

简并基态最陡下降微扰理论

文 根 旺

(湖南师范大学物理系)

1988 年 3 月 4 日收到

本文证明, Cioslowski^[1] 所引入的一个全新的量子力学计算方案, 非简并基态最陡下降微扰理论, 通过按对称性选择合适的零级试探波函数后, 可以处理简并基态的微扰分裂问题. 由于最陡下降微扰理论既避免了通常的其他微扰理论需要对各个基矢量无限求和的或求解一组微分方程的缺陷, 又具有逐步迭代改善计算结果的优点, 本文引进的计算方案可望在原子分子及其他多粒子体系能级的微扰分裂计算中得到广泛应用.

一、引 言

在应用量子力学的实际计算中, 有两种常用的全量子近似方法: 一种称为变分法; 另一种称为微扰法^[2]. 变分法处理基态波函数与基态能量的方法是对试探波函数 $\phi(\mathbf{r})$ 引入一些参变数, 通过使瑞利商取极小值的条件确定这些参数, 而微扰方法则需要对总的哈密顿量作适当的分割, 再将波函数表达为零级本征函数的无穷级数形式.

变分法能给出基态能量的上界, 用它计算能量和波函数的精度取决于试探波函数的形式, 如需要改进计算结果的精度时, 人们需要选定更好的试探波函数, 而后者的选择通常是一件十分困难的工作.

常用的瑞利-薛定谔 (Rayleigh-Schrödinger) 微扰理论 (RSPT) 原则上能使波函数和能量的计算达到任意精度, 甚至在强微扰情况下, 人们总可以选择部分求和达到必要的精度^[3]. 和所有其他微扰理论一样, RSPT 的最大缺点在于计算时必须对所有基矢进行无穷求和处理, 作微扰计算需要所有未受微扰波函数的全部知识. 虽说使用 Dalgarno-Lewis 方法能避免上面的问题, 但我们不得不面临一组相当复杂的微分方程求解的问题^[4].

最近, Cioslowski 将最陡下降方法引入了量子力学的计算, 提出了一套称之为最陡下降微扰理论的计算方案 (简记为 SDPT). 将变分法对参量的调整转化为对零级波函数的直接修正, 但计算过程可以逐步迭代进行直到逼近系统的真实能量与波函数.

Cioslowski 的推导是在非简并条件下进行的, 本文的工作证明, 当选定合适的零级试探波函数形式后, SDPT 在简并情况下也是有效的. 因此, 我们可以只需要基态零级波函数的知识, 使用 SDPT 使微扰分裂的计算达到任意程度.

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,其基态能量 E 由下面的瑞利商的极小值给出:

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

式中 $|Q\rangle$ 为一阶连续可导的试探函数。变分法的基本要点在于选定一个具有某些自由参数形式的波函数,然后对于参量变分取极小值。假定我们已选定试探波函数 $|0\rangle$ 。将哈密顿算符 \hat{H} 作用在试探波函数上,得到

$$\hat{H}|0\rangle = \varepsilon_0|0\rangle + b|g\rangle, \quad (2)$$

式中 $|g\rangle$ 为一个正交于试探波矢 $|0\rangle$ 的波矢量;常数 ε_0 ($\varepsilon_0 = \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle$) 为试探波函数 $|0\rangle$ 的变分能量;常数 b 描述了试探波函数对体系真实基态波函数 $|\Phi\rangle$ 的偏离程度。通常的变分法通过 $|0\rangle$ 内的参量调整来改善波函数与能量的精确程度。我们也可选择另一种方案,即通过 $|0\rangle$ 与 $|g\rangle$ 的线性组合构成新的试探波函数

$$|0'\rangle = \frac{|0\rangle + a_1|g\rangle}{(1 + a_1^2)^{1/2}}. \quad (3)$$

求取波函数的泛函极值问题可化为对参数 a_1 的函数极值问题。

在进行进一步计算之前,我们先来证明 $|g\rangle$ 是瑞利商(1)式关于试探波函数的泛函导数(或称梯度)。因而对于参数 a_1 的变分问题,实际上是一种最速步长的负梯度逼近法^[5],或称为最陡下降法。

从(1)式求泛函导数 $|g'\rangle$

$$\begin{aligned} |g'\rangle &= \left. \frac{\delta e}{\delta |Q\rangle} \right|_{|0\rangle} = [\hat{H}|Q\rangle\langle Q|Q\rangle^{-1} - |Q\rangle\langle Q|\hat{H}|Q\rangle\langle Q|Q\rangle^{-2}]|_{|0\rangle} \\ &= \hat{H}|0\rangle - |0\rangle\langle 0|\hat{H}|0\rangle \\ &= \hat{P}\hat{H}|0\rangle, \end{aligned} \quad (4)$$

式中 $\hat{P} = 1 - |0\rangle\langle 0|$ 为投影算符。在(4)式的推导过程中,已假定试探波函数 $|0\rangle$ 为归一化的。

从(2)式得

$$|g\rangle \propto \hat{H}|0\rangle - \varepsilon_0|0\rangle = \hat{H}|0\rangle - |0\rangle\langle 0|\hat{H}|0\rangle = \hat{P}\hat{H}|0\rangle. \quad (5)$$

从(4)与(5)两式可以看出, $|g\rangle$ 与泛函梯度 $|g'\rangle$ 的差别仅是归一化常数的问题,以下为了便于与 Cioslowski^[4] 的结果对照,我们取 $|g'\rangle$ 代替波矢 $|g\rangle$ (以下仍以 $|g\rangle$ 标记)。

新的试探波矢为

$$|0'\rangle = \frac{|0\rangle + a|g\rangle}{(1 + a^2\langle g|g\rangle)^{1/2}}. \quad (6)$$

为求瑞利商,必须计算以下矩阵元:

$$\begin{aligned} \langle g|\hat{H}|0\rangle &= \langle g|g\rangle_0 = \langle \hat{H}\hat{P}\hat{H}\rangle_0 = \langle \hat{H}^2\rangle_0 - \langle \hat{H}\rangle_0^2, \\ \langle g|\hat{H}|g\rangle &= \langle \hat{H}\hat{P}\hat{H}\hat{P}\hat{H}\rangle_0 = \langle \hat{H}^3\rangle_0 - 2\langle \hat{H}\rangle_0\langle \hat{H}^2\rangle_0 + \langle \hat{H}\rangle_0^3, \end{aligned} \quad (7)$$

式中 $\langle \hat{H}\rangle_0$ 为矩阵元 $\langle 0|\hat{H}|0\rangle$ 的缩写。

使用(6)式波函数后,瑞利商变为

$$c(a) = \langle \hat{H} | + \langle HPH \rangle^{1/2} f(a \langle HPH \rangle^{1/2}), \quad (8)$$

式中

$$f(t) = (2t + bt^2)/(1 + t^2), \quad (9)$$

且

$$b = \frac{\langle \hat{H}^3 \rangle_0 - 3\langle \hat{H} \rangle_0 \langle \hat{H}^2 \rangle_0 + 2\langle \hat{H} \rangle_0^3}{\langle \hat{H} \hat{P} \hat{H} \rangle_0^{3/2}}. \quad (10)$$

当 $t = \frac{b}{2} - \left[\left(\frac{b}{2} \right)^2 + 1 \right]^{1/2}$ 时,函数 $f(t)$ 具有极小值

$$f_{\min}(t) = t = \frac{b}{2} - \left[\left(\frac{b}{2} \right)^2 + 1 \right]^{1/2}, \quad (11)$$

代入(8)式即得能量的修正值为

$$E_1 = \langle \hat{H} \rangle_0 - \langle \hat{H} \hat{P} \hat{H} \rangle_0^{1/2} \left\{ \left[\left(\frac{b}{2} \right)^2 + 1 \right]^{1/2} - \frac{b}{2} \right\}. \quad (12)$$

对应的波函数的修正系数 a 为

$$a = [b - (b^2 + 4)^{1/2}] / 2 \langle HPH \rangle_0^{1/2}. \quad (13)$$

将 a 代入(6)式即可求得对于能量 E_1 的波函数 $|0'\rangle$,将 $|0'\rangle$ 作为新的试探波函数代入(12)与(13)式,又可以求出再次改进的本征能量和波函数,整个过程可以一直迭代,直到达到预定的精度.

在(12)式中,由于

$$\left[\left(\frac{b}{2} \right)^2 + 1 \right]^{1/2} - \frac{b}{2} > 0,$$

因此, $E_1 < \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle$. 上述的迭代过程总是朝着能量下降的方向进行,因而迭代的方向是正确的,循环计算结果将逐步逼近于真实的本征能量和本征波函数.

作为迭代过程开始的第一步,试探波函数的选取可按 Cioslowski 提出的微扰方案选取.

令 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$;

$$\hat{H}_0 |0\rangle = E_0 |0\rangle, \langle 0 | 0 \rangle = 1. \quad (14)$$

\hat{H}_0 为可严格求解的未受微扰的哈密顿量, E_0 与 $|0\rangle$ 分别为基态的能量与波函数. 泛函梯度波矢 $|g\rangle$ 变为

$$|g\rangle = \hat{H} |0\rangle - |0\rangle \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle = \hat{V} |0\rangle - |0\rangle \langle 0 | \hat{V} | 0 \rangle = \hat{P} \hat{V} |0\rangle. \quad (15)$$

有关矩阵元的取值相应地变为

$$\begin{aligned} \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle &= E_0 + \langle V \rangle_0, \\ \langle g_0 | \hat{H} | 0 \rangle &= \langle g | g \rangle = \langle V P V \rangle = \langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2, \\ \langle g | \hat{H} | g \rangle &= \langle V P H P V \rangle = \langle V H_0 V \rangle - E_0 \langle V \rangle^2 + \langle V^3 \rangle - 2\langle V^2 \rangle \langle V \rangle \\ &\quad + \langle V \rangle^3; \end{aligned} \quad (16)$$

$$b = [\langle V^3 \rangle - 3\langle V \rangle \langle V^2 \rangle + 2\langle V \rangle^3 + \langle V H_0 V \rangle - E_0 \langle V^2 \rangle] / \langle V P V \rangle^{3/2}. \quad (17)$$

令 $f(t)$ 取极小值,得出相应的能量修正为

$$E_1 = E_0 + \langle V \rangle + \langle V P V \rangle^{1/2} [b - (4 + b^2)^{1/2}] / 2 \quad (18)$$

三、推广到简并基态的 SDPT

上节的推导过程中,我们假定了基态为非简并本征态,但在原子与分子物理的实际运用中,常常遇到简并的基态. 因此,将 SDPT 加以推广,使之能适合简并基态的计算是十分必要的.

设体系的哈密顿量 \hat{H} 可分割为不同对称性的两部分 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$,

$$\hat{H}_0 \in G_0, \hat{V} \in G_1, \quad (19)$$

即未受微扰的哈密顿量 \hat{H}_0 属于对称群 G_0 , 微扰 \hat{V} 属于对称群 G_1 , 显然 $G_1 \in G_0$ 即 G_1 是 G_0 的一个子群.

设基态能量为 E_0 , 简并度为 n , 即有 n 个波函数满足方程

$$\hat{H}_0 |i\rangle = E_0 |i\rangle \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (20)$$

在低对称微扰 \hat{V} 的作用下, 简并基态将分裂成简并度分别为 $k_1, k_2, \dots, k_\alpha$ 的 α 个态 ($k_1 + k_2 + \dots + k_\alpha = n$), 分别对应于子群 G_1 的维数为 k_i 的不可约表示. 为讨论方便起见, 不妨设 $k_1 = k_2 = \dots = k_\alpha = 1$ 即考虑完全消除简并的微扰作用, 取新的零级波函数为 $|i'\rangle$,

$$|i'\rangle = \sum_{i=1}^n S_{i'i} |i\rangle \quad (i' = 1, 2, \dots, n), \quad (21)$$

使得

$$\langle j' | \hat{V} | i' \rangle = V_{j'i'} \delta_{j'i'}, \quad \langle j' | i' \rangle = \delta_{j'i'}. \quad (22)$$

(21)与(22)式要求我们作适当的线性变换, 使得微扰算符 \hat{V} 矩阵是对角化的, 这正是我们在一阶 RSPT 所处理过的问题, 这样选出的波函数 $|i'\rangle$ 为 G_1 群不可约表示的基函数.

考察对应于不同波矢 $|i'\rangle$ 与 $|j'\rangle$ 的泛函梯度

$$|g_i\rangle = \hat{H} |i'\rangle - |i'\rangle \langle i' | \hat{H} | i' \rangle = \hat{V} |i'\rangle - |i'\rangle \langle i' | \hat{V} | i' \rangle = \hat{P}_i \hat{V} |i'\rangle, \quad (23)$$

$$|g_j\rangle = \hat{V} |j'\rangle - |j'\rangle \langle j' | \hat{V} | j' \rangle = \hat{P}_j \hat{V} |j'\rangle, \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \langle g_{i'} | g_{j'} \rangle &= \langle i' | \hat{V}^2 | j' \rangle - \langle i' | \hat{V} | j' \rangle \langle i' | \hat{V} | i' \rangle - \langle j' | \hat{V} | i' \rangle \langle i' | \hat{V} | j' \rangle \\ &\quad + \langle i' | j' \rangle \langle i' | \hat{V} | i' \rangle \langle j' | \hat{V} | j' \rangle = \langle i' | \hat{V}^2 | j' \rangle. \end{aligned} \quad (25)$$

令 $\hat{T}(e)$ 为对应于群 G_1 内任意元素 e 的变换算符作用于矩阵元 $\langle g_{i'} | g_{j'} \rangle$ 之后, 对称性要求

$$\hat{T}(e) \langle g_{i'} | g_{j'} \rangle = \langle g_{i'} | g_{j'} \rangle. \quad (26)$$

从(25)式求得

$$T(e) \langle g_i | g_j \rangle = T(e) \langle i' | \hat{V}^2 | j' \rangle = \sum_{k_1 k_2} T_{i'k_1}^{(i)}(e) T_{k_2 j'}^{(j)}(e) \langle k_1 | \hat{V}^2 | k_2 \rangle, \quad (27)$$

式中 $T^{(i)}$ 与 $T^{(j)}$ 为在不可约表示子空间 $|i'\rangle$ 与 $|j'\rangle$ 的表示矩阵, 将(26)式代入(27)式, 并对群元素求和平均后得

$$\begin{aligned} \langle g_{i'} | g_{j'} \rangle &= \frac{1}{n(G_1)} \sum_e \hat{T}(e) \langle g_i | g_{j'} \rangle \\ &= \frac{1}{n(G_1)} \sum_e \sum_{k_1 k_2} T_{i'k_1}^{(i)}(e) T_{k_2 j'}^{(j)}(e) \langle k_1 | \hat{V}^2 | k_2 \rangle. \end{aligned} \quad (28)$$

交换对群元素求和与对态求和的顺序后,运用群不可约表示正交定理^[6]得

$$\langle g_{i'} | g_i \rangle = \sum_{k_1, k_2} \langle k_1 | \hat{V}^2 | k_2 \rangle \cdot \frac{1}{n(G_1)} \sum_c T_{i'k_1}^{(c)} T_{ik_2}^{(c)} = \delta_{i'i} \sum_{k_1} \langle k_1 | \hat{V}^2 | k_1 \rangle. \quad (29)$$

(29)式说明,当试探波函数 $|i\rangle$ 与 $|j\rangle$ 属于对称群的不同不可约表示时,其相应的泛函梯度是正交的。因而修正后的新试探波函数是正交的,利用最陡下降微扰理论处理具有不同对称性质的本征态时,微扰迭代过程可以独立进行,从而求出简并基态的不同子能级的能量与波函数。

子能级 $|i\rangle$ 的一步迭代能量为

$$E_i^1 = E_0 + \langle i | \hat{V} | i \rangle + \langle i | \hat{V} \hat{P}_i \hat{V} | i \rangle^{1/2} [b_i + (4 + b_i)^{1/2}] / 2, \quad (30)$$

式中 b_i 为

$$b_i = [\langle i | \hat{V}^3 | i \rangle - 3 \langle i | \hat{V} | i \rangle \langle i | \hat{V}^2 | i \rangle + 2 \langle i | \hat{V} | i \rangle^3 + \langle i | \hat{V} (\hat{H}_0 - E_0) \hat{V} | i \rangle] / \langle i | \hat{V} \hat{P}_i \hat{V} | i \rangle^{3/2}, \quad (31)$$

$$\hat{P}_i = 1 - |i\rangle\langle i|.$$

或者使用相应的近似公式^[1]

$$E_{app}^{(1)} = E_0 + \langle i | \hat{V} | i \rangle - \langle i | \hat{V} \hat{P}_i \hat{V} | i \rangle^2 / \langle i | \hat{V} (\hat{H}_0 - E_0) \hat{V} | i \rangle \quad (32)$$

计算微扰对于各个子能级的修正 $E_i^1 - E_0$ 后,我们可以计算微扰引起能级的分裂,并且通过反复迭代运算,计算结果的精度可以提高到任意程度。

在前面的推导过程中,我们假定微扰对称群 G_1 的不可约表示是非简并的。下面我们证明,当 G_1 群具有一维以上的不可约表示时,推导的结果依然成立。

设 $|1\rangle$ 与 $|2\rangle$ 属于 G_1 群的不同不可约表示,我们可以选择 $|1\rangle$ 与 $|2\rangle$ 按表示矩阵的不同的列变换,使得 $\langle 1 | 2 \rangle = 0$ 与 $\langle 1 | \hat{V} | 2 \rangle = 0$ 及 $\langle 1 | \hat{V}^2 | 2 \rangle = 0$,因此,前面推导的梯度波矢正交($\langle g_1 | g_2 \rangle = 0$)的结论不受影响,但由于 $\langle 1 | \hat{V} | 1 \rangle = \langle 2 | \hat{V} | 2 \rangle$, $\langle 1 | \hat{V}^2 | 1 \rangle = \langle 2 | \hat{V}^2 | 2 \rangle$ 及 $\langle 1 | \hat{V}^3 | 1 \rangle = \langle 2 | \hat{V}^3 | 2 \rangle$,微扰 \hat{V} 的作用不能使能级 $|1\rangle$ 与 $|2\rangle$ 发生分裂,最陡下降微扰法对此二能级给出的能量修正值相同,我们可以任选其中一个波函数(如 $|1\rangle$)进行迭代运算,我们即可求出微扰作用下简并能级的能量修正和波函数的修正。

如果微扰哈密顿量 \hat{V} 与零级哈密顿量 \hat{H}_0 具有相同的对称群,简并能级在微扰作用下不会发生分裂,我们可以在简并态几个正交归一的零级波函数中任取一个作为零级试探波函数,按处理非简并微扰的同样方式计算微扰对于简并能级的能量修正,但各波函数修正的计算则需要计算各个零级波函数对应的泛函梯度。

综上所述,当按微扰对称群的不可约表示选择零级波函数后,使用最陡下降微扰理论(SDPT)可以处理简并基态能量的微扰修正计算问题,由于使用SDPT不需要任何其他未受微扰的波函数的知识,并可以通过逐步迭代改善能量与波函数计算的精确程度,本文提出的方案特别适合于研究多粒子体系简并基态微扰分裂与相关能修正的计算问题。如计算多电子原子或多原子分子的基态谱项能与相关能修正,我们可使用基态哈特里-福克自洽场波函数(或在此基础上建立的各种类型的 χ_0 波函数)作为零级试探波函数,运用SDPT进行迭代计算,能使能量与波函数的计算达到需要的精度,但SDPT避免了常用的多体微扰理论(MBPT)及组态相互作用方法(CI)进行类似计算时,需要大量的激发态自洽场波函数的问题,可以大大地减少计算工作量,因此,SDPT可望成为一种重要

的实用量子化学的计算方法而在原子与分子的电子结构计算中获得广泛的运用。

四、结 论

本文发展了 Cioslowski^[1] 最近提出的最陡下降微扰理论,使之成为一种可以计算简并基态微扰分裂的一种实用计算方案。本文证明,当按微扰对称群的不可约表示选择简并基态的零级试探波函数后,各个子能级的 SDPT 迭代过程是独立的,各自逐步逼近于真实子能级的能量与波函数,因此,SDPT 可以用于研究各种量子基态(简并或非简并基态)的能量与波函数。在作者的另文里还证明,只要对待研究的激发态加上对与其对称性相同的低激发态或基态正交的限制,避免瑞利商的变分坍塌 (variational collapse) 后,SDPT 可以推广到激发态的计算^[7],从而可以求出精确的激发能与激发态波函数。

[1] J. Cioslowski, *J. Chem. Phys.*, **86**(1987), 2105.

[2] 曾谨言,量子力学,下册,科学出版社,北京,(1981).

[3] 蔡建华等,量子统计中的格林函数理论,科学出版社,北京,(1983),132 页.

[4] J. O. Hirschfelder, W. B. Brown and S. T. Epstein, *Advances in Quantum Chemistry*, ed. by P. O. Löwdin, Academic, New York, (1964), Vol. **1**, p. 256.

[5] 席少霖、赵凤治,最优化计算方法,上海科技出版社,上海,(1983),61—74 页.

[6] J. P. Elliott and P. G. Dawber, *Symmetry in Physics*, Vol. **1** (全道荣译,物理学中的对称性),科学出版社,北京,(1986).

[7] Wen Gen-wang, *Phys. Rev.*, submitted.

DEGENERATE GROUND STATE STEEPEST DESCENT PERTURBATION THEORY

WEN GEN-WANG

(Department of Physics, Hunan Normal University, Changsha)

ABSTRACT

In this paper, an entire new approach for quantum mechanics calculation, the non-degenerate ground state steepest descent perturbation theory (SDPT) suggested by Cioslowski is developed and extended for dealing with degenerate ground state problem. Using symmetry adapted trial wave ket, the SDPT iteration for different sublevel is independent from each other and improves its eigen energy and wave function step by step. Therefore, the steepest descent perturbation theory can be used to calculate the low symmetry splitting of degenerate ground state and the correlation energy to arbitrary precision. Unlike other perturbation theory, this does not require either infinite summation overstates or the solution of a set of differential equations, it could be expected wide adaptability in the calculation of energy level perturbation splitting of atoms, molecules and other many body quantum systems.