

《量子化学基础》

第6章 量子力学中的近似方法 —变分法和微扰法

Chapter 6 Approximate Methods of
Quantum Mechanics—Variation
and Perturbation Theories

樊建芬



苏州大学

SUZHOU UNIVERSITY





在核固定近似、非相对论近似下，一个含 N 个原子核、 n 个电子的体系中电子的薛定谔方程可近似为：

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

$$\left[-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi = E \Psi$$

3n 个坐标变量

导致方程无法精确求解

在量子化学中，对于较为复杂的体系，要准确地求解它们的薛定谔方程是困难的。变分法和微扰理论是量子力学中两种主要的近似方法。



Contents

6.1 变分法 ►

6.2 线性变分方法及应用示例 ►

6.3 非线性变分方法及应用示例 ►

6.4 非简并微扰理论方法 ►

6.5 氢原子基态的微扰法近似处理 ►

6.6 结语 ►



6.1 变分法

体系:

$$\hat{H} \Psi_0 = E_0 \Psi_0$$

(Ψ 为一合格的波函数)

试探波函数 Ψ

? Ψ_0

真实波函数
待求

不断调整波函数 Ψ
使得 \bar{E} 越低越好

$\sim 10^{-5} \text{ eV}$
或 $\sim 10^{-6} \text{ eV}$

$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \geq E_0$$

待求

变分原理

当满足 $|\bar{E}_{(n+1)} - \bar{E}_n| < \varepsilon$ 时

对应的波函数及能量值为
薛定谔方程的近似解

跳转至7



那么，变分原理如何而来的？

$$\overline{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \geq E_0 \quad ?$$

设体系哈密顿算符 \hat{H} 的本征值按大小次序排列为：

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots E_i \leq \dots$$

等号表示有简并态情形。

设属于每个本征值的本征函数分别为：

$$\Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_i, \dots$$

构成完备集

厄米性

则存在 \hat{H} 的系列本征方程：

$$\hat{H} \Psi_i = E_i \Psi_i \quad i = 0, 1, 2, 3 \dots$$



根据厄米算符本征函数的性质, $\{\Psi_i, i=0,1,2\dots\}$ 组成完备集合.

对于任一归一化的波函数

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$$

在 Ψ 描述的状态,
体系的平均能量值为:

$$\bar{E} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = \int (\sum_i c_i \Psi_i)^* \hat{H} (\sum_i c_i \Psi_i) d\tau = \sum_i c_i^2 \int \Psi_i^* \hat{H} \Psi_i d\tau = \sum_i |c_i|^2 E_i$$

因为 $E_i \geq E_0$, 则 $\bar{E} \geq \sum_i |c_i|^2 E_0 = E_0 \sum_i |c_i|^2 = E_0$

则: $\bar{E} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \geq E_0$

$$\hat{H} \Psi_i = E_i \Psi_i$$

假如波函数 Ψ 未归一化, 则

$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \geq E_0$$



对变分原理的理解

$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \geq E_0$$

当 Ψ 为体系真实的基态波函数时，
上式出现等式“=”，
否则为“>”。

例：一维势箱中自由粒子基态波函数为 $\Psi_1 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l}$

将其代入上式，则有：

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \\ &= \dots = \frac{\hbar^2}{8ml^2} \text{(即为基态能量)}\end{aligned}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$



若取 $\Psi = x(l - x)$ 作为波函数,

$$\begin{aligned}\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau &= \int_0^l x(l-x) \hat{H} x(l-x) dx \\ &= \int_0^l x(l-x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2} [x(l-x)] dx \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^l x(l-x)(-2) dx = \frac{\hbar^2 a^3}{6m}\end{aligned}$$

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = \int_0^l x^2(l-x)^2 dx = \frac{l^5}{30}$$

$$\overline{E} = \frac{\int_0^l \Psi^* \hat{H} \Psi dx}{\int_0^l \Psi^* \Psi dx} = \frac{\hbar^2 l^3}{6m} \div \frac{l^5}{30} = \frac{5\hbar^2}{4\pi^2 m l^2} = 0.12665 \frac{\hbar^2}{ml^2}$$

$$\overline{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \geq E_0$$

一维势箱中自由粒子的
最低能量（基态能量）

E_0

$$0.125 \frac{\hbar^2}{ml^2}$$



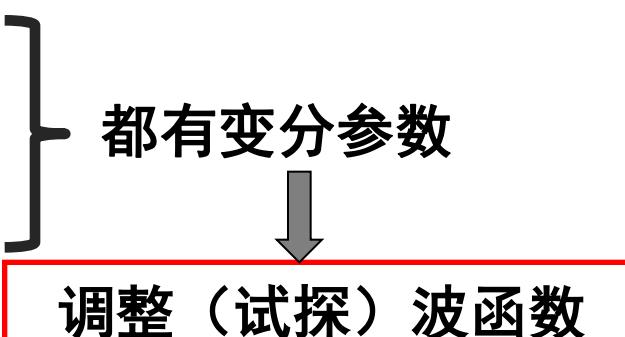
$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \geq E_0 \quad \text{变分原理}$$

变分过程：不断调整波函数，以求得能量极小的过程。

此时对应的波函数及能量值为薛定谔方程的近似解

应用变分法，试探函数的选择是极其重要的，在解决分子体系的量子化学问题时，常用**线性变分法**

有些体系，可以采用**非线性变分法**





6.2 线性变分方法及应用示例

6.2.1 线性变分法

变分函数 Ψ 采用 k 个线性无关的函数 $(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_k)$ 的线性组合, 即:

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_k\phi_k = \sum_{i=1}^k c_i\phi_i$$

变分量: $c_1, c_2, c_3, \dots, c_k$ 系数。

$\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_k\}$ 常称为基组, 显然, 基组越大, 需要确定的系数越多, 计算工作量越大, 但同时计算精度越高。

应用于分子体系, $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_k$ 常取原子轨道。

显然, 上述做法体现了原子轨道线性组合构成分子轨道的思想, 即: LCAO-MO。这个思想最早是由Roothaan提出的。



根据变分原理,

$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

$$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau$$

$i=j$ 时, 库伦积分
 $i \neq j$ 时, 交换积分

$$\begin{aligned} &= \frac{\int (c_1^* \phi_1^* + c_2^* \phi_2^* + \dots + c_k^* \phi_k^*) \hat{H} (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \dots + c_k \phi_k) d\tau}{\int (c_1^* \phi_1^* + c_2^* \phi_2^* + \dots + c_k^* \phi_k^*) (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \dots + c_k \phi_k) d\tau} \\ &= \bar{E}(c_1, c_2, \dots, c_k) \geq E_0 \end{aligned}$$

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau$$

重叠积分



求一套系数 (c_1, c_2, \dots, c_k) 使得波函数 Ψ 下的能量越接近于 E_0 越好, 即其值越低越好。

则: $\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_1} = 0, \quad \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_2} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_k} = 0$ k个方程

由此可得到关于 c_1, c_2, \dots, c_k 的如下 k 个联立方程,
这些方程也称**久期方程**。

$$\sum_{j=1}^k (H_{ij} - E S_{ij}) c_j = 0 \quad i = 1, 2, \dots, k$$

待求量:
 E 及 c_1, c_2, \dots, c_k

其中: $H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau$ 库伦积分/交换积分 } 已知量
 $S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau$ 重叠积分 }



$$\sum_{j=1}^k (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad i = 1, 2, \dots, k$$

久期方程 (k 个方程)

具体形式为：

$$(H_{11} - ES_{11})C_1 + (H_{12} - ES_{12})C_2 + \dots + (H_{1k} - ES_{1k})C_k = 0$$

$$(H_{21} - ES_{21})C_1 + (H_{22} - ES_{22})C_2 + \dots + (H_{2k} - ES_{2k})C_k = 0$$

⋮

⋮

⋮

$$(H_{k1} - ES_{k1})C_1 + (H_{k2} - ES_{k2})C_2 + \dots + (H_{kk} - ES_{kk})C_k = 0$$

考虑 $\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_k\phi_k$
的归一化，

$$c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_k^2 = 1$$

\rightarrow E 及 c_1, c_2, \dots, c_k

$$\Psi = c_1\phi_1 + \dots + c_k\phi_k$$



C_i 不全为零的条件是它们的系数构成的行列式为0，称此行列式为**久期行列式**。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1k} - ES_{1k} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2k} - ES_{2k} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{k1} - ES_{k1} & H_{k2} - ES_{k2} & \cdots & H_{kk} - ES_{kk} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{解得 } E$$

久期行列式与久期方程
是一一对应关系！

由此可求出 E 的一组解，
将各个 E 值代入久期方程，
结合 Ψ 归一化特性，

$$\left\{ \begin{array}{l} (H_{11} - ES_{11})C_1 + (H_{12} - ES_{12})C_2 + \cdots + (H_{1k} - ES_{1k})C_k = 0 \\ (H_{21} - ES_{21})C_1 + (H_{22} - ES_{22})C_2 + \cdots + (H_{2k} - ES_{2k})C_k = 0 \\ \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \\ (H_{k1} - ES_{k1})C_1 + (H_{k2} - ES_{k2})C_2 + \cdots + (H_{kk} - ES_{kk})C_k = 0 \end{array} \right.$$

$$C_1^2 + C_2^2 + \cdots + C_k^2 = 1$$

就可以求出该 E 值对应的一套系数 C_1, C_2, \dots, C_k ，

$$\Psi = c_1\phi_1 + \cdots + c_k\phi_k$$



6.2.2 丁二烯分子 π 电子的线性变分处理

解：丁二烯分子中 π 电子的薛定谔方程

$$\hat{H}_\pi \Psi_\pi = E_\pi \Psi_\pi$$

采用线性变分法，假设试探波函数为：

$$\Psi_\pi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + c_4 \phi_4$$

其中 ϕ_i 为第*i*个C原子的 $2p$ 轨道， c_1, c_2, c_3, c_4 为待定的系数。



变分原理

$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \bar{E}(c_1, c_2, \dots, c_4) \geq E_0 \quad \text{求极小值}$$

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_i} = 0 \quad (i=1,2,3,4) \quad \text{4个久期方程}$$



$$\sum_{j=1}^4 (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 4$$

久期方程

具体形式为：

$$(H_{11} - ES_{11})C_1 + (H_{12} - ES_{12})C_2 + (H_{13} - ES_{13})C_3 + (H_{14} - ES_{14})C_4 = 0$$

$$(H_{21} - ES_{21})C_1 + (H_{22} - ES_{22})C_2 + (H_{23} - ES_{23})C_3 + (H_{24} - ES_{24})C_4 = 0$$

⋮

⋮

⋮

⋮

$$(H_{41} - ES_{41})C_1 + (H_{42} - ES_{42})C_2 + (H_{43} - ES_{43})C_3 + (H_{44} - ES_{44})C_4 = 0$$

后 



库伦积分 $H_{ii} = \int \phi_i^* \hat{H}_\pi \phi_i d\tau = \alpha$

交换积分 $H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H}_\pi \phi_j d\tau = H_{ji} = \begin{cases} \beta & i \text{ 和 } j \text{ 相键连} \\ 0 & i \text{ 和 } j \text{ 不键连} \end{cases}$

重叠积分 $S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau = S_{ji} = \begin{cases} 1 & i=j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$

由线性变分法得到的**久期方程**为：

$$\begin{cases} (\alpha - E)c_1 + \beta c_2 = 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 = 0 \\ \beta c_2 + (\alpha - E)c_3 + \beta c_4 = 0 \\ \beta c_3 + (\alpha - E)c_4 = 0 \end{cases}$$





$\downarrow C_1, C_2 \dots$ 有非零解

$$\left| \begin{array}{cccc} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{array} \right| = 0$$

$$x = \frac{\alpha-E}{\beta}$$

Hückel 行列式

$$\left| \begin{array}{cccc} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{array} \right| = 0$$

$$x = \pm 1.618; \pm 0.618$$

$$x = \frac{\alpha-E}{\beta}$$

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha + 1.618\beta \\ E_2 &= \alpha + 0.618\beta \\ E_3 &= \alpha - 0.618\beta \\ E_4 &= \alpha - 1.618\beta \end{aligned}$$



久期行列式与久期方程是一一对应关系！

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \rightarrow$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_1x + C_2 = 0 \\ C_1 + C_2x + C_3 = 0 \\ C_2 + C_3x + C_4 = 0 \\ C_3 + C_4x = 0 \\ \\ C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1 \end{array} \right.$$

Hückel（久期）行列式

$$x = -1.618, -0.618, +0.618, +1.618$$

后 ➤

久期方程

Ψ归一化

将前面得到的4个 x 值依次代入方程，
可以解得各 x 值下的 C_1 、 C_2 、 C_3 和 C_4 系数。



$$x = -1.618$$

$$C_1 = C_4 = 0.3717, \quad C_2 = C_3 = 0.6016$$

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

$$\Psi_{\pi} = \sum C_i \phi_i$$

$$E_1 = \alpha + 1.618\beta$$

$$\Psi_1 = 0.3717(\phi_1 + \phi_4) + 0.6015(\phi_2 + \phi_3)$$

$$x = -0.618 \quad C_1 = -C_4 = 0.6015, \quad C_2 = -C_3 = 0.3717$$

同理

$$E_2 = \alpha + 0.618\beta$$

$$\Psi_2 = 0.6015(\phi_1 - \phi_4) + 0.3717(\phi_2 - \phi_3)$$





$$x = 0.618$$

$$C_1 = C_4 = 0.6015, \quad C_2 = C_3 = -0.3717$$

↓ 同理

$$E_3 = \alpha - 0.618\beta$$

$$\Psi_3 = 0.6015(\phi_1 + \phi_4) - 0.3717(\phi_2 + \phi_3)$$

$$x = 1.618$$

$$C_1 = -C_4 = 0.3717, \quad C_2 = -C_3 = -0.6016$$

↓ 同理

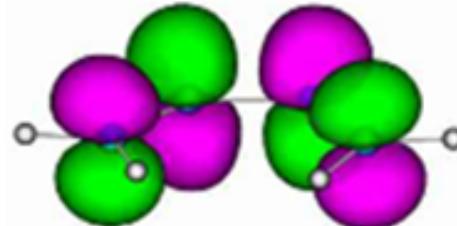
$$E_4 = \alpha - 1.618\beta$$

$$\Psi_4 = 0.3717(\phi_1 - \phi_4) - 0.6015(\phi_2 - \phi_3)$$



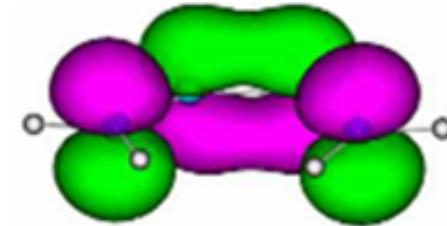
$$\Psi_4 = 0.3717(\phi_1 - \phi_4) - 0.6015(\phi_2 - \phi_3)$$

$$E_4 = \alpha - 1.618\beta$$
 反键轨道



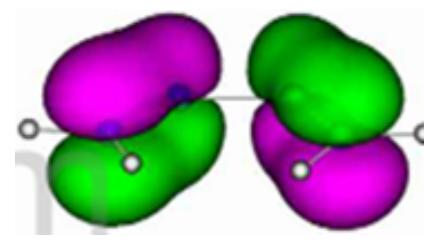
$$\Psi_3 = 0.6015(\phi_1 + \phi_4) - 0.3717(\phi_2 + \phi_3)$$

$$E_3 = \alpha - 0.618\beta$$
 反键轨道



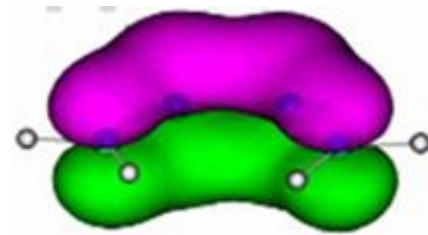
$$\Psi_2 = 0.6015(\phi_1 - \phi_4) + 0.3717(\phi_2 - \phi_3)$$

$$E_2 = \alpha + 0.618\beta$$
 成键轨道



$$\Psi_1 = 0.3717(\phi_1 + \phi_4) + 0.6015(\phi_2 + \phi_3)$$

$$E_1 = \alpha + 1.618\beta$$
 成键轨道





6.3 非线性变分方法及应用示例

6.3.1 非线性变分法

变分法中对于试探波函数的选取，除了前面介绍的线性变分函数 $\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \cdots + c_k\phi_k$ 外，也有采用**非线性变分函数**，如含变分参量的指数函数等。

例如，对于线性谐振子，采用 $\Psi = e^{-\lambda x^2}$ 作为尝试变分函数（式中 **λ** 为待定变分参数）。

谐振子精确解： $\Psi_n(x) = \left(\frac{\nu_0}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (2^n n!)^{-\frac{1}{2}} H_n(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)$

其中 $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{u}}$ $\xi = 2\pi \sqrt{\frac{u\nu_0}{h}} x$



6.3.2 氦原子基态的非线性变分处理

The Hamiltonian operator

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1} + \hat{H}_1 \right] \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_2} + \hat{H}_2 \right] + \frac{e^2}{r_{12}} \Psi = E\Psi$$

无法精确求解

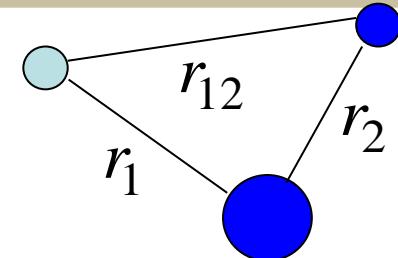
去掉这一项，

$$\Psi = \Psi_1 \Psi_2 \quad E = E_1 + E_2$$

假设两个电子间没有相互作用（**假想体系**），上述方程变成两个方程

**分别为
He⁺体系**

$$\begin{cases} \hat{H}_1 \Psi_1 = E_1 \Psi_1 & 2\text{号电子就好像不存在时, 1号电子的方程} \\ \hat{H}_2 \Psi_2 = E_2 \Psi_2 & 1\text{号电子就好像不存在时, 2号电子的方程} \end{cases}$$





由上述两个方程得到的解，就可以获得He原子体系的解，

$$\Psi = \psi_1 \cdot \psi_2$$

$$E = E_1 + E_2$$

对这两个方程 $\hat{H}_1 \psi_1 = E_1 \psi_1$ $\hat{H}_2 \psi_2 = E_2 \psi_2$

直接应用He⁺体系的基态解（1s轨道波函数及能级）

$$\Psi = \psi_{1s_1} \cdot \psi_{1s_2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{2r_1}{a_0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{2r_2}{a_0}}$$

$$E = E_{1s_1} + E_{1s_2} = -54.4 \text{ eV} - 54.4 \text{ eV} = -108.8 \text{ eV}$$

P65 表2-5
实验值=-79.0 eV

这是忽略两电子间排斥作用的情况下，得到的结果，事实上，电子间的静电排斥作用是不可忽略的因素。



假想体系的波函数

$$\Psi = \psi_{1s_1} \cdot \psi_{1s_2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{2r_1}{a_0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{2r_2}{a_0}}$$

Introducing a variational parameter ξ

构建真实体系的试探波函数

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\xi}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\xi r_1}{a_0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\xi}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\xi r_2}{a_0}}$$

非线性变分函数

$$\text{由此, } \bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = \left(\xi^2 - 4\xi + \frac{5}{8}\xi \right) \frac{e^2}{a_0}$$

归一化

变化 ξ , 使得 \bar{E} 尽可能得低, 即取极小值。



$$\bar{E} = \left(\xi^2 - 4\xi + \frac{5}{8}\xi \right) \frac{e^2}{a_0} \quad (*)$$

屏蔽效应Slater规则
2个1s电子间的 $\sigma = 0.30$
1.69

对 \bar{E} 求极小值: $\frac{\partial \bar{E}}{\partial \xi} = \left(2\xi - 4 + \frac{5}{8} \right) \frac{e^2}{a_0} = 0 \longrightarrow \boxed{\xi = 2 - \frac{5}{16}}$

代入 (*), 得到He原子体系基态电子能量近似值为:

$$E_{1s^2} \approx \left. \left(\xi^2 - 4\xi + \frac{5}{8}\xi \right) \frac{e^2}{a_0} \right|_{\xi=2-\frac{5}{16}}$$

$$= - \left(2 - \frac{5}{16} \right)^2 \frac{e^2}{a_0} = -77.5 \text{ eV}$$

实验值=-79.0 eV

目录



6.4 非简并微扰理论方法

6.4.1 微扰的概念

采用微扰理论，需要寻找一个可精确求解（类似的）体系，当然，两者的差别是微小的，这就是所谓的微扰。

按照与时间的关系，微扰法分两类：[定态微扰理论
含时微扰理论]

定态微扰：微扰与时间无关，体系处于定态中，
微扰的作用在于改变体系的运动状态；

含时微扰：微扰是时间的函数，
在微扰的作用下，体系在各定态之间跃迁。



6.4.2 非简并能级的微扰理论

(1) 运用微扰理论的条件

①设某**待求体系**与时间无关，其*Hamilton*能量算符为 \hat{H} ，薛定谔方程 $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$ ，不能精确求解。

②有一**类似体系***Hamilton*能量算符为 \hat{H}_0 ，其Schrödinger方程 $\hat{H}_0\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)}$ 可精确求解。

③假定待求体系的 \hat{H} 可分解成两部分: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1$ 其中, $\hat{H}_0 \gg \lambda\hat{H}_1$ 即 \hat{H}_0 为 \hat{H} 的主要部分

如果满足上述三个条件，可用微扰法处理。



$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$$

有些书上写成 \hat{H}_1

\hat{H} : 微扰体系

\hat{H}_0 : 未微扰体系

$\lambda \hat{H}_1$: 微扰

例1: He原子的哈密顿算符, 可分解成两部分。

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

$\lambda \hat{H}_1$

例2: 一维非谐振子, 其Hamilton能量算符为

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 + c_1 x^3 + c_2 x^4$$

$\lambda \hat{H}_1$



(2) 一级微扰理论

微扰体系: $\hat{H} \Psi_n = E_n \Psi_n$ 即: $(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) \Psi_n = E_n \Psi_n$

未微扰即可精确求解的体系

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}$$

比较上述两个方程,

显然, 微扰 $\lambda \hat{H}_1$ 的作用使

$$\begin{aligned}\Psi_n^{(0)} &\longrightarrow \Psi_n \\ E_n^{(0)} &\longrightarrow E_n\end{aligned}$$





Taylor expansion of $f(x)$:

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0)$$

$$+ \frac{f''(x_0)}{2!}(x - x_0)^2 + \dots$$

$$+ \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!}(x - x_0)^n$$

泰勒公式是一个用函数在某点的信息描述其附近取值的公式。

例: $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$



Taylor expansion of

$$\Psi_n = \Psi_n|_{\lambda=0} + \frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda} \Bigg|_{\lambda=0} \lambda + \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial \lambda^2} \Bigg|_{\lambda=0} \lambda^2 + \dots$$

$$= \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots$$

$$E_n = E_n|_{\lambda=0} + \frac{d E_n}{d \lambda} \Bigg|_{\lambda=0} \lambda + \frac{d^2 E_n}{d \lambda^2} \Bigg|_{\lambda=0} \lambda^2 + \dots$$

$$= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$



MP1主要

一级修正

MP2二级修正

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

称 $\lambda^j \Psi_n^{(j)}$, $\lambda^j E_n^{(j)}$ 为第 j 级波函数和能量的修正量。

在一级微扰理论(MP1)中, 取前两项, 可求得波函数和能量的一级校正;
在二级微扰理论(MP2)中, 取前三项, 可求得波函数和能量的二级校正;
依此类推。

通常, 微扰理论级别越高, 所需计算的校正项越多, 计算得到的能量越低。实际工作中, MP2用得较多。

后



例：不同方法对HF分子离解能的计算结果如下表所示

HF: Hartree-Fock,
从头算，是变分法中的一种。

Method	HF法	MP2	MP3	MP4	实验值
离解能 (Kcal/mol)	97.88	144.28	137.88	141.78	141.20

显然，微扰法对计算结果有明显的改善，
微扰级别越高，计算结果越接近于实验值。





如何计算能量、波函数的一级校正？

$\hat{H}\Psi_n = E_n \Psi_n$ becomes

$$\frac{(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) (\Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots)}{(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (\Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots)}$$

$$\underline{\hat{H}_0 \Psi_n^{(0)}} + \lambda \underline{(\hat{H}_1 \Psi_n^{(0)} + \hat{H}_0 \Psi_n^{(1)})} + \lambda^2 \underline{(\hat{H}_1 \Psi_n^{(1)} + \hat{H}_0 \Psi_n^{(2)})} + \dots$$

$$= \underline{E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}} + \lambda \underline{(E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)})}$$

$$+ \underline{\lambda^2 (E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} + E_n^{(0)} \Psi_n^{(2)})} + \dots$$



Zero-th order correction, λ^0 term:

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}$$

First order correction, λ^1 term:

$$\lambda(\hat{H}_1 \Psi_n^{(0)} + \hat{H}_0 \Psi_n^{(1)}) = \underline{\lambda(E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)})}$$

利用算符厄米性质

或 跳转至 41

Second order correction, λ^2 term:

$$\lambda^2(\hat{H}_0 \Psi_n^{(2)} + \hat{H}_1 \Psi_n^{(1)}) = \underline{\lambda^2(E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} + E_n^{(0)} \Psi_n^{(2)})}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \textcircled{1} \lambda E_n^{(1)} + \textcircled{2} \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$



First order correction, λ^1 term:

$$\lambda(\hat{H}'\Psi_n^{(0)} + \hat{H}_0\Psi_n^{(1)}) = \lambda(E_n^{(1)}\Psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\Psi_n^{(1)})$$

整理得到：

$$\lambda\hat{H}_0\Psi_n^{(1)} - \lambda E_n^{(0)}\Psi_n^{(1)} = \underline{\lambda E_n^{(1)}\Psi_n^{(0)}} - \lambda\hat{H}'\Psi_n^{(0)}$$

两边乘上 $\Psi_m^{*(0)}$ 再求积分，则：

$$\underline{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}_0 | \lambda\Psi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(0)} \langle \Psi_m^{(0)} | \lambda\Psi_n^{(1)} \rangle}$$

↓

$$= \lambda E_n^{(1)} \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle - \langle \Psi_m^{(0)} | \lambda\hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle$$

$$E_m^{(0)} \langle \Psi_m^{(0)} | \lambda\Psi_n^{(1)} \rangle$$

前



后





\hat{H}_0 is a Hermitian

$$\begin{aligned} \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}_0 | \lambda \Psi_n^{(1)} \rangle &= \langle \lambda \Psi_n^{(1)} | \hat{H}_0 | \Psi_m^{(0)} \rangle^* = \langle \lambda \Psi_n^{(1)} | E_m^{(0)} \Psi_m^{(0)} \rangle^* \\ &= E_m^{(0)} \langle \lambda \Psi_n^{(1)} | \Psi_m^{(0)} \rangle^* = E_m^{(0)} \langle \Psi_m^{(0)} | \lambda \Psi_n^{(1)} \rangle \end{aligned}$$

厄米算符 \hat{A} 的定义: $\int \Psi_1^* \hat{A} \Psi_2 d\tau = \int \Psi_2 \hat{A}^* \Psi_1^* d\tau$

即: $\langle \Psi_1 | \hat{A} | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | \hat{A} | \Psi_1 \rangle^*$



$$\underbrace{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}_0 | \lambda \Psi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(0)} \langle \Psi_m^{(0)} | \lambda \Psi_n^{(1)} \rangle}$$

$$\begin{aligned} & \downarrow \\ E_m^{(0)} \langle \Psi_m^{(0)} | \lambda \Psi_n^{(1)} \rangle &= \lambda E_n^{(1)} \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle - \langle \Psi_m^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle \end{aligned}$$

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \Psi_m^{(0)} | \lambda \Psi_n^{(1)} \rangle$$

δ_{mn}

$$= \lambda E_n^{(1)} \underbrace{\langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle}_{\delta_{mn}} - \langle \Psi_m^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle$$

If $m = n$, then

$$\lambda E_n^{(1)} = \int \Psi_n^{(0)*} (\lambda \hat{H}_1) \Psi_n^{(0)} d\tau$$



$$\lambda E_n^{(1)} = \int \Psi_n^{(0)*} (\lambda \hat{H}_1) \Psi_n^{(0)} d\tau \quad (1)$$

(一级微扰理论中能量一级校正值)

显然，能量一级校正值就等于体系处于相应未微扰态 $\Psi_n^{(0)}$ 时，
Hamilton能量算符的微扰项 $\lambda \hat{H}_1$ 的平均值。

波函数的一级校正为：

式中求和遍及除 n 外
的所有未微扰态。

$$\sum_{m \neq n} \frac{\lambda E_n^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)} \quad (2)$$



(3) 二级微扰理论

能量的二级校正值为: $\lambda^2 E_n^{(2)} = \int \Psi_n^{(0)*} (\lambda \hat{H}_1) \lambda \Psi_n^{(1)} d\tau$ (3)

波函数的二级校正为:

$$\psi_n^{(2)} = \sum_{i \neq n} \left\{ \left[\sum_{k \neq n} \frac{(\hat{H}_1)_{kn} (\hat{H}_1)_{in}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_i^{(0)})} - \frac{(\hat{H}_1)_{nn} (\hat{H}_1)_{in}}{(E_n^{(0)} - E_i^{(0)})^2} \right] \psi_i^{(0)} - \frac{1}{2} \frac{|(\hat{H}_1)_{in}|^2}{(E_n^{(0)} - E_i^{(0)})^2} \psi_n^{(0)} \right\}$$

(4)



6.4.3 Comments on perturbation theory

- (1) MØller-Plesset perturbation theory (**MPPT**) is sometimes called **RSPT** (Rayleigh-Schrödinger perturbation theory) or alternatively called many-body perturbation theory (**MBPT**).
- (2) Useful terminologies: **MP2** (second order), **MP3** (third order), **MP4** (fourth order)
- (3) MP1 精度相当于HF变分法, **MP2可做构型优化及频率计算, MP3 和 MP4仅可做构型优化。**一般说来, 微扰方法很昂贵, 只适用于小分子体系, 对于大分子体系, 大多只作单点计算, 如MP2/6-311++G**//B3LYP/6-311+G。

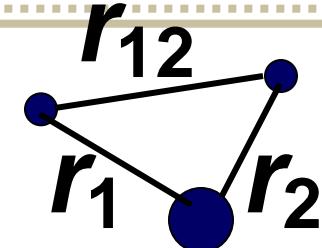
目录



6.5 氦原子基态的微扰法近似处理

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}'$$

\hat{H}^0



where

$$\hat{H}^0 = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_2}$$

该未微扰体系含两个彼此无作用的电子，可直接应用类氢离子体系的解。

$$\Psi_1^{(0)} = \sqrt{\frac{8}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{2r_1}{a_0}}$$

$$\Psi_2^{(0)} = \sqrt{\frac{8}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{2r_2}{a_0}}$$



$$\Psi_1^{(0)} = \sqrt{\frac{8}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{2r_1}{a_0}}$$

$$\Psi_2^{(0)} = \sqrt{\frac{8}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{2r_2}{a_0}}$$

P65 表2-5

则未微扰体系的波函数为：

$$\Psi^{(0)} = \Psi_1^{(0)} \Psi_2^{(0)} = \frac{8}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r_1}{a_0}} e^{-\frac{2r_2}{a_0}}$$

波函数相乘

能量为： $E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} = 2 * \left(-13.6 \frac{2^2}{1^2} \right) = -108.8 \text{ (eV)}$

能量相加

一级微扰能量的校正值为：

$$\lambda E_n^{(1)} = \int \Psi_n^{(0)*} (\lambda \hat{H}_1) \Psi_n^{(0)} d\tau$$

$$= \int \Psi^{*(0)} \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) \Psi^{(0)} d\tau = \dots = 34 \text{ (eV)}$$



由此，得到MP1水平下能量的近似值为：

$$\begin{aligned}E_{MP1} &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} \\&= -108.8 + 34 =\end{aligned}$$

$E_{实验} = -79.0 \text{ eV}$

-74.8 (eV)

可见，经一级微扰校正后，计算值相当接近于实验值。

Higher-order 校正： $\lambda^2 E^{(2)} = -4.3 \text{ eV}$, $\lambda^3 E^{(3)} = 0.1 \text{ eV}$

MP3水平下，能量计算结果为：

$$\begin{aligned}E_{1s^2} &\approx E_{1s^2}^{(0)} + \lambda E_{1s^2}^{(1)} + \lambda^2 E_{1s^2}^{(2)} + \lambda^3 E_{1s^2}^{(3)} \\&= (-108.8 + 34.0 - 4.3 + 0.1) \text{ eV} = -79.0 \text{ eV}\end{aligned}$$

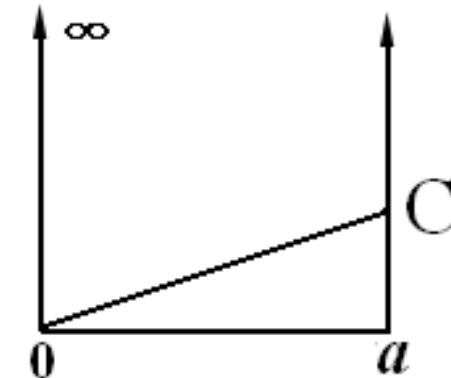
变分法： $E = -77.5 \text{ eV}$



更多示例：

例1. 考虑在长度为 a 、在 x 方向存在一个随坐标 x 线性变化的微弱势场，如图所示。

- 1) 试写出该箱中电子的薛定谔方程，
- 2) 求一级近似下该电子的最低能级。



(假定C和当电场不存在时电子的基态能量相比是很小的。)



解：该箱中电子的薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{Cx}{a} \right] \Psi = E\Psi$$

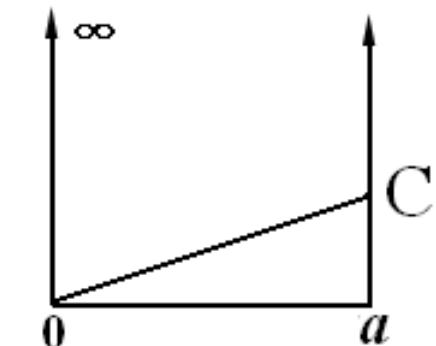
对于这个体系 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\lambda \hat{H}_1 = \frac{Cx}{a}$$

未微扰体系 $\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$ 的解为：

$$E_n^{(0)} = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad \psi_n^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$





按照一级微扰理论:

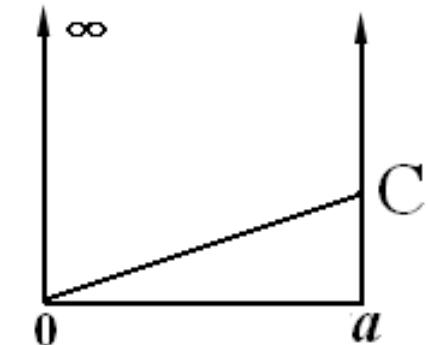
$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)}$$

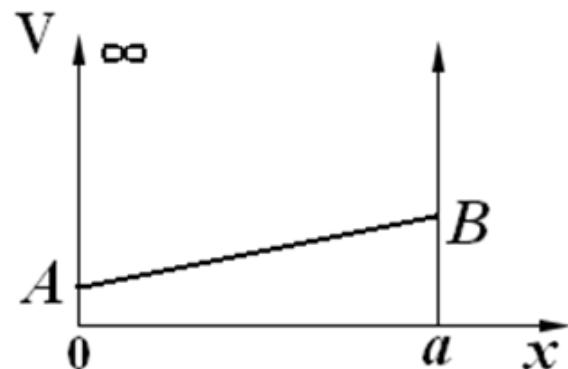
$$\lambda E_n^{(1)} = \int_0^a \psi_n^{(0)*} \lambda \hat{H}_1 \psi_n^{(0)} dx = \int_0^a \psi_n^{(0)*} \frac{Cx}{a} \psi_n^{(0)} dx$$

$$= \frac{C}{a} \int_0^a \psi_n^{(0)*} x \psi_n^{(0)} dx = \frac{C}{a} \frac{a}{2} = \frac{C}{2}$$

则基态能量一级校正值为:

$$E_{\text{基态}} = E_{\text{基态}}^{(0)} + \lambda E^{(1)} = \frac{\hbar^2}{8ma^2} + \frac{C}{2}$$

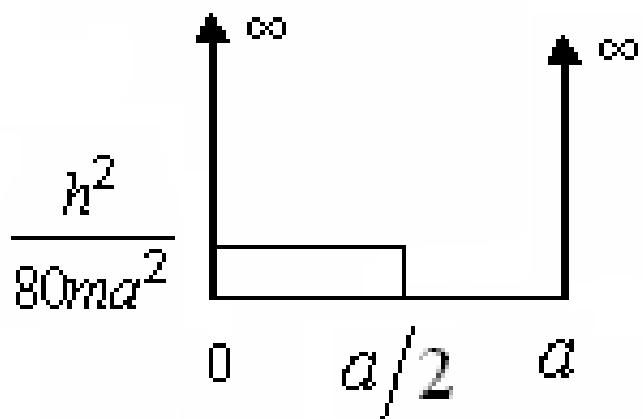




$$\lambda \hat{H}_1 = A + \frac{B-A}{a} x$$

MP1水平下，基态能量近似值为：

$$E_{\text{基态}} = E_{\text{基态}}^{(0)} + \lambda E^{(1)} = \frac{\hbar^2}{8ma^2} + A + \frac{B-A}{2}$$



$$\lambda \hat{H}_1 = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{80ma^2} & [0, \frac{a}{2}] \\ 0 & [\frac{a}{2}, a] \end{cases}$$

MP1水平下，基态能量近似值为：

$$E_{\text{基态}} = E_{\text{基态}}^{(0)} + \lambda E^{(1)} = \frac{\hbar^2}{8ma^2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\hbar^2}{80ma^2}$$



$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \geq E_0$$

6.6 结语

- ◆ 变分法是利用对定义于波函数类上的能量泛函 $E\{\Psi(\vec{\tau})\}$ 求极值的方法，来求解薛定谔方程，获得波函数及能量。包括非线性变分法及线性变分法。变分法忽略电子相关作用。通常，适用于基态及前几个激发态。
- ◆ 微扰法则借助于参考系统，而将实际系统的性质与参考系统的差异处理为微扰。如果计及所有的高次微扰项，则是严格的理论，实际应用时作为近似常截断至四次项以内。一般说来，微扰法适用于所有各态。是相对而言较为昂贵但较精确的计算方法。
- ◆ 两种方法获得的能量的精确度均高于波函数的精度。
- ◆ 变分法和微扰法是科学技术中解决复杂问题常用的两种方法。



蘇州大學

樊建芬

SOOCHOW UNIVERSITY

《量子化学基础》 第6章

Thank you for your attention!



目录