~~Ritz~~ Rayleigh-Ritz

Вариационный метод в квантовой механике

Составим функционал

$$E[\Psi] \equiv \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \langle\Psi|\hat{T}|\Psi\rangle + \langle\Psi|\hat{V}(x)|\Psi\rangle =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx\, \Psi^*(x)\, \hat{H}\, \Psi(x) =$$

$$= \frac{1}{2m}\int_{-\infty}^{\infty} dx\, \Psi^*(x)\, \hat{p}^2 \Psi(x) + \int_{-\infty}^{\infty} dx\, V(x)\, |\Psi(x)|^2.$$

Этот функционал совпадает со средней энергией частицы.

Для средней кинетической энергии с помощью интегрирования по частям можно прийти к другой записи,

$$\langle\Psi|\hat{T}|\Psi\rangle = \frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}^{\infty} dx \left|\frac{d\Psi}{dx}\right|^2.$$

Если функция $\Psi(x)$ не нормирована, то

$$E[\Psi] = \frac{\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}.$$

Если $\Psi(x)$ есть собственная функция гамильтониана, то, очевидно, $E[\Psi]$ принимает соответствующее собственное значение. А иначе, если

$\Psi(x) = \sum_n a_n \Psi_n(x)$, - разложение по собств. функциям,

то $$E[\Psi] = \sum_n \sum_m a_m^* a_n \langle\Psi_m|\hat{H}|\Psi_n\rangle = \sum_n \sum_m a_m^* a_n E_n \delta_{nm} =$$

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

E_0 - энергия основного состояния.

Отсюда очевидный вывод — основное состояние системы — то, ~~кот~~ волновая функция которого обеспечивает ~~основно~~ минимум нашего функционала, а само миним. значение функционала есть энергия основного состояния.

Этот принцип проще всего использовать, если класс искомых функций параметризуется, то есть зависит функция от λ, $\Psi = \Psi(x, \lambda)$,

$$E[\Psi(x, \lambda)] = E(\lambda),$$

и нужно искать минимум $E(\lambda)$.

Lower is always better.

Для практических целей выбирается на глазок класс функций с параметром λ, и находят, конечно, не настоящее основное состояние, а „очень" похожее на правду нечто.

Пример: гармонический осциллятор.

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

а) Пробная функция

$$\Psi(x, \alpha) = \frac{1}{\sqrt{\alpha\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}}$$

$$E[\Psi(x, \alpha)] = E(\alpha) = \frac{\hbar^2}{4m\alpha^2} + \frac{1}{4}m\omega^2\alpha^2$$

$$\frac{dE}{d\alpha} = 0 = -\frac{\hbar^2}{2m\alpha^3} + \frac{1}{2}m\omega^2\alpha,$$

$$\alpha_{min} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad E(\alpha_{min}) = \frac{\hbar\omega}{2}$$ — попали точно.

Это не удивительно. Мы, якобы, угадали „правильный" класс функций.

А если бы не угадали правильный класс.

б) Пробная функция

$$\psi(x, a) = \begin{cases} 0 & , |x| > a \\ N(a^2 - x^2)^2 & , |x| < a, \end{cases}$$

$$N = \sqrt{\frac{315}{256 a^9}}.$$

$$E[\psi] = E(a) = \frac{3\hbar^2}{2ma^2} + \frac{m\omega^2 a^2}{22}.$$

$$a^2_{min} = \sqrt{33} \cdot \frac{\hbar}{m\omega}$$

$$E(a_{min}) = \frac{\hbar\omega}{2} \cdot \sqrt{\frac{12}{11}}.$$ Точность – 4% !!