
只有空矢才和
所有矢量正交

$$\Rightarrow\quad \hat{H}|\psi\rangle=\left\langle\hat{H}\right\rangle_{\psi}|\psi\rangle$$

氢原子基态

首先我们根据对称性猜测氢原子基态的波函数不依赖于电子的具体方位，所以波函数应该只和径向距离有关，

$$\psi(\vec{r}) \sim \psi(r)$$

波函数可以归一化

$$\int d^3\vec{r}|\psi(r)|^2 = 4\pi \int_0^\infty r^2 dr|\psi(r)|^2 = 1$$

波函数的量纲是 $[\mathrm{L}]^{-3/2}$ 。引入一个带有长度量纲的常数a作为距离的计量单位。a是待定常数。

试探波函数： $\psi(r) = a^{-3/2} f\left(\frac{r}{a}\right)$

f(z)是无量纲变量z的无量纲函数

波函数在无穷远处收敛的条件要求

$$f(z) = e^{-x},\ e^{-x^2}, \cdots$$

I）选取 e^{-x}：

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

$$\left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{\pi a^3} \frac{-\hbar^2}{2m} \int 4\pi r^2 dr e^{-\frac{r}{a}} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) e^{-\frac{r}{a}} = \frac{\hbar^2}{2ma^2}$$

$$\left\langle -\frac{e^2}{r} \right\rangle = \frac{1}{\pi a^3} \frac{-e^2}{r} \int 4\pi r dr e^{-\frac{2r}{a}} = -\frac{e^2}{a},$$

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar^2}{2ma^2} - \frac{e^2}{a} \Rightarrow \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial a} = -2 \frac{\hbar^2}{2ma^3} + \frac{e^2}{a} = 0$$

$$\Rightarrow a = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = a_B$$

1）选取 e^{-x^2}:

$$\psi(r) = \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{r^2}{a^2}}$$

$$\left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle = \frac{3\hbar^2}{2ma^2} \qquad \left\langle -\frac{e^2}{r} \right\rangle = -\frac{e^2}{a}\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}}$$

$$\Rightarrow \quad \langle E \rangle = \frac{3\hbar^2}{2ma^2} - \frac{e^2}{a}\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}}$$

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial a} = -\frac{3\hbar^2}{ma^3} + \frac{e^2}{a^2}\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} = 0 \quad \Rightarrow \quad a = \frac{3\sqrt{\pi}\hbar^2}{2\sqrt{2}m_e e^2}$$

$$E_{\mathrm{Min}} = -\frac{4}{3\pi}\frac{e^4 m_e}{\hbar^2} = 0.85 \times E_0^{\mathrm{exact}}$$