

量子激发态最陡下降微扰理论

文 根 旺

湖南师范大学物理系, 长沙, 410081

1990 年 10 月 29 日收到

本文发展了量子激发态能量与波函数的最陡下降微扰理论计算方法。该方法避免了普通微扰理论所需要的对于参考态的无限求和困难, 并能通过逐步迭代计算逼近于体系精确的本征函数和本征值。只要保持激发态试探波函数正交于其对称性相同的低激发态或基态的波函数, 避免计算过程中的变分坍塌, 本文的方法能用于求精确的激发态能量和波函数。

PACC: 0365; 0290; 3150

一、引 言

在应用量子力学或量子化学的实际计算中, 激发态的能谱结构及其波函数的研究是一项极为重要的工作。对于原子与分子等多电子体系, 激发态的研究是相当复杂的, 通常使用 Hatree-Fock 自洽场方法或在此基础上发展起来的 X_α 方法计算出来的能量与波函数作为出发点, 借助于多体系微扰方法 (MBPT) 计入剩余的哈密顿量作为微扰来计算激发态能级结构与波函数。一阶微扰计算的精度往往达不到能谱研究的要求, 但二阶或高阶的能量修正计算却面临着无限求和的技术困难。虽然使用 Stérnheimer^[1] 或 Dalgarno-Lewis^[2] 方法能回避无限求和的问题, 但带来的困难是一相当复杂的微分方程组的求解问题^[3]。最近, Cioslowski 将最陡下降方法引入量子力学的计算, 提出一套称之为最陡下降微扰理论 (SDPT) 的计算方案^[4], 将变分法对参量的调整转化为对零级波函数的直接修正。本文作者曾将 Cioslowski 的方案推广到简并的基态, 并明确该方案沿泛函负梯度方向迭代逼近的模式^[5]。本文进一步发展这一新的理论方法。证明只要保持激发态波函数与对称性相同的基态或低激发态波函数的正交性质不变, 避免迭代过程激发态的变分坍塌, 最陡下降微扰方法适合于研究激发态的能谱与波函数。因此, 只需要激发态及其对称类内的低激发态或基态波函数的知识, 使用 SDPT 能使跃迁激发能及激发态能级分裂的计算达到任意精度。

二、最陡下降微扰理论

考察一个以哈密顿量 $\hat{H}$ 描述的量子力学体系, 根据薛定谔变分原理, 束缚态的波函数 $|Q\rangle$ 使下列泛函 (瑞利商) 取极小值:

$$E = \langle Q | \hat{H} | Q \rangle / \langle Q | Q \rangle. \quad (1)$$

变分法就是根据泛函的极小值特征, 选择一含待定参数的试探波函数, 并利用极值条件优化参数而确定波函数与能量本征值。可以将这种参数优化转换为对试探模场分布函数形式的直接优化。为此, 求取瑞利商关于试探波函数的泛函导数。

$$\begin{aligned} |g\rangle &= \delta E / \delta \langle Q| = \hat{H}|Q\rangle \langle Q|Q\rangle^{-1} - |Q\rangle \langle Q|Q\rangle^{-2} \langle Q|\hat{H}|Q\rangle \\ &= \hat{H}|Q\rangle - |Q\rangle \langle Q|\hat{H}|Q\rangle = \hat{P}\hat{H}|Q\rangle. \end{aligned} \quad (2)$$

在(2)式中, 已假定试探场分布函数是归一化的, 即 $\langle Q|Q\rangle = 1$ 。并引入投影算符 $\hat{P} = 1 - |Q\rangle \langle Q|$, 其作用是求取函数在 $|Q\rangle$ 的正交补空间的分量。

$$|Q'\rangle = (|Q\rangle + a|g\rangle) / (1 + a^2 \langle g|g\rangle)^{1/2} \quad (3)$$

作为改进的试探波函数代入(1)式, 并根据下列矩阵元的值:

$$\langle Q|\hat{H}|g\rangle = \langle g|g\rangle = \langle Q|\hat{H}\hat{P}\hat{H}|Q\rangle = \langle Q|\hat{H}^2|Q\rangle - \langle Q|\hat{H}|Q\rangle^2, \quad (4)$$

$$\langle g|\hat{H}|g\rangle = \langle Q|\hat{H}^3|Q\rangle - 2\langle Q|\hat{H}|Q\rangle \langle Q|\hat{H}^2|Q\rangle + \langle Q|\hat{H}|Q\rangle^3. \quad (5)$$

可将瑞利商(1)式化为

$$E(a) = \langle \hat{H} \rangle + \langle \hat{H}\hat{P}\hat{H} \rangle^{\frac{1}{2}} f(a \langle \hat{H}\hat{P}\hat{H} \rangle^{\frac{1}{2}}), \quad (6)$$

式中函数 f 的形式为

$$f(t) = (2t + bt^2) / (1 + t^2), \quad (7)$$

并且, $b = \langle \hat{H}\hat{P}\hat{H} \rangle^{-\frac{1}{2}} [\langle \hat{H}^3 \rangle - 3\langle \hat{H}^2 \rangle \langle \hat{H} \rangle + 2\langle \hat{H} \rangle^3]$;

$$t = a \langle \hat{H}\hat{P}\hat{H} \rangle^{\frac{1}{2}}. \quad (8)$$

这里使用了缩写标记, 以 $\langle \hat{H} \rangle$ 表示 $\langle Q|\hat{H}|Q\rangle$, 如此类推。

在(6)式中, 瑞利商关于试探波函数的变分已可转化为函数 $E(a)$ 关于参数 a 的微分。当 $t = \left(\frac{1}{2}\right) [b - (b^2 + 4)^{\frac{1}{2}}]$ 时, $f(t)$ 取极小值, 因而 $E(a)$ 亦取极小值,

$$E = \langle Q|\hat{H}|Q\rangle - \left(\frac{1}{2}\right) \langle Q|\hat{H}\hat{P}\hat{H}|Q\rangle^{\frac{1}{2}} [(b^2 + 4)^{\frac{1}{2}} - b]. \quad (9)$$

对应的函数(3)式中的 $|Q'\rangle$, 其中混合参数 a 的取值为

$$a = [b - (b^2 + 4)^{\frac{1}{2}}] / 2(\langle Q|\hat{H}\hat{P}\hat{H}|Q\rangle^{\frac{1}{2}}). \quad (10)$$

继续将 $|Q'\rangle$ 作为试探波函数, 求出对应的泛函导数和矩阵元, 代入上述公式, 可将计算过程迭代进行下去。由于

$$\langle Q|\hat{H}\hat{P}\hat{H}|Q\rangle^{\frac{1}{2}} [(b^2 + 4)^{\frac{1}{2}} - b] \geq 0, \quad (11)$$

本征值在迭代过程中是下降的, 循环的结果能改善能量本征值与本征函数, 逐步逼近其精确的取值。

以上推导是针对非简并基态进行的, 在文献[5]中已证明, 只要按系统的对称性选择试探波函数, 以上计算方案适应于简并基态的微扰计算。下面将看到, 同样的结论对于激发态也是适应的。

分两种情况讨论激发态: 一类激发态是其所属对称类 (属于对称群同一不可约表示的本征态的集合) 中能量最低的本征态; 另一类具有与其对称性相同的低激发态或基态。下面先证明, 对于第一类激发态, 最陡下降微扰计算与基态完全相同。

设系统的对称群为 G , 考虑对于不同对称类的两个态 i 和 j , 其试探波函数分别为 $|i\rangle$ 和 $|j\rangle$, 则有

$$\langle i | j \rangle = \delta_{ij}; \langle i | \hat{H} | j \rangle = \langle i | \hat{H} | i \rangle \delta_{ij}. \quad (12)$$

对应于 $|i\rangle$ 和 $|j\rangle$ 的瑞利商泛函导数 $|g_i\rangle$ 与 $|g_j\rangle$ 分别为

$$|g_i\rangle = \hat{H}|i\rangle - |i\rangle\langle i|\hat{H}|i\rangle, \quad (13)$$

$$|g_j\rangle = \hat{H}|j\rangle - |j\rangle\langle j|\hat{H}|j\rangle. \quad (14)$$

其内积为

$$\langle g_i | g_j \rangle = \langle i | \hat{H}^2 | j \rangle. \quad (15)$$

令 $T(e)$ 为对应于群 G 内任意元素 e 的对称变换算符, 它作用于 $\langle g_i | g_j \rangle$ 后, 对称性要求其值不变, 即 $\hat{T}(e)\langle g_i | g_j \rangle = \langle g_i | g_j \rangle$. (16)

从(15)式可求出

$$\begin{aligned} \hat{T}(e)\langle g_i | g_j \rangle &= \hat{T}(e)\langle i | \hat{H}^2 | j \rangle \\ &= \sum_{k_1 k_2} T_{ik_1}^{\mathcal{Q}}(e) T_{jk_2}^{\mathcal{Q}}(e) \langle k_1 | \hat{H}^2 | k_2 \rangle, \end{aligned} \quad (17)$$

式中 $T_{ik_1}^{\mathcal{Q}}(e)$ 与 $T_{jk_2}^{\mathcal{Q}}(e)$ 分别为对称操作 $\hat{T}(e)$ 在包含 $|i\rangle$ 或 $|j\rangle$ 的不可约表示子空间的表示矩阵元. 将(16)式代入(1)式, 并对群 G 的所有元素求和后得

$$\begin{aligned} \langle g_i | g_j \rangle &= [1/n(G)] \sum_e \hat{T}(e) \langle g_i | g_j \rangle \\ &= [1/n(G)] \sum_e \sum_{k_1 k_2} T_{ik_1}^{\mathcal{Q}}(e) \cdot T_{jk_2}^{\mathcal{Q}}(e) \langle k_1 | \hat{H}^2 | k_2 \rangle. \end{aligned} \quad (18)$$

交换对群元素求和与对态求和的顺序后, 运用群表示论的正交定理^[6]得

$$\begin{aligned} \langle g_i | g_j \rangle &= \sum_{k_1 k_2} \langle k_1 | \hat{H}^2 | k_2 \rangle \left(\frac{1}{n(G)} \right) \sum_e T_{ik_1}^{\mathcal{Q}}(e) T_{jk_2}^{\mathcal{Q}}(e) \\ &= (\delta_{ij}/s_i) \sum_{k_1} \langle k_1 | \hat{H}^2 | k_1 \rangle, \end{aligned} \quad (19)$$

式中 s_i 为不可约表示的维数. (19)式表明, 当考察的波函数属于对称性质不同的不可约表示时, 相应的泛函梯度彼此正交. 因而 SDPT 改进后的波函数仍然正交, 迭代过程相互独立. 因此, 当用最陡下降法处理某一对称类中最低的激发态时, 其计算公式与基态完全相同.

现考察另一类激发态 $\mathcal{Q}$, 记其初始试探波函数为 $|R\rangle$, 设已得 k 个与 $|R\rangle$ 对称性一致的修正的低能态波函数 $|Q_i\rangle (i=1, 2, \dots, k)$. 合格的激发态试探波函数 $|Q_0\rangle$ 必须正交于低能态波函数, 即可选择为

$$|Q_0\rangle = \left[1 - \sum_{i=1}^k |\langle Q_i | R \rangle|^2 \right]^{-1/2} \left[|R\rangle - \sum_{i=1}^k |Q_i\rangle \langle Q_i | R \rangle \right]. \quad (20)$$

求激发态的变分过程必须受到正交性条件的约束, 使用 Lagrange 乘子法可将受约束的瑞利商的泛函极值问题转化为广义瑞利商的驻值问题. 吸收了与低阶模正交约束条件后的广义瑞利商为:

$$e = \langle Q | \hat{H} | Q \rangle / \langle Q | Q \rangle + \sum_{i=1}^k \lambda_i \langle Q | Q_i \rangle. \quad (21)$$

从(21)式求泛函导数 $|g\rangle$, 并利用正交性条件 $\langle Q_i | g \rangle = 0$ 识别其中的 Lagrange 乘子

后得出

$$\begin{aligned} |g\rangle &= \hat{H}|Q_0\rangle - |Q_0\rangle\langle Q_0|\hat{H}|Q_0\rangle - \sum_{i=1}^k |Q_i\rangle\langle Q_i|\hat{H}|Q_0\rangle \\ &= \hat{P}\hat{H}|Q_0\rangle. \end{aligned} \quad (22)$$

这里投影算符 $\hat{P}$ 为

$$\hat{P} = 1 - |Q_0\rangle\langle Q_0| - \sum_{i=1}^k |Q_i\rangle\langle Q_i|, \quad (23)$$

其作用为求取函数在 $|Q_0\rangle$ 及 $|Q_i\rangle (i=1, 2, \dots, k)$ 的正交补空间中的分量. (22) 与 (2) 式除投影算符 $\hat{P}$ 的定义不同外, 形式上完全一致, 可用处理基态的相同作法, 令

$$|Q'\rangle = (|Q_0\rangle + a|g\rangle)/(1 + a^2\langle g|g\rangle)^{1/2} \quad (24)$$

作为改进的激发态试探波函数代入 (21) 式后即得

$$e(a) = \langle Q_0|\hat{H}|Q_0\rangle + \langle g|g\rangle^{1/2}f(a\langle g|g\rangle^{1/2}), \quad (25)$$

式中

$$f(t) = (2t + bt^2)/(1 + t^2), \quad (26)$$

$$b = \langle g|g\rangle^{-1/2}[\langle g|\hat{H}|g\rangle - \langle g|g\rangle\langle Q_0|\hat{H}|Q_0\rangle], \quad (27)$$

当 $t = [b - (b^2 + 4)^{1/2}]/2$ 时, $f(t)$ 有极小值, 从而 $e(a)$ 具有极小值,

$$E = \langle Q_0|\hat{H}|Q_0\rangle - \langle g|g\rangle^{1/2}[(b^2 + 4)^{1/2} - b]/2. \quad (28)$$

改进后的能量本征值低于改进前的能量值, 正交性限制的约束防止了低能态波函数混入. 因此, 本征值的降低是改善波函数的必然结果. 利用上述计算式构成循环, 可求出精确的激发能和激发态波函数.

至此, 我们已发展了一套完整的量子力学最陡下降逼近理论计算方案.

三、激发态的最陡下降微扰计算

运用最陡下降法的第一步, 需要确定一套试探波函数. 有两种选择试探波函数的方案: 1) 变分法参数优化后的经验波函数; 2) 微扰法, 已知的未受扰波函数. 采用前一种方案时, 只要所选的波函数与精确的波函数有非零的重迭, SDPT 能获得优化的计算结果, 其计算过程可直接套用上节的公式. 采用微扰方案要求将哈密顿量作合适的划分, 即令 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, 其中 $\hat{H}_0$ 为可解析求解或有已知解的体系的哈密顿量, $\hat{V}$ 可看成对 $\hat{H}_0$ 的微扰.

考察属于同一对称类的两个能量最低态, 记其未受扰波函数为 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$, 零级能量为 E_0 与 $E_1 (E_0 < E_1)$,

$$\text{即} \quad \hat{H}_0|0\rangle = \varepsilon_0|0\rangle, \hat{H}_0|1\rangle = \varepsilon_1|1\rangle. \quad (29)$$

设已对 $|0\rangle$ (不妨认为它是基态) 进行了 SDPT 计算, 从上节的计算公式可得到修正的能量值与波函数分别为^[5]

$$|Q_0\rangle = (1 + \tau_0)^{-1/2}[|0\rangle + a_0\hat{P}_0\hat{V}|0\rangle]; \quad (30)$$

$$E_0^{(2)} = E_0 + \langle V \rangle_0 + \tau_0\langle \hat{V}\hat{P}_0\hat{V} \rangle_0^{1/2}, \quad (31)$$

$$\text{式中 } \tau_0 = [b - (b^2 + 4)^{1/2}]/2, \quad (32)$$

$$a_0 = \epsilon_0 \langle \hat{V} \hat{P}_0 \hat{V} \rangle_0^{1/2}, \quad (33)$$

$$b = \langle \hat{V} \hat{P}_0 \hat{V} \rangle_0^{-3/2} [\langle \hat{V}^3 \rangle_0 - 3 \langle \hat{V} \rangle_0 \langle \hat{V}^2 \rangle_0 + 2 \langle \hat{V} \rangle_0^3 + \langle \hat{V} (\hat{H}_0 - E_0) \hat{V} \rangle_0], \quad (34)$$

$$\hat{P}_0 = 1 - |0\rangle\langle 0|. \quad (35)$$

这里使用了缩写 $\langle \hat{V} \rangle_0 = \langle 0 | \hat{V} | 0 \rangle$ 等。

激发态波函数必须与基态波函数正交, 因此, 合格的激发态试探波函数可选为

$$\begin{aligned} |Q_1\rangle &= M^{-1} [|1\rangle - |Q_0\rangle\langle Q_0|1\rangle] \\ &= M^{-1} [|1\rangle - |Q_0\rangle a_0 (1 + \epsilon_0^2)^{-1/2} \langle 0 | \hat{V} | 1 \rangle], \end{aligned} \quad (36)$$

$$\text{式中归一化常数 } M = [1 - |\langle Q_0 | 1 \rangle|^2]^{1/2} = [1 - a_0^2 (1 + \epsilon_0^2)^{-1} |\langle 0 | \hat{V} | 1 \rangle|^2]^{1/2}. \quad (37)$$

精确的激发态波函数 $|Q\rangle$ 使瑞利商在与基态正交约束条件下取最小值。利用 Lagrange 乘子法构造广义瑞利商(21)式, 可化简成为无约束的极值问题, 从(22)式求得泛函导数为

$$|g_1\rangle = \hat{H}|Q_1\rangle - |Q_1\rangle\langle Q_1|\hat{H}|Q_1\rangle - |Q_0\rangle\langle Q_0|\hat{H}|Q_1\rangle. \quad (38)$$

同样以

$$|Q'\rangle = (1 + x^2 \langle g_1 | g_1 \rangle)^{-1/2} (|Q_1\rangle + x |g_1\rangle) \quad (39)$$

作为改进的激发态波函数代入(21)式后得

$$E(x) = [\langle Q_1 | \hat{H} | Q_1 \rangle + 2x \langle g_1 | g_1 \rangle + x^2 \langle g_1 | \hat{H} | g_1 \rangle] / (1 + x^2 \langle g_1 | g_1 \rangle), \quad (40)$$

式中矩阵元

$$\langle g_1 | g_1 \rangle = \langle Q_1 | \hat{H}^2 | Q_1 \rangle - \langle Q_1 | \hat{H} | Q_1 \rangle^2 - |\langle Q_1 | \hat{H} | Q_0 \rangle|^2, \quad (41)$$

$$\begin{aligned} \langle g_1 | \hat{H} | g_1 \rangle &= \langle Q_1 | \hat{H}^3 | Q_1 \rangle - 2 \langle Q_1 | \hat{H}^2 | Q_1 \rangle \langle Q_1 | \hat{H} | Q_1 \rangle + \langle Q_1 | \hat{H} | Q_1 \rangle^3 \\ &\quad + |\langle Q_1 | \hat{H} | Q_0 \rangle|^2 [\langle Q_0 | \hat{H} | Q_0 \rangle + 2 \langle Q_1 | \hat{H} | Q_1 \rangle] \\ &\quad - 2 \text{Re} \langle Q_1 | \hat{H}^2 | Q_0 \rangle \langle Q_0 | \hat{H} | Q_1 \rangle. \end{aligned} \quad (42)$$

令 $y = x \langle g_1 | g_1 \rangle^{1/2}$; $r = \langle Q_1 | \hat{H} | Q_1 \rangle$;

$$s = \langle g_1 | g_1 \rangle^{1/2}; \quad t = \langle g_1 | \hat{H} | g_1 \rangle / \langle g_1 | g_1 \rangle. \quad (43)$$

可将(40)式化为

$$E(y) = (r + 2sy + ty^2) / (1 + y^2). \quad (44)$$

当 $y = \frac{t-r}{2s} - \sqrt{1 + \left(\frac{t-r}{2s}\right)^2}$ 时, $E(y)$ 具有极小值, 从而求出改进的激发态能量本征值为

$$E_1^{(2)} = \frac{r+t}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{4s^2 + (t-r)^2}. \quad (45)$$

并由(36)式计算矩阵元时, 可考虑如下关系式:

$$\begin{aligned} \langle Q_1 | \hat{F} | Q_1 \rangle &= M^{-2} \{ \langle 1 | \hat{F} | 1 \rangle - \langle 1 | \hat{F} | Q_0 \rangle \langle Q_0 | 1 \rangle - \langle 1 | Q_0 \rangle \langle Q_0 | \hat{F} | 1 \rangle \\ &\quad + \langle 1 | Q_0 \rangle^2 \langle Q_0 | \hat{F} | Q_0 \rangle \} \\ &= M^{-2} \{ \langle 1 | \hat{F} | 1 \rangle - 2 \text{Re} [a_0 (1 + \epsilon_0^2)^{-1/2} \langle 1 | \hat{V} | 0 \rangle \langle Q_0 | \hat{F} | 1 \rangle] \\ &\quad + a_0^2 (1 + \epsilon_0^2)^{-1} |\langle 1 | \hat{V} | 0 \rangle|^2 \langle Q_0 | \hat{F} | Q_0 \rangle \} \\ &= M^{-2} \{ \langle 1 | \hat{F} | 1 \rangle - 2 \text{Re} [a_0 (1 + \epsilon_0^2)^{-1/2} \langle 1 | \hat{V} | 0 \rangle \\ &\quad \times [(1 - a_0 \langle \hat{V} \rangle_0) \langle 0 | \hat{F} | 1 \rangle + a_0 \langle 0 | \hat{V} \hat{F} | 1 \rangle] \} \\ &\quad + a_0^2 (1 + \epsilon_0^2)^{-1} |\langle 1 | \hat{V} | 0 \rangle|^2 \langle Q_0 | \hat{F} | Q_0 \rangle \}, \end{aligned} \quad (46)$$

$$\langle Q_0 | \hat{F} | 1 \rangle = (1 + \epsilon_0^2)^{-1/2} [(1 - a_0 \langle \hat{V} \rangle_0) \langle 0 | \hat{F} | 1 \rangle + a_0 \langle 0 | \hat{V} \hat{F} | 1 \rangle], \quad (47)$$

$$\begin{aligned}
\langle Q_0 | \hat{F} | Q_1 \rangle &= M^{-1} \{ \langle Q_0 | \hat{F} | 1 \rangle - a_0 (1 + \epsilon_0^2)^{-1/2} \langle 0 | \hat{V} | 1 \rangle \langle Q_0 | \hat{F} | Q_0 \rangle \} \\
&= M^{-1} (1 + \epsilon_0^2)^{-1/2} \{ (1 - a_0 \langle V \rangle_0) \langle 0 | \hat{F} | 1 \rangle + a_0 \langle 0 | \hat{V} \hat{F} | 1 \rangle \\
&\quad - a_0 \langle 0 | \hat{V} | 1 \rangle \langle Q_0 | \hat{F} | Q_0 \rangle \}. \quad (48)
\end{aligned}$$

由(41)–(48)式可知,进行第一激发态的最陡下降法计算时,需要计算 $\hat{H}_1$, $\hat{H}^2$ 和 $\hat{H}^3$ 在 $|Q_0\rangle, |Q_1\rangle$ 态的平均值和矩阵元,这为基态的进一步循环提供必要的矩阵元。因此,对第一激发态作一次 SDPT 计算时,需要对基态作出二次循环的计算,必须计算出如下矩阵元:

$$\langle Q_0 | \hat{H} | Q_0 \rangle = E_0^{(2)}, \quad (49)$$

$$\begin{aligned}
\langle Q_0 | \hat{H}^2 | Q_0 \rangle &= (1 + \epsilon_0^2)^{-1} \{ (1 - a_0 \langle \hat{V} \rangle_0)^2 (\epsilon_0^2 + 2\epsilon_0 \langle \hat{V} \rangle_0 + \langle \hat{V}^2 \rangle_0) \\
&\quad + 2a_0 (1 - a_0 \langle \hat{V} \rangle_0) [\epsilon_0^2 \langle \hat{V} \rangle_0 + \epsilon_0 \langle \hat{V}^2 \rangle_0 + \langle \hat{V}^3 \rangle_0 + \langle \hat{V} \hat{H} \hat{V} \rangle_0] \\
&\quad + a_0^2 [\langle \hat{V} \hat{H}^2 \hat{V} \rangle_0 + \langle \hat{V}^2 \hat{H} \hat{V} \rangle_0 + \langle \hat{V} \hat{H} \hat{V}^2 \rangle_0 + \langle \hat{V}^4 \rangle_0] \}, \quad (50)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle Q_0 | \hat{H}^3 | Q_0 \rangle &= (1 + \epsilon_0^2)^{-1} \{ (1 - a_0 \langle V \rangle_0)^2 [\epsilon_0^3 + 3\epsilon_0^2 \langle \hat{V} \rangle_0 + 2\epsilon_0 \langle \hat{V}^2 \rangle_0 \\
&\quad + \langle \hat{V}^3 \rangle_0 + \langle \hat{V} \hat{H} \hat{V} \rangle_0] + a_0^2 [\langle \hat{V} \hat{H}^2 \hat{V} \rangle_0 + \langle \hat{V} \hat{H} \hat{V}^2 \rangle_0 + \langle \hat{V}^2 \hat{H} \hat{V} \rangle_0 + \langle \hat{V}^3 \hat{H} \hat{V} \rangle_0 \\
&\quad + \langle \hat{V}^2 \hat{H} \hat{V}^2 \rangle_0 + \langle \hat{V}^3 \rangle_0] + 2a_0 (1 - a_0 \langle \hat{V} \rangle_0) [\epsilon_0^2 \langle \hat{V} \rangle_0 \\
&\quad + \epsilon_0 \langle \hat{V} \hat{H} \hat{V} \rangle_0 + \langle \hat{V} \hat{H}^2 \hat{V} \rangle_0 + \epsilon_0^2 \langle \hat{V}^2 \rangle_0 + \epsilon_0 \langle \hat{V}^3 \rangle_0 \\
&\quad + \langle \hat{V} \hat{H} \hat{V}^2 \rangle_0 + \langle \hat{V}^2 \hat{H} \hat{V} \rangle_0 + \langle \hat{V}^4 \rangle_0] \}. \quad (51)
\end{aligned}$$

将(49)–(51)式代入(8)–(10)式,可求出进一步改进的基态能量及其相应的波函数。

对激发态进行最陡下降微扰计算,还需计算以下矩阵元:

$$\begin{aligned}
\langle Q_1 | \hat{H} | Q_1 \rangle &= M^{-2} \{ \epsilon_1 + \langle \hat{V} \rangle_1 + a_0 (1 + \epsilon_0^2)^{-1} \langle 1 | \hat{V} | 0 \rangle^2 (a_0 E_0^{(2)} - 2 \\
&\quad + 2a_0 \langle \hat{V} \rangle_0 - 2a_0 \epsilon_1) \\
&\quad - 2a_0^2 (1 + \epsilon_0^2)^{-1} \text{Re} \langle 1 | \hat{V} | 0 \rangle \langle 0 | \hat{V}^2 | 1 \rangle \}, \quad (52)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle Q_1 | \hat{H}^2 | Q_1 \rangle &= M^{-2} \{ \epsilon_1^2 + 2\epsilon_1 \langle \hat{V} \rangle_1 + \langle \hat{V}^2 \rangle_1 - a_0 (1 + \epsilon_0^2)^{-1} \langle 1 | \hat{V} | 0 \rangle^2 \\
&\quad \times [2(1 - a_0 \langle \hat{V} \rangle_0) (\epsilon_0 + \epsilon_1) + 2a_0 \epsilon_1^2 - a_0 \langle Q_0 | \hat{H}^2 | Q_0 \rangle] \\
&\quad - 2a_0 (1 + \epsilon_0^2)^{-1} \text{Re} \langle 1 | \hat{V} | 0 \rangle [\langle 0 | \hat{V}^2 | 1 \rangle (1 - a_0 \langle \hat{V} \rangle_0 \\
&\quad + a_0 \epsilon_1) + a_0 \langle 0 | \hat{V} \hat{H} \hat{V} | 1 \rangle + a_0 \langle 0 | \hat{V}^3 | 1 \rangle] \}, \quad (53)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle Q_1 | \hat{H} | Q_0 \rangle &= M^{-1} (1 + \epsilon_0^2)^{-1/2} [\langle 0 | \hat{V} | 1 \rangle (1 - a_0 \langle \hat{V} \rangle_0 + a_0 \epsilon_1 - a_0 E_0^{(2)}) \\
&\quad + a_0 \langle 0 | \hat{V}^2 | 1 \rangle], \quad (54)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle Q_1 | \hat{H}^2 | Q_0 \rangle &= M^{-1} (1 + \epsilon_0^2)^{-1/2} \{ \langle 0 | \hat{V} | 1 \rangle [(1 - a_0 \langle \hat{V} \rangle_0) (\epsilon_0 + \epsilon_1) \\
&\quad - a_0 \langle Q_0 | \hat{H}^2 | Q_0 \rangle + a_0 \epsilon_1^2] + \langle 0 | \hat{V}^2 | 1 \rangle (1 - a_0 \langle \hat{V} \rangle_0 + a_0 \epsilon_1) \\
&\quad + a_0 \langle 0 | \hat{V} \hat{H} \hat{V} | 1 \rangle + a_0 \langle 0 | \hat{V}^3 | 1 \rangle \}, \quad (55)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle Q_1 | \hat{H}^3 | Q_1 \rangle &= M^{-2} \{ \epsilon_1^3 + 3\epsilon_1^2 \langle \hat{V} \rangle_1 + 2\epsilon_1 \langle \hat{V}^2 \rangle_1 + \langle \hat{V} \hat{H} \hat{V} \rangle_1 + \langle \hat{V}^3 \rangle_1 \\
&\quad - a_0 (1 + \epsilon_0^2)^{-1} \langle 1 | \hat{V} | 0 \rangle^2 [2(1 - a_0 \langle \hat{V} \rangle_0) (\epsilon_1^2 + \epsilon_1^2 + \epsilon_0 \epsilon_1) \\
&\quad + 2a_0 \epsilon_1^2 - a_0 \langle Q_0 | \hat{H}^3 | Q_0 \rangle] - 2a_0 (1 + \epsilon_0^2)^{-1} \text{Re} \langle 1 | \hat{V} | 0 \rangle \\
&\quad \times [\langle 0 | \hat{V}^2 | 1 \rangle (\epsilon_0 + \epsilon_1) (1 - a_0 \langle \hat{V} \rangle_0) + a_0 \epsilon_1^2] \\
&\quad + (1 - a_0 \langle \hat{V} \rangle_0 + a_0 \epsilon_1) (\langle 0 | \hat{V} \hat{H} \hat{V} | 1 \rangle + \langle 0 | \hat{V}^3 | 1 \rangle) \\
&\quad + a_0 \langle 0 | \hat{V} \hat{H}^2 \hat{V} | 1 \rangle + a_0 \langle 0 | \hat{V} \hat{H} \hat{V}^2 | 1 \rangle + a_0 \langle 0 | \hat{V}^2 \hat{H} \hat{V} | 1 \rangle \\
&\quad + a_0 \langle 0 | \hat{V}^4 | 1 \rangle \}. \quad (56)
\end{aligned}$$

计算以上矩阵元的值代入(41)–(45)式,便能求出修正的激发态能量与波函数.按以上公式编制计算程序,应用于非谐振子与类氢 Stark 效应等经典性问题的研究结果(另文发表)表明,最陡下降逼近方法不仅避免普通微扰方法的求和问题,而且能克服强微扰时的发散困难,通过逐步迭代可求出精确的能量及真实的波函数.

四、结 论

本文作为文献[5]的续篇,进一步发展和推广了 Cioslowski^[4] 最近提出的最陡下降微扰理论,使之成为一套完整的实用量子力学的计算方案.本文证明,只要对待研究的激发态加上与其对称性相同的低能态波函数正交的限制,约束激发态的最陡下降逼近过程,使用 SDPT 能求出精确的激发能量与激发态波函数.其计算仅需要预备该激发态及其对称类内低能态的未受扰波函数的知识.当它用于多电子原子或多原子分子的激发态结构与电子关联能计算时,因不需要象多体微扰方法(MBPT)及组态相互作用方法(CI)那样计算大量的未受扰激发态波函数,使计算过程大为简化,能以较小的计算工作量得到精度较高的计算结果,可望成为一种实用的量子化学计算方法.目前,我们以DVM- X_0 方法作为零级近似,开展过渡金属离子络合物光谱的最陡下降微扰理论计算,有关结果将陆续报道.

本文得到刘颂豪教授的热情指导,特此致谢.

- [1] R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.*, **80**(1950), 102.
- [2] A. Dalgarno and J. J. Lewis, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **233** (1955), 70.
- [3] J. O. Hirschfelder W. B. Brown and S. T. Epstein, *Advances in Quantum Chemistry* ed. by P. O. Lowdin, Academic, New York, (1964), Vol. **1**, 1964.
- [4] J. Cioslowski, *J. Chem. Phys.*, **86**(1987), 2105.
- [5] 文根旺,物理学报, **37**(1988), 1981.
- [6] J. P. Elliott and P. G. Dawber
全道荣译,物理学中的对称性,科学出版社,北京,(1986)

THE STEEPEST DESCENT PERTURBATION THEORY FOR THE EXCITED STATE OF A QUANTUM SYSTEM

WEN GEN-WANG

Department of Physics, Hunan Normal University, Changsha, 410081

(Received 29 October 1990)

ABSTRACT

The steepest descent perturbation theory is extended to the calculation of the energy and eigenfunction of the excited state of a quantum system. In case of the orthogonality of the trial function for the excited state to those for lower-energy state or ground state in the same symmetry class is preserved, the variational collapse to lower energy state can be avoided in this proposal. An iterative procedure is given for generating better eigenvalue and eigenfunction of the excited state without requiring an infinite summation over reference states as in conventional perturbation theory. This new perturbation method can be applied to calculate the excitation energy and wave function of excited states for any many-body quantum system to a high degree of accuracy without so much computational effort as in conventional method.

PACC: 0365; 0290; 3150