

# 《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





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：

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

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 $\pi$  电子的变分处理



3.1.4 非线性变分法与氦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 氦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：

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



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  $\Psi$  描述的状态,  
体系的平均能量值为

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

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

假如波函数  $\Psi$  未归一化, 则

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



当 $\Psi$ 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：

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

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



若取  $\Psi = x(l - x)$  作为波函数,

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

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



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

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

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

Error = 1.3%





### 3.1.1 变分原理与变分法

体系 :  $\hat{H} \rightarrow \hat{H} \Psi_0 = E_0 \Psi_0$

试探波函数  $\Psi$   $\xleftarrow{?}$   $\Psi_0$

$\Psi$  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

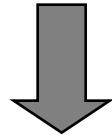


变分过程 ← 不断试探的过程

试探函数  $\Psi$

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

反复这一过程,  $\bar{E}$  越低越好



$$|\bar{E}_{(n+1)} - \bar{E}_n| < \epsilon$$

$\sim 10^{-5} eV$



通常，趋于 $E_0$ 的速度比 $\Psi$ 趋于 $\Psi_0$ 的速度快，因此，一个不太理想的 $\Psi$ 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  $\Psi$  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,

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

$i=j$  时, 库伦积分  
 $i \neq j$  时, 交换积分

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

$$= \frac{\int (c_1^* \phi_1^* + c_2^* \phi_2^* + \dots + c_k^* \phi_k^*) \hat{H} (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \dots + c_k \phi_k) d\tau}{\int (c_1^* \phi_1^* + c_2^* \phi_2^* + \dots + c_k^* \phi_k^*) (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \dots + c_k \phi_k) d\tau}$$

$$= \bar{E}(c_1, c_2, \dots, c_k) \geq E_0$$

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

重叠积分



求一套系数  $(c_1, c_2, \dots, c_k)$  使得波函数  $\Psi$  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

算 借助于  
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：

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

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

⋮

⋮

⋮

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

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



HMO法处理共轭分子中 $\pi$ 电子，都是基于线性变分法。

### 3.1.3 丁二烯分子 $\pi$ 电子的变分处理

解：丁二烯分子中 $\pi$ 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 $\phi_i$ 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

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

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：

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

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

⋮

⋮

⋮

⋮

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





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：

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





↓  **$C_1, C_2 \dots$  有非零解**

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

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

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

Hückel 行列式

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

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



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 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ 和 $C_4$ 系数。



$$X = -1.618$$

$$C1 = C4 = 0.3717,$$

$$C2 = C3 = 0.6016$$

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



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

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

$$X = -0.618$$

$$C1 = -C4 = 0.6015,$$

$$C2 = -C3 = 0.3717$$

同理

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

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



$$X = 0.618$$

$$C1=C4=0.6015,$$

$$C2=C3=-0.3717$$

↓ 同理

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

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

$$X = 1.618$$

$$C1=-C4=0.3717,$$

$$C2=-C3=-0.6016$$

↓ 同理

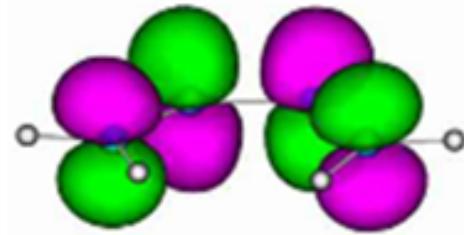
$$\Psi_4 = 0.3717(\phi_1 - \phi_4) - 0.6015(\phi_2 - \phi_3)$$

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



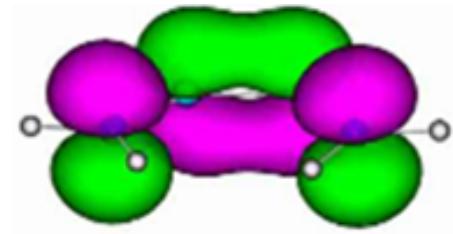
$$\Psi_4 = 0.3717(\phi_1 - \phi_4) - 0.6015(\phi_2 - \phi_3)$$

$$E_4 = \alpha - 1.618\beta$$
 反键轨道



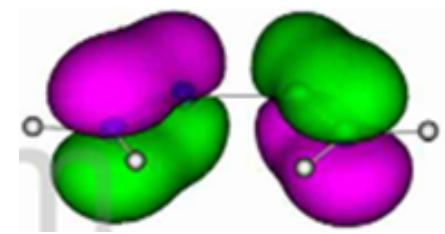
$$\Psi_3 = 0.6015(\phi_1 + \phi_4) - 0.3717(\phi_2 + \phi_3)$$

$$E_3 = \alpha - 0.618\beta$$
 反键轨道



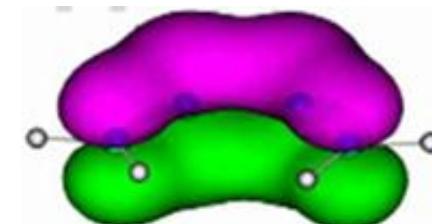
$$\Psi_2 = 0.6015(\phi_1 - \phi_4) + 0.3717(\phi_2 - \phi_3)$$

$$E_2 = \alpha + 0.618\beta$$
 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  $\lambda$  为待定变分参数）。

---

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

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



## 2) 氦原子基态的非线性变分处理

The Hamiltonian operator

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

$\hat{H}_1$                      $\hat{H}_2$

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

去掉

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<sup>+</sup>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，

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

$$E = E_1 + E_2$$

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<sup>+</sup>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  $\xi$

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

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  $\xi$ , 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：

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

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:

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

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

**实验值=-79.0 eV**





## 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：

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

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,  $\hat{H}_0 > \lambda \hat{H}_1$  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。

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

例2：一维非谐振子，其Hamilton能量算符为

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



## 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  $f(x)$ :

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

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

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



## Taylor expansion of

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

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

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

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



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

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

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？

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

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

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

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

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

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



Zero-th order correction,  $\lambda^0$  term:

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

First order correction,  $\lambda^1$  term:

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

Second order correction,  $\lambda^2$  term:

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



- The first-order energy correction

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

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:

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

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

**$\hat{H}^0$ 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

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

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





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

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:

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：

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

波函数的二级校正为：

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

(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：

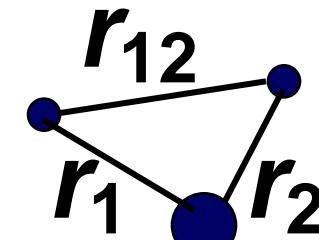
$$\Psi_{i1}^{(0)}, \Psi_{i2}^{(0)}, \dots, \Psi_{in}^{(0)}$$

通常， $\Psi_i^{(0)}$  选用上述波函数的线性组合，即：

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



### 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。



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

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

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：

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



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

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

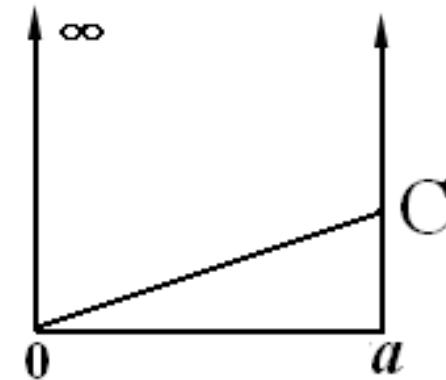
$$\begin{aligned}E_{1s^2} &\approx E_{1s^2}^{(0)} + \lambda E_{1s^2}^{(1)} + \lambda^2 E_{1s^2}^{(2)} + \lambda^3 E_{1s^2}^{(3)} \\&= (-108.8 + 34.0 - 4.3 + 0.1) \text{ eV} \\&= -79.0 \text{ eV}\end{aligned}$$

$E_{\text{实验}} = -79.0 \text{ eV}$



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：

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

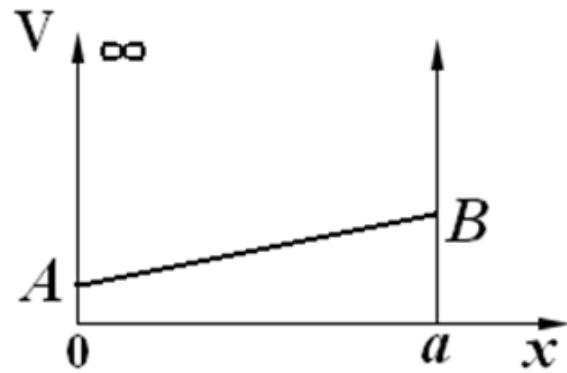


按照一级微扰理论:  $E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)}$

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

则基态能量一级校正值为:

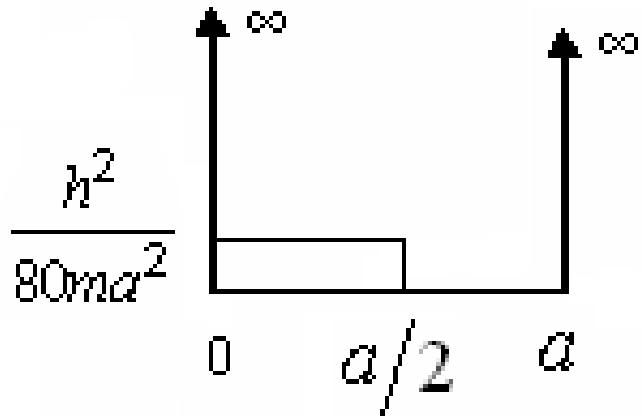
$$E_{\text{基态}} = E_{\text{基态}}^{(0)} + \lambda E^{(1)} = \frac{\hbar^2}{8ma^2} + \frac{C}{2}$$



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

基态能量一级校正值为：

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



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

基态能量一级校正值为：

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



### 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。

