

《量子化学》

第3章 量子力学中的两种近似方法 ——变分法和微扰法

Chapter 3 Two Approximate Methods of Quantum Mechanics ——Variation and Perturbation Theories

樊建芬



苏州大学

SOOCHOW UNIVERSITY





在核固定近似、非相对论近似以及单电子近似下，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：

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

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

3.1 变分法

3.1.1 变分原理与变分法

3.1.2 线性变分函数与线性变分法

3.1.3 丁二烯分子 π 电子的变分处理

3.1.4 非线性变分法与氢原子基态的变分处理

3.2 微扰理论

3.2.1 微扰的概念

3.2.2 非简并能级的微扰理论

3.2.3 简并能级的微扰理论

3.2.4 氢原子基态的微扰处理

3.2.5 Comments on perturbation theory

3.3 结语





3.1 变分法

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：

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

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, $\{\Psi_i, i = 0, 1, 2 \cdots\}$

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

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

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

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

假如波函数 Ψ 未归一化, 则

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



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：

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

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

$$= \dots = \frac{h^2}{8ml^2} \text{ (即为基态能量)}$$



若取 $\Psi = x(l-x)$ 作为波函数,

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

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



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

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

$$= 0.12665 \frac{h^2}{ml^2} > 0.125 \frac{h^2}{ml^2}$$

Error = 1.3%





3.1.1 变分原理与变分法

体系： $\hat{H} \longrightarrow \boxed{\hat{H} \Psi_0 = E_0 \Psi_0}$

试探波函数 $\Psi \longleftrightarrow ? \longrightarrow \Psi_0$

Ψ 为一合格的波函数

真实波函数

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

变分原理



变分过程 ← 不断试探的过程

试探函数 Ψ

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

反复这一过程, \bar{E} 越低越好

$$|\bar{E}_{(n+1)} - \bar{E}_n| < \varepsilon \quad \sim 10^{-5} \text{ eV}$$



通常，趋于 E_0 的速度比 Ψ 趋于 Ψ_0 的速度快，因此，一个不太理想的 Ψ 可能给出了较好的 E_0 近似值，所以，现代分子轨道计算方法中更多采用波函数逼近法。

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**。

都有
变分量





3.1.2 线性变分函数与线性变分法

变分法中变分函数的选取广泛采用线性变分法，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：

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

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

变分量： $c_1, c_2, c_3, \dots, c_k$ 这些系数。



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。

$\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_k\}$ 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。



根据变分原理,

$i=j$ 时, 库伦积分

$i \neq j$ 时, 交换积分

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

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

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

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

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:

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_1} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_2} = \dots = \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_k} = 0$$

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**。



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

(1)

久期方程

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

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

} 借助于计算机计算

上式中 E 代替了 \bar{E} ，因为求解上述方程可以得到 E 的一组解，其中最小的一个就是体系基态能量的近似值。



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

久期方程

具体形式为：

$$\begin{aligned} (H_{11} - ES_{11})C_1 + (H_{12} - ES_{12})C_2 + \dots (H_{1k} - ES_{1k})C_k &= 0 \\ (H_{21} - ES_{21})C_1 + (H_{22} - ES_{22})C_2 + \dots (H_{2k} - ES_{2k})C_k &= 0 \\ \vdots & \\ (H_{k1} - ES_{k1})C_1 + (H_{k2} - ES_{k2})C_2 + \dots (H_{kk} - ES_{kk})C_k &= 0 \end{aligned}$$

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

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



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**。

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

**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(1)，结合 Ψ 归一化特性，即

$$\sum_{i=1}^m c_i^2 = 1$$

就可以求出该 E 值对应的一套系数 c_1, c_2, \dots, c_k ，由此可构建相应的波函数 Ψ 。





HMO法处理共轭分子中 π 电子，都是基于线性变分法。

3.1.3 丁二烯分子 π 电子的变分处理

解：丁二烯分子中 π 电子的薛定谔方程 $\hat{H}_{\pi}\Psi_{\pi} = \underline{E_{\pi}} \underline{\Psi_{\pi}}$

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， $\mathbf{c_1, c_2, c_3, c_4}$ 为待定的系数。

变分原理

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

求极小值

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_1} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_2} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_3} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_4}$$

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：

$$\begin{aligned} (H_{11} - ES_{11})C_1 + (H_{12} - ES_{12})C_2 + (H_{13} - ES_{13})C_3 + (H_{14} - ES_{14})C_4 &= 0 \\ (H_{21} - ES_{21})C_1 + (H_{22} - ES_{22})C_2 + (H_{23} - ES_{23})C_3 + (H_{24} - ES_{24})C_4 &= 0 \\ \vdots & \\ (H_{41} - ES_{41})C_1 + (H_{42} - ES_{42})C_2 + (H_{43} - ES_{43})C_3 + (H_{44} - ES_{44})C_4 &= 0 \end{aligned}$$





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

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

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

由线性变分法得到的久期方程为：

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



↓ $C_1, C_2 \dots$ 有非零解

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

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

Hückel 行列式

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

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

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



久期行列式与久期方程是一一对应关系！

久期方程

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \begin{cases} C_1x + C_2 = 0 \\ C_1 + C_2x + C_3 = 0 \\ C_2 + C_3x + C_4 = 0 \\ C_3 + C_4x = 0 \end{cases}$$

Hückel (久期) 行列式

Ψ 归一化 $C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1$

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C₁、C₂、C₃和C₄系数。



$$X = -1.618 \quad C1 = C4 = 0.3717, \quad C2 = C3 = 0.6016$$

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta} \quad \Psi_{\pi} = \sum C_i \phi_i$$

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

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

$$X = -0.618 \quad C1 = -C4 = 0.6015, \quad C2 = -C3 = 0.3717$$

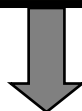
同理

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

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



$$X = 0.618 \quad C1=C4=0.6015, \quad C2=C3=-0.3717$$

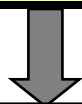


同理

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

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

$$X = 1.618 \quad C1=-C4=0.3717, \quad C2=-C3=-0.6016$$



同理

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

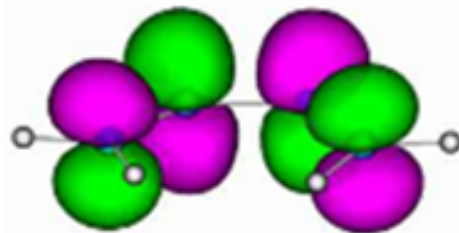
$$E_4 = \alpha - 1.618\beta$$



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

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

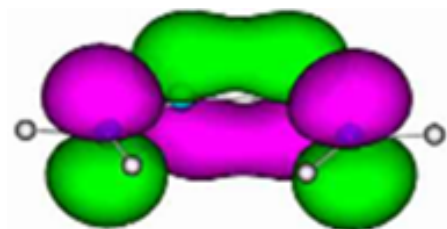
反键轨道



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

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

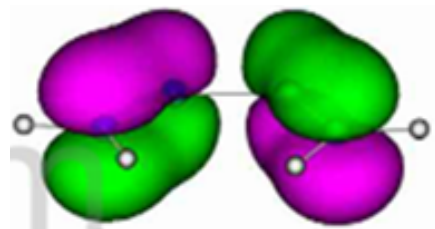
反键轨道



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

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

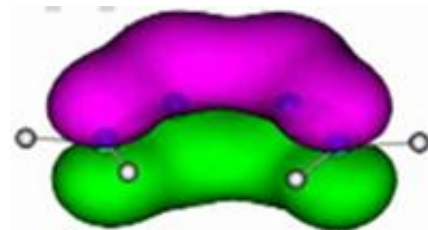
成键轨道



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

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

成键轨道





3.1.4 非线性变分法与氢原子基态的变分处理

1) 非线性变分法

变分法中对于试探波函数偶的选取，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）。

$$\text{谐振子精确解: } \Psi_n(x) = \left(\frac{v_0}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (2^n n!)^{-\frac{1}{2}} H_n(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)$$

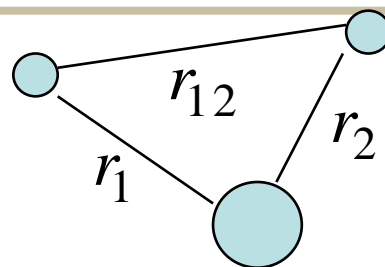
$$v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{u}} \quad \xi = 2\pi \sqrt{\frac{uv_0}{h}} x$$



2) 氦原子基态的非线性变分处理

The Hamiltonian operator

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1}}_{\hat{H}_1} + \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_2}}_{\hat{H}_2} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{\text{去掉}}$$



$$\boxed{\hat{H}\Psi = E\Psi} \quad \text{无法精确求解}$$

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**

$$\begin{cases} \hat{H}_1 \psi_1 = E_1 \psi_1 & \text{2号电子就好像不存在时, 1号电子的方程,} \\ \hat{H}_2 \psi_2 = E_2 \psi_2 & \text{1号电子就好像不存在时, 2号电子的方程,} \end{cases}$$



由上述两个方程得到的解，就可以获得He原子体系的解，

$$\Psi = \psi_1 \cdot \psi_2 \quad E = E_1 + E_2$$

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）

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

$$E = E_{1s_1} + E_{1s_2} = -54.4 \text{ eV} - 54.4 \text{ eV} = -108.8 \text{ eV} \quad \text{P65 表2-5}$$

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

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

Introducing a variational parameter ξ

构建真实体系的试探波函数

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

非线性变分函数

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

归一化

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

接下来, 变化 ξ , 使得 \bar{E} 尽可能得低, 即取极小值。



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

对 \bar{E} 求极小值:

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial \xi} = \left(2\xi - 4 + \frac{5}{8} \right) \frac{e^2}{a_0} = 0 \quad \text{得到: } \xi = 2 - \frac{5}{16}$$

代入 (*), 得到He原子体系基态电子能量近似值为:

$$\begin{aligned} E_{1s^2} &\approx \left(\xi^2 - 4\xi + \frac{5}{8}\xi \right) \frac{e^2}{a_0} \bigg|_{\xi = 2 - \frac{5}{16}} \\ &= - \left(2 - \frac{5}{16} \right)^2 \frac{e^2}{a_0} = -77.5 \text{ eV} \end{aligned}$$

实验值=-79.0 eV





3.2 微扰理论

在核固定近似、非相对论近似以及单电子近似下，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：

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

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。除了变分法，微扰理论是量子力学中另一主要的近似方法。



3.2.1 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。

前者微扰与时间无关，体系处于定态中，微扰的作用在于改变体系的运动状态；

后者微扰是时间的函数，在微扰的作用下，体系在各定态之间跃迁。





3.2.2 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。

称 \hat{H} 体系为微扰体系, \hat{H}_0 体系为未微扰体系, $\lambda \hat{H}_1$ 为微扰。

$\lambda=0$ Unperturbed system

$\lambda>0$ Perturbation being turned on

$\lambda=1$ Real system, perturbation completely on



例1: He原子的哈密顿算符, 可分解成两部分。

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

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

例2: 一维非谐振子, 其Hamilton能量算符为

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

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



2 一级微扰理论

微扰体系:

$$\hat{H} \Psi_n = E_n \Psi_n \quad \text{即: } (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) \Psi_n = E_n \Psi_n$$

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

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



Taylor expansion of $f(x)$:

$$\begin{aligned} f(x) = & f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) \\ & + \frac{f''(x_0)}{2!} (x - x_0)^2 + \dots \\ & + \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!} (x - x_0)^n + \dots \end{aligned}$$



Taylor expansion of

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

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

$$E_n = E_n|_{\lambda=0} + \left. \frac{dE_n}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} \lambda + \left. \frac{d^2 E_n}{d\lambda^2} \right|_{\lambda=0} \lambda^2 + \dots$$

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



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

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

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。实际工作中, MP2用得较多。





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。

例：不同方法对HF分子离解能的计算结果如下表所示

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。





Immediate normalization: $\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n \rangle = 1$

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

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle = 1, \text{ then}$$

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \lambda \Psi_n^{(1)} \rangle = \langle \Psi_n^{(0)} | \lambda^2 \Psi_n^{(2)} \rangle = \dots = 0$$

**Conclusion: the correction wavefunctions are all
orthogonal to $\Psi_n^{(0)}$**





如何计算能量、波函数的一级校正？

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

$$\begin{aligned} & (\hat{H}^0 + \lambda\hat{H}^1)(\Psi_n^{(0)} + \lambda\Psi_n^{(1)} + \lambda^2\Psi_n^{(2)} + \dots) \\ &= (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots)(\Psi_n^{(0)} + \lambda\Psi_n^{(1)} + \lambda^2\Psi_n^{(2)} + \dots) \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} &= \underline{E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)}} + \lambda(\underline{E_n^{(1)}\Psi_n^{(0)}} + \underline{E_n^{(0)}\Psi_n^{(1)}}) \\ &\quad + \lambda^2(\underline{E_n^{(2)}\Psi_n^{(0)}} + \underline{E_n^{(1)}\Psi_n^{(1)}} + \underline{E_n^{(0)}\Psi_n^{(2)}}) + \dots \end{aligned}$$



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:

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

Second order correction, λ^2 term:

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



• The first-order energy correction

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

整理得到：

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

两边乘上 $\Psi_m^{*(0)}$ ，再求积分，则：

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

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

\hat{H}^0 的波函数
正交归一





根据厄米算符 \hat{A} 的性质：

$$\int \Psi_1^* \hat{A} \Psi_2 d\tau = \int \Psi_2 \hat{A}^* \Psi_1^* d\tau \quad (\text{定义})$$

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

\hat{H}^0 is a Hermitian

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





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

If $m = n$, then

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

(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Hamilton能量算符的微扰项 $\lambda \hat{H}_1$ 对体系的相应未微扰态 $\Psi_n^{(0)}$ 的平均值。

波函数的一级校正为：

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

式中求和遍及除 n 外的所有未微扰态。

(2)



3 二级微扰理论

能量的二级校正值为：

$$\lambda^2 E_n^{(2)} = \int \Psi_n^{(0)*} (\lambda \hat{H}_1) \lambda \Psi_n^{(1)} d\tau \quad (3)$$

波函数的二级校正为：

$$\psi_n^{(2)} = \sum_{i \neq n} \left\{ \left[\sum_{k \neq n} \frac{(\hat{H}_1)_{kn} (\hat{H}_1)_{in}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_i^{(0)})} - \frac{(\hat{H}_1)_{nn} (\hat{H}_1)_{in}}{(E_n^{(0)} - E_i^{(0)})^2} \right] \psi_i^{(0)} - \frac{1}{2} \frac{|\hat{H}_1|_{in}^2}{(E_n^{(0)} - E_i^{(0)})^2} \psi_n^{(0)} \right\} \quad (4)$$





3.2.3 简并能级的微扰理论

如果未微扰体系的能级存在简并的情况，显然，上述(2)和(4)都将出现分母为零的项。

在非简并态微扰理论中，我们曾假定有微扰时的波函数与未微扰时的波函数相差很小，因而假设：

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

式中 $\Psi_i^{(0)}$ 是 \hat{H}_0 的本征函数：
$$\hat{H}_0 \Psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \Psi_i^{(0)}$$



存在简并态时，对应于每个 $E_i^{(0)}$ 的本征函数就不止一个，这样(1)中的 $\Psi_i^{(0)}$ 就变得不确定了，那么如何选取这个函数呢？

假设相对于 $E_i^{(0)}$ 的本征函数有：

$$\Psi_{i1}^{(0)}, \Psi_{i2}^{(0)}, \dots, \Psi_{in}^{(0)}$$

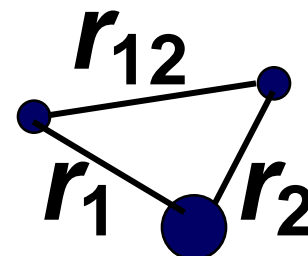
通常， $\Psi_i^{(0)}$ 选用上述波函数的线性组合，即：

$$\Psi_i^{(0)} = \sum_{k=1}^n \Psi_{ik}^{(0)}$$





3.2.4 氦原子基态的微扰处理



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

where

$$\hat{H}^0 = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} \quad \lambda\hat{H}' = \frac{e^2}{r_{12}}$$

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。



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

P65 表2-5

则未微扰体系的波函数为:

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

能量为:

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



一级微扰能量的校正值为:

$$\lambda E^{(1)} = \int \Psi^{*(0)} \frac{e^2}{r_{12}} \Psi^{(0)} d\tau = \dots = 34 \text{ (eV)}$$

由此, 得到一级微扰能量值为:

$$\begin{aligned} E_{MP1} &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} \\ &= -108.8 + 34 = -74.8 \text{ (eV)} \end{aligned}$$

而 $E_{\text{实验}} = -79.0 \text{ eV}$

可见, 经微扰校正后, 计算值相当接近于实验值。

变分法: $E = -77.5 \text{ eV}$



Higher-order corrections

$$\lambda^2 E^{(2)} = -4.3 \text{ eV}, \quad \lambda^3 E^{(3)} = 0.1 \text{ eV}$$

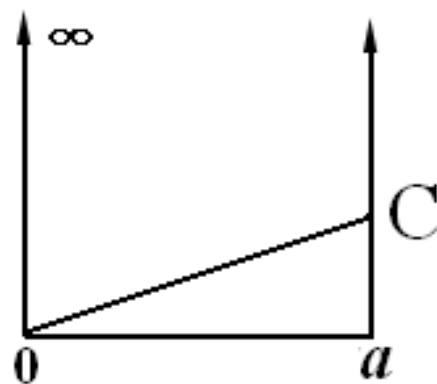
$$\begin{aligned} E_{1s^2} &\approx E_{1s^2}^{(0)} + \lambda E_{1s^2}^{(1)} + \lambda^2 E_{1s^2}^{(2)} + \lambda^3 E_{1s^2}^{(3)} \\ &= (-108.8 + 34.0 - 4.3 + 0.1) \text{ eV} \\ &= -79.0 \text{ eV} \end{aligned}$$

$$E_{\text{实验}} = -79.0 \text{ eV}$$



例. 考虑在长度为 a 、在 x 方向存在一个随坐标 x 线性变化的势场，如图所示。试写出该箱中电子的薛定谔方程，并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 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, \quad \lambda\hat{H}_1 = \frac{Cx}{a}$$

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

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

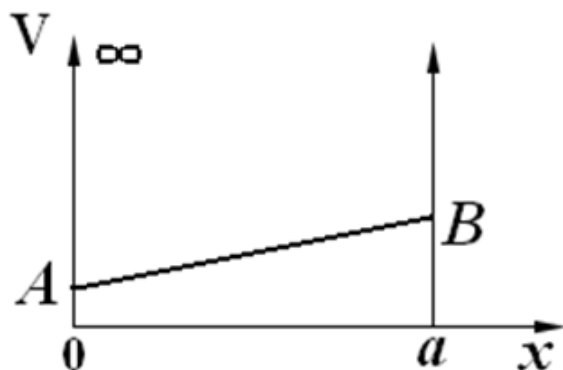


按照一级微扰理论： $E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)}$

$$\begin{aligned}\lambda E_n^{(1)} &= \int_0^a \psi_n^{(0)*} \lambda \hat{H}_1 \psi_n^{(0)} dx = \int_0^a \psi_n^{(0)*} \frac{C}{a} x \psi_n^{(0)} dx \\ &= \frac{C}{a} \int_0^a \psi_n^{(0)*} x \psi_n^{(0)} dx = \frac{C}{a} \frac{a}{2} = \frac{C}{2}\end{aligned}$$

则基态能量一级校正值为：

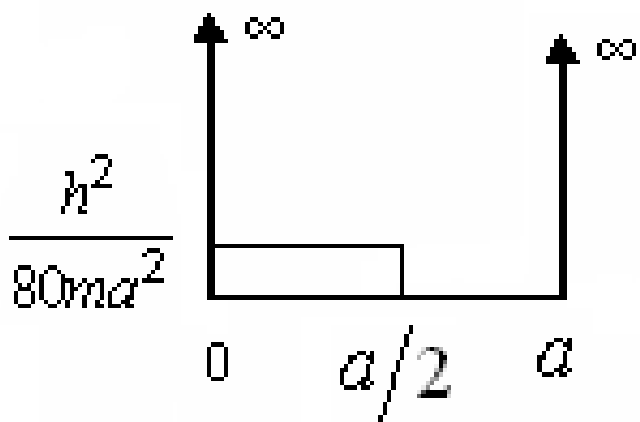
$$E_{\text{基态}} = E_{\text{基态}}^{(0)} + \lambda E^{(1)} = \frac{h^2}{8ma^2} + \frac{C}{2}$$



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

基态能量一级校正值为:

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



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

基态能量一级校正值为:

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





3.2.5 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。





结语

- ◆ **变分法**是利用对定义于波函数类上的**能量泛函** $E\{\Psi(\vec{r})\}$ 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**。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。

