

求近似波函数的一种方法*

鄧 从 豪

(山东大学化学系)

提 要

設 H 为量子体系的哈密頓算符,以算符 $(\lambda - H)$ 和 $(H - \lambda)^{-1}$ 作用于近似波函数 $\tilde{\psi}_k^{(0)}$. 我們証明了,如果作用得到的函数 ϕ_k 在 H 的变量的整个区間是連續、有限和平方可积的,則它們是比 $\tilde{\psi}_k^{(0)}$ 更接近于本征态 ψ_k 的近似波函数. 由 ϕ_k 計算 H 的平均值接近于以 $\{\psi_k^{(0)}\}$ 为无微扰态的二級微扰的計算值. 用此法計算类氫离子的极化率,得到很好的結果.

一、引 言

原子和分子的量子理論計算主要用两种近似計算法:微扰法和变分法. 用一級微扰法計算得到的結果同实验值相差很远. 用二級微扰法計算得到的結果虽然同实验值很相符,但必須包括連續譜值部分^[1],并且級数收斂緩慢,計算工作非常繁重. 因此微扰法在原子和分子的量子理論計算中应用不甚广泛. 在原子和分子的量子理論計算中,极大多数工作都是采用变分法的. 选择合适的变分函数及足够的参数,对于一些简单的原子和分子,用变分法計算已經得到同实验非常相符合的結果^[2-7].

在本文中,我們將証明:用算符 $(\lambda - H)$ 或 $(H - \lambda)^{-1}$ 作用于近似的波函数 $\psi_0^{(0)}$ 上,如果得到的新函数 ϕ 在哈密頓算符 H 的变数区間是連續、有限和平方可积的,則 ϕ 是比 $\psi_0^{(0)}$ 更好的近似波函数. 設 $\psi_0^{(0)}$ 为 H_0 的本征函数,由 ϕ 計算的平均值 $\langle H \rangle$ 接近于二級微扰法的結果.

二、初 步 分 析

原子和分子体系的定态薛定諤方程为

$$H\psi = E\psi. \quad (1)$$

設 $\psi_0^{(0)}$ 是体系的近似波函数,將 H 写为 $H_0 + H'$,使 $\psi_0^{(0)}$ 为 H_0 的本征函数,則 H_0 可以視作体系的无微扰的哈密頓算符, H' 为微扰算符. 体系的无微扰的定态薛定諤方程为

$$H_0\psi_0^{(0)} = E_0^{(0)}\psi_0^{(0)}. \quad (2)$$

作函数:

$$\phi = (\lambda - H)\psi_0^{(0)}, \quad (3)$$

$$\phi = (H - \lambda)^{-1}\psi_0^{(0)}. \quad (4)$$

我們將証明,如果 ϕ 是合理的函数,則它是比 $\psi_0^{(0)}$ 更好的近似波函数.

* 1963年3月5日收到.

設 H 的本征函数系为 $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots$, 它們組成正交归一完全集合 $\{\psi_n\}$. 同它們相对应的本征值的非降序列为 $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$. 將 $\psi_0^{(0)}$ 按 $\{\psi_n\}$ 展开, 有

$$\psi_0^{(0)} = \sum_n C_n^{(0)} \psi_n, \quad (5)$$

式中的 $\sum$ 包括对分立譜值取和及对連續譜值积分. 以 $(\lambda - H)$ 作用于 $\psi_0^{(0)}$, 可得

$$\phi = (\lambda - H)\psi_0^{(0)} = \sum_n C_n^{(0)}(\lambda - E_n)\psi_n. \quad (6)$$

如果 ϕ 在变数区間是連續、有限和平方可积的, 則 ϕ 亦可按 $\{\psi_n\}$ 展开:

$$\phi = \sum_n C_n^{(1)} \psi_n. \quad (7)$$

比較(6)和(7), 得到

$$C_n^{(1)} = C_n^{(0)}(\lambda - E_n) \quad (8)$$

或

$$\frac{C_n^{(1)}}{C_0^{(1)}} = \frac{C_n^{(0)}(\lambda - E_n)}{C_0^{(0)}(\lambda - E_0)}.$$

取 λ 为 $\{E_n\}$ 中的最大值, 則

$$\frac{\lambda - E_n}{\lambda - E_0} < 1,$$

因而

$$\left| \frac{C_n^{(1)}}{C_0^{(1)}} \right| < \left| \frac{C_n^{(0)}}{C_0^{(0)}} \right|. \quad (9)$$

(9)式說明, ϕ 的 ψ_0 成分比 $\psi_0^{(0)}$ 的增加了, 所以 ϕ 是比 $\psi_0^{(0)}$ 更接近于 ψ_0 的近似波函数.

同理, 以 $(H - \lambda)^{-1}$ 作用于 $\psi_0^{(0)}$, 得到

$$\phi = (H - \lambda)^{-1} \psi_0^{(0)} = \sum_n \frac{C_n^{(0)}}{(E_n - \lambda)} \psi_n. \quad (10)$$

如果 ϕ 在变数区間是連續、有限和平方可积的, 則 ϕ 也可按 $\{\psi_n\}$ 如(7)式展开. 將(7)和(10)比較, 可得

$$C_n^{(1)} = \frac{C_n^{(0)}}{E_n - \lambda} \quad (11)$$

或

$$\frac{C_n^{(1)}}{C_0^{(1)}} = \frac{C_n^{(0)}(E_0 - \lambda)}{C_0^{(0)}(E_n - \lambda)}.$$

取 λ 低于 E_0 , 則

$$\frac{E_0 - \lambda}{E_n - \lambda} < 1,$$

因而也有

$$\left| \frac{C_n^{(1)}}{C_0^{(1)}} \right| < \left| \frac{C_n^{(0)}}{C_0^{(0)}} \right|. \quad (12)$$

(12)式也說明, ϕ 的 ψ_0 成分比 $\psi_0^{(0)}$ 的增加了, 所以 ϕ 是比 $\psi_0^{(0)}$ 更逼近于 ψ_0 的近似波函数.

三、同微扰法比較

前节的分析表明, ϕ 比 $\psi_0^{(0)}$ 更接近于 ψ_0 . 現在讓我們分析其接近的程度. 为此, 我們

将上述方法同微扰法比较.

设 H_0 的本征函数系为 $\psi_0^{(0)}, \psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)} \cdots$, 它们也组成正交归一完全集合 $\{\psi_n^{(0)}\}$. 以 $(\lambda - H)$ 作用于 $\psi_0^{(0)}$, 得到

$$\phi = (\lambda - E_0^{(0)})\psi_0^{(0)} - H'\psi_0^{(0)}. \quad (13)$$

将 ϕ 按 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 展开, 得

$$\phi = \sum_n C_n \psi_n^{(0)}. \quad (14)$$

和前节一样, 这里的 $\sum$ 也包括对分立谱值取和及对连续谱值积分. 由 (13) 和 (14) 可得

$$C_n = (\psi_n^{(0)}, \phi) = (\lambda - E_0^{(0)})\delta_{n0} - H'_{n0}, \quad (15)$$

式中的 δ_{n0} 为克隆尼克符号, H'_{n0} 为

$$H'_{n0} = (\psi_n^{(0)}, H'\psi_0^{(0)}). \quad (16)$$

用 ϕ 作为近似波函数计算 H 的平均值是

$$\langle H \rangle = \frac{(\phi, H\phi)}{(\phi, \phi)}. \quad (17)$$

将 (14) 及 (15) 代入 (17), 经过简化, 可得

$$\langle H \rangle = E_0^{(0)} + H'_{00} - \sum'_n \frac{\{(\lambda - E_0^{(0)}) + (\lambda - E_n^{(0)})\} H'_{0n} H'_{n0} + O(H'^3_{nn'})}{(\lambda - E_0^{(0)})^2 - 2(\lambda - E_0^{(0)}) H'_{00} + O(H'^2_{nn'})}.$$

$\sum'$ 代表取和时, n 不能等于零. $O(H'^3_{nn'})$ 是 H' 的矩阵元的三次方. 如果只算至二级微扰, 上式可以写成

$$\langle H \rangle = E_0^{(0)} + H'_{00} - \sum'_n \frac{\{(\lambda - E_0^{(0)}) + (\lambda - E_n^{(0)})\} H'_{0n} H'_{n0}}{(\lambda - E_0^{(0)})^2},$$

忽略 $\frac{\lambda - E_n^{(0)}}{\lambda - E_0^{(0)}}$ 的二次以上各幂, 上式可以写成

$$\langle H \rangle = E_0^{(0)} + H'_{00} - \sum'_n \frac{H'_{0n} H'_{n0}}{(\lambda - E_0^{(0)}) - (\lambda - E_n^{(0)})}. \quad (18)$$

(18) 式说明, 对于以 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 为无微扰态来说, $\langle H \rangle$ 接近于二级微扰法的结果^[8].

在上面的推导中, 我们忽略了 $\frac{\lambda - E_n^{(0)}}{\lambda - E_0^{(0)}}$ 的二次以上各幂. 必须要求 $\psi_0^{(0)}$ 对 $\{\psi_n\}$ 的展开式中沒有連續譜值或分立的高譜值成分, 这种忽略才是合理的, 否则会引起很大的误差. 因为, 如果 $\psi_0^{(0)}$ 有連續譜值或分立的高譜值成分, λ 必须取较大的数值, 在这种情形下, $\frac{\lambda - E_n^{(0)}}{\lambda - E_0^{(0)}}$ 便不是很小的数值. (3) 式只适用于微扰项沒有奇点或 H 作用于 $\psi_0^{(0)}$ 不产生奇点的情况. 在下一节中, 对类氫离子的极化率的计算说明, 对于具有这种微扰项的体系, 上述忽略是许可的.

为了证明由以 $(H - \lambda)^{-1}$ 作用于 $\psi_0^{(0)}$ 所得到的 ϕ 计算的 $\langle H \rangle$ 也接近于二级微扰的结果, 将 (4) 式写成

$$\psi_0^{(0)} = (H - \lambda)\phi. \quad (19)$$

将 ϕ 按 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 展开, 有

$$\phi = \sum_n C_n \psi_n^{(0)},$$

代入(19)式,得

$$\psi_0^{(0)} = \sum_n (E_n^{(0)} - \lambda) C_n \psi_n^{(0)} + \sum_n C_n H' \psi_n^{(0)}.$$

由此可得

$$\delta_{n0} = (E_n^{(0)} - \lambda) C_n + \sum_k C_k H'_{nk}. \quad (20)$$

将 C_n 按数量级分解为

$$C_n = C_n^{(0)} + C_n^{(1)} + C_n^{(2)} + \cdots, \quad (21)$$

把 H'_{nk} 看作一级小量, $(H'_{nk})^2$ 看作二级小量, $C_n^{(1)}$ 为一级小量, $C_n^{(2)}$ 为二级小量, 等等. 以(21)代入(20), 并比较相同的数量级, 可得

$$\left. \begin{aligned} C_n^{(0)} &= \delta_{n0}, \\ C_n^{(1)} &= -\frac{H'_{n0}}{(E_n^{(0)} - \lambda)}, \\ C_n^{(2)} &= \sum_k \frac{H'_{nk} H'_{k0}}{(E_n^{(0)} - \lambda)(E_k^{(0)} - \lambda)}. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

(22) 式的各个系数均已放大 $(E_0^{(0)} - \lambda)$ 倍. 这是许可的, 因为归一性使得波函数的常数倍无关紧要. 将(22)代入(17), 经过简化, 可得

$$\langle H \rangle = E_0^{(0)} + H'_{00} + \sum_n \frac{C_n^* C_n (E_n^{(0)} - E_0^{(0)}) + \sum_{n'} (H'_{nn'} - H'_{00} \delta_{nn'}) C_n^* C_{n'}}{\sum C_n^* C_n}.$$

忽略 $H'_{nn'}$ 的三次以上各幂, 并注意到 C_n 是实数, 上式可以写成

$$\langle H \rangle = E_0^{(0)} + H'_{00} + \sum_n' \frac{C_n^{(1)} C_n^{(1)} (E_n^{(0)} - E_0^{(0)}) + 2H'_{n0} C_n^{(1)} C_0^{(0)}}{(C_0^{(0)})^2}. \quad (23)$$

将(22)代入(23), 并忽略 $\frac{E_0^{(0)} - \lambda}{E_n^{(0)} - \lambda}$ 的二次以上各幂, 得到

$$\langle H \rangle = E_0^{(0)} + H'_{00} - \sum_n' \frac{H'_{0n} H'_{n0}}{(E_n^{(0)} - \lambda) - (E_0^{(0)} - \lambda)}. \quad (24)$$

所以 $\langle H \rangle$ 也接近于二级微扰法的结果.

在上面的分析中, 我们假定了体系处于基态. 下面我们将分析体系处于激发态的情形. 设体系在 k 能态, 相应的无微扰的波函数为 $\psi_k^{(0)}$. 在一般的情形下, 激发态的能级 $E_k^{(0)}$ 是简并的, 需要用一级微扰法将简并解除. 以下我们假定 $\psi_k^{(0)}$ 是非简并的 k 能态的近似波函数. 作函数

$$\tilde{\psi}_k^{(0)} = \psi_k^{(0)} - \sum_{j=0}^{k-1} d_{jk} \psi_j, \quad (25)$$

$\psi_j (j = 0, 1, \cdots, k-1)$ 是体系的能级低于 E_k 的归一化的能态. d_{jk} 为

$$d_{jk} = \int \psi_j^* \psi_k^{(0)} d\tau. \quad (26)$$

我们证明近似函数

$$\phi = (\lambda - H) \tilde{\psi}_k^{(0)}, \quad (27)$$

比 $\psi_k^{(0)}$ 更接近于体系的能态 ψ_k . 将 ϕ_k 和 ψ_l 按 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 展开:

$$\left. \begin{aligned} \phi_k &= \sum_m C_{km} \psi_m^{(0)}, \\ \psi_l &= \sum_m d_{lm} \psi_m^{(0)}. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

将上二式代入(27), 以 $\psi_n^{(0)*}$ 乘等式的两边, 积分得到

$$C_{kn} = (\lambda - E_k^{(0)}) \delta_{kn} - H'_{kn} - \sum_{l=0}^{k-1} d_{lk} d_{ln} (\lambda - E_l),$$

将 C_{kn} 按数量级分解

$$C_{kn} = C_{kn}^{(0)} + C_{kn}^{(1)} + C_{kn}^{(2)} + \cdots.$$

因为 $\psi_k^{(0)}$ 是 ψ_k 的近似波函数, 并且是归一化的, 所以有 $d_{lk}^{(0)} = \delta_{lk}$. 由此可得

$$\begin{aligned} C_{kn}^{(0)} &= (\lambda - E_n^{(0)}) \delta_{kn}, \\ C_{kn}^{(1)} &= \begin{cases} -H'_{kn} & n \geq k, \\ -H'_{kn} - d_{kn}^{(1)} (\lambda - E_n^{(0)}) & n < k. \end{cases} \end{aligned} \quad (29)$$

因为 $n < k$ 的 ψ_n 是归一化的, 并且也是由同样的方法得到的近似的波函数, 由(29)可知

$$d_{kn}^{(1)} = -\frac{H'_{kn}}{\lambda - E_n^{(0)}} \quad (n < k). \quad (30)$$

因此, (29)化为

$$C_{kn}^{(1)} = \begin{cases} -H'_{kn} & n \geq k, \\ 0 & n < k. \end{cases} \quad (31)$$

将(28), (29)及(31)代入(17), 得到

$$\langle H \rangle = E_k^{(0)} + H'_{kk} - \sum_{n>k} \frac{H'_{kn} H'_{nk} [(\lambda - E_k^{(0)}) + (\lambda - E_n^{(0)})]}{(\lambda - E_k^{(0)})^2}. \quad (32)$$

忽略 $\frac{\lambda - E_n^{(0)}}{\lambda - E_k^{(0)}}$ 的二次以上各次方, 上式可以写成

$$\langle H \rangle = E_k^{(0)} + H'_{kk} - \sum_{n>k} \frac{H'_{kn} H'_{nk}}{(\lambda - E_k^{(0)}) - (\lambda - E_n^{(0)})}. \quad (33)$$

(33)式同二级微扰法得到的结果十分相似. 在(32)式中, n 必须大于 k , 而二级微扰法的公式没有这个限制. $n < k$ 的部分对于体系的平均值 $\langle H \rangle$ 贡献一个正数项, 因此由(32)式计算得到的 $\langle H \rangle$ 比由二级微扰法计算得到的 $\langle H \rangle$ 还低. 另一方面, 由(32)式计算得到的 $\langle H \rangle$ 比由(33)式计算得到的高. 因此, 我们预期以(27)式作为体系的近似的波函数所算得的 $\langle H \rangle$ 也会接近于二级微扰法得到的结果.

由上面的方法得到的近似波函数 ϕ_k 同能态较低的各个波函数 ψ_l ($l = 0, 1, \cdots, k-1$) 是严格地正交的, 因为

$$\int \psi_l^* \phi_k d\tau = \int \psi_l^* (\lambda - H) \tilde{\psi}_k^{(0)} d\tau = (\lambda - E_l) \int \psi_l^* \tilde{\psi}_k^{(0)} d\tau = 0.$$

再考虑近似函数

$$\phi_k = (H - \lambda)^{-1} \tilde{\psi}_k^{(0)}, \quad (34)$$

以 $(H - \lambda)$ 作用即得

$$(H - \lambda) \phi_k = \tilde{\psi}_k^{(0)}. \quad (35)$$

容易验证, ϕ_k 同 ψ_l ($l = 0, 1, \cdots, k-1$) 也是严格正交的. 将 ϕ_k 和 ψ_l 按 $\{\psi_n^{(0)}\}$ 如(28)

式展开,代入(35)式,两端乘以 $\psi_n^{(0)*}$, 积分得

$$C_{kn}(E_n^{(0)} - \lambda) + \sum_{n'} C_{kn'} H'_{nn'} = \delta_{kn} - \sum_{l=0}^{k-1} d_{lk} d_{ln}. \quad (36)$$

将 C_{kn} 按数量级分解,并利用(29)及(30)得

$$C_{kn}^{(0)} = \frac{\delta_{kn}}{(E_n^{(0)} - \lambda)},$$

$$C_{kn}^{(1)} = \begin{cases} -\frac{H'_{nk}}{(E_k^{(0)} - \lambda)(E_n^{(0)} - \lambda)} & n \geq k, \\ 0 & n < k. \end{cases} \quad (37)$$

将上二式代入(17),并忽略 $\frac{E_k^{(0)} - \lambda}{E_n^{(0)} - \lambda}$ 的二次以上各幂得到和(32)式相同的结果。所以也可以预期由(34)式计算得到的 $\langle H \rangle$ 接近于二级微扰法的结果。

四、类氢离子的极化率

在这节中,我们应用上面的方法计算类氢离子的极化率。类氢离子的极化率可由斯塔克效应实验测定。在实验中所用的电场强度一般在 10^6 伏/厘米左右,这个数值比一原子单位相当的电场强度 5.142×10^9 伏/厘米^[9] 小许多,所以在一般的理论计算中都忽略电场强度的三次以上各幂。用类氢离子基态的波函数由一级微扰法计算的极化率为零。用二级微扰法计算得到类氢离子的极化率为 $\alpha = \frac{4.5a_0^3}{Z^4}$ ^[10], 它同实验测得的数值 $\frac{0.664 \times 10^{-24}}{Z^4}$ 厘米³^[11] 极为符合。

在强度为 F 伏/厘米的外电场中,类氢离子的哈密顿算符为

$$H = H_0 - F'z, \quad (38)$$

$$H_0 = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r}, \quad (39)$$

$$F' = -\frac{a_0^2}{e} F, \quad (40)$$

式中的 ∇^2 为拉普拉斯算符; a_0 为波尔半径; e 为电子的电荷。 H_0 的基态本征函数为

$$\phi_0^{(0)} = e^{-Zr}.$$

以 $(\lambda - H)$ 作用于 $\phi_0^{(0)}$ 得

$$\phi_1 = \left(\lambda + \frac{Z^2}{2} + F'z \right) e^{-Zr}. \quad (41)$$

由这个波函数计算体系的 $\langle H \rangle$, 并变分 λ , 使 $\langle H \rangle$ 为极值, 忽略 F' 的三次以上各幂, 得到

$$\lambda = 0,$$

$$\langle H \rangle = -\frac{Z^2}{2} - \frac{2(F')^2}{Z^4}. \quad (42)$$

因此,类氢离子的极化率为

$$\alpha = \frac{4a_0^3}{Z^4}. \quad (43)$$

以 $\lambda = 0$ 代入(41),再以 $(\lambda - H)$ 作用得到 ϕ_2 :

$$\phi_2 = \left(\lambda + \frac{Z^2}{2} + F'z \right) \left(\frac{Z^2}{2} + F'z \right) e^{-Zr} - \frac{ZF'z}{r} e^{-Zr}. \quad (44)$$

由 ϕ_2 计算 $\langle H \rangle$, 变分 λ 使 $\langle H \rangle$ 为极值,并忽略 F' 的三次以上各幂,得

$$\lambda = \frac{11Z^2}{2}, \quad (45)$$

$$\langle H \rangle = -\frac{Z^2}{2} - \frac{68(F')^2}{33Z^4}.$$

因此极化率为

$$\alpha = \frac{4.12a_0^3}{Z^4}. \quad (46)$$

λ 为甚大的正数,说明在 ϕ_2 中,連續譜值的成分已經增加。繼續以 $(\lambda - H)$ 作用于 ϕ_2 得到的函数 ϕ_3 包含奇点,不能作为合理的波函数。

現在我們以 $(H - \lambda)^{-1}$ 作用于 $\phi_0^{(0)}$ 来确定体系的近似波函数。設 ϕ 为 $\phi_0^{(0)}$ 的变形函数,即将 ϕ 写为

$$\phi = \sum_{j,k \geq 0} a_{jk} r^j z^k e^{-Zr}. \quad (47)$$

以 H 作用于 ϕ 得 (λ 取作零)

$$\left. \begin{aligned} H\phi &= \sum b_{jk} r^j z^k e^{-Zr}, \\ b_{jk} &= -\frac{(j+2)(j+2k+3)}{2} a_{j+2,k} + Z(j+k+1) a_{j+1,k} - \\ &\quad - \frac{(k+1)(k+2)}{2} a_{j,k+2} - F' a_{j,k-1} - \frac{Z^2}{2} a_{jk}. \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

要求 $H\phi$ 为正則的函数,必須 $b_{-1k} = 0$, 即

$$-(k+1)a_{1k} + Zka_{0k} = 0$$

或

$$a_{1k} = \frac{Zk}{k+1} a_{0k}. \quad (49)$$

再以 H 作用于 $H\phi$,并要求 $H^2\phi$ 也是正則的函数,亦即要求 b_{jk} 也滿足如(49)式的关系。考虑到(48)及(49),有

$$\begin{aligned} &-3(k+2)a_{3k} + Z(k+2)a_{2k} - \frac{Z(k+1)(k+2)^2}{2(k+3)} a_{0k+2} - \frac{Z^3k}{2(k+1)} a_{0k} - \\ &- \frac{ZF'(k-1)}{k} a_{0k-1} = \frac{Zk}{k+1} \left\{ -(2k+3)a_{2k} + \frac{Z^2}{2}(2k-1)a_{0k} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{(k+1)(k+2)}{2} a_{0k+2} - F'a_{0k-1} \right\}. \end{aligned} \quad (50)$$

忽略 r, z 的高次幂,即令

$$\begin{aligned} a_{2k} &= a_{3k} = \cdots = 0, \\ a_{03} &= a_{04} = \cdots = 0. \end{aligned}$$

在上述条件下解(49)及(50)的联立方程,得

$$\left. \begin{aligned} j=0; \quad k=0 \quad a_{02} &= 0, \\ k=1 \quad a_{01} &= \frac{F'}{Z^2} a_{00}, \\ j=1; \quad k=0 \quad a_{10} &= 0, \\ k=1 \quad a_{11} &= \frac{Z}{2} a_{01}, \\ k=2 \quad a_{12} &= \frac{2Z}{3} a_{02} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (51)$$

取 $a_{00} = 1$, 得到非归一化的波函数为

$$\phi = \left[1 + \frac{F'}{Z^2} \left(1 + \frac{Zr}{2} \right) z \right] e^{-Zr}. \quad (52)$$

由这个波函数计算 $\langle H \rangle$, 得

$$\langle H \rangle = -\frac{Z^2}{2} - \frac{9}{4} \left(\frac{F'}{Z^2} \right)^2. \quad (53)$$

因而极化率为

$$\alpha = \frac{9}{2} \frac{a_0^3}{Z^4}. \quad (54)$$

这个结果同二级微扰法和变分法^[12]得到的结果完全相同。

五、討 論

由上面的结果可见, 如果 $\tilde{\psi}_k^{(0)}$ 是体系的 k 能态的近似波函数, 并且 $(\lambda - H) \tilde{\psi}_k^{(0)}$ 或 $\phi_k = (H - \lambda)^{-1} \tilde{\psi}_k^{(0)}$ 是合理的函数, 则 ϕ_k 比 $\tilde{\psi}_k^{(0)}$ 更接近于 k 能态的状态函数 ψ_k . 因此, 我们得到了求近似波函数的一种方法. 对于单电子体系, 这个方法的计算简单, 得到的结果也很好. 对于多电子体系, 这个方法就比较复杂. 复杂性来自两个方面: 一是 H 作用于多电子体系的近似波函数的运算比较复杂; 一是得到的近似波函数包含电子和电子间的距离 r_{ij} . r_{ij} 出现在波函数中, 使得应用波函数计算体系的力学量的平均值增加许多困难.

H 作用于正则函数 $\tilde{\psi}_k^{(0)}$ 的运算可以进一步简化, 因为我们要求 ϕ_k 也是正则的函数. 设 H 包含一个项 $-\frac{Za}{r_{ia}}$, r_{ia} 为电子 i 至原子核 a 的距离. 在 $r_{ia} \rightarrow 0$ 的邻域, $\tilde{\psi}_k^{(0)}$ 可以展为

$$\tilde{\psi}_k^{(0)} = (F_0 + r_{ia}F_1 + r_{ia}^2F_2 + \cdots)e^{-\rho r_{ia}}. \quad (55)$$

其中 $F_0, F_1, F_2 \cdots$ 不包含 r_{ia} , 并且在 $r_{ia} \rightarrow 0$ 时为正则的函数. 要求 $H\tilde{\psi}_k^{(0)}$ 在 $r_{ia} \rightarrow 0$ 点为正则, 得到

$$-F_1 + (\rho - Za)F_0 = 0. \quad (56)$$

这个方程确定 $\tilde{\psi}_k^{(0)}$ 的参数间的一个关系, 减少了参数的数目. 利用这个关系, 我们计算了氦分子离子和氮原子的基态能量, 虽然我们的参数比前人的少, 得到的结果还比他们得到的好. 条件等式(56)不仅减少变分参数的数目, 在一定范围内, 还限制了变分函数的分析形式. 因为, 对于任意给定的变分函数, 由(56)式算出的参数不一定是合理的.

許多学者用有限数势态迭加的波函数已經做了許多計算工作。这些工作說明, 如果波函数中不包括电子間的距离 r_{ij} , 常常不能得到和实验很相符的結果。为了得到和实验更符合的結果, 必須在波函数中引进电子間的距离 r_{ij} , 包含电子間距 r_{ij} 的多电子体系的波函数用来計算体系的力学量比較复杂。为了克服这些困难, 还需要做許多工作。

参 考 文 献

- [1] Löwdin, P. O., *Advances in Chemical Physics*, II (1959), 274.
- [2] Hylleraas, E. A., *Z. Physik*, **54** (1929), 347.
- [3] Kinoshita, T., *Phys. Rev.*, **105** (1957), 1490.
- [4] Pekeris, C. L., *Phys. Rev.*, **112** (1958), 1649.
- [5] Roothaan, C. C. J. and Weiss, A. W., *Revs. Modern Phys.*, **32** (1960), 194.
- [6] James, H. M. and Coolidge, A. S., *J. Chem. Phys.*, **1** (1933), 825.
- [7] Roothaan, C. C. J. and Kolos, W., *Revs. Modern Phys.*, **32** (1960), 219.
- [8] Eyring, H., Walter, J. and Kimball, G. E., *Quantum Chemistry* (1945), 95.
- [9] Bethe, H. A. and Salpeter, E. E., *Hand. Der Physik Atome*, **1** (1957), 317.
- [10] Pauling, L. and Wilson, E. B., *Introduction to Quantum Chemistry* (1935), 198.
- [11] Waller, J., *Z. Physik*, **38** (1926), 625.
- [12] Haase, H. R., *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **26** (1930), 542.

A METHOD FOR OBTAINING APPROXIMATE WAVE FUNCTIONS

DENG ZUNG-HAU

(Chemistry Department of Shangton University)

ABSTRACT

An approximate wave function $\tilde{\psi}_k^{(0)}$ is operated on by the operators $\lambda - H$ and $(H - \lambda)^{-1}$, where H is the Hamiltonian operator of the quantum system under consideration. We have shown that, if the resulting function ϕ_k is continuous, finite and square integrable in the whole domain of the variables of H , it is a better approximate wave function to the eigenstate ψ_k of the system than $\tilde{\psi}_k^{(0)}$ is. The expecting value of H , calculated with ϕ_k as wave function approaches to that calculated by the method of second order perturbation with $\{\psi_k^{(0)}\}$ as unperturbed states. Polarizabilities of hydrogen-like ions are calculated and good results are obtained.