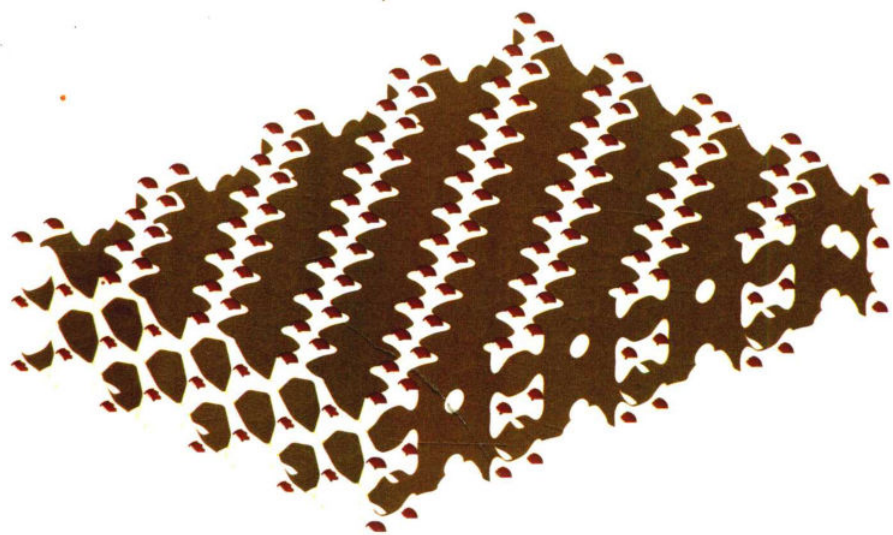


First Principles
Method and Applications

第一性原理方法 及应用

◆ 李青坤 著



中国工信出版集团



人民邮电出版社
POSTS & TELECOM PRESS

First Principles
Method and Applications

第一性原理方法 及应用

◆ 李青坤 著

人民邮电出版社
北京

图书在版编目(CIP)数据

第一性原理方法及应用 / 李青坤著. -- 北京: 人民邮电出版社, 2019. 12
ISBN 978-7-115-51965-8

I. ①第… II. ①李… III. ①材料科学 IV. ①TB3

—中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第192163号

内 容 提 要

本书着重介绍了基于第一性原理方法的一些工作成果, 介绍了第一性原理方法在含点缺陷材料体系, 以及IV族材料体系中结构性质的研究结果。在含点缺陷材料体系部分, 着重分析了氟酸锂、 TiO_2 2种材料体系中点缺陷稳定性变化规律, 以及点缺陷对材料电学、光学性质的影响规律。在IV族材料体系结构性质部分, 以寻找静态力学性质超越金刚石的材料为主线, 主要介绍了基于第一性原理的碳同素异形体的设计及其力学性质研究相关工作。

本书可作为凝聚态物理相关研究人员的参考资料, 也可以作为碳材料设计、晶体力学性质研究、晶体点缺陷研究等领域研究人员的参考书。

-
- ◆ 著 李青坤
责任编辑 王 夏
责任印制 彭志环
 - ◆ 人民邮电出版社出版发行 北京市丰台区成寿寺路11号
邮编 100164 电子邮件 315@ptpress.com.cn
网址 <http://www.ptpress.com.cn>
北京市艺辉印刷有限公司印刷
 - ◆ 开本: 700×1000 1/16
印张: 9 2019年12月第1版
字数: 176千字 2019年12月北京第1次印刷
-

定价: 78.00元

读者服务热线: (010) 81055493 印装质量热线: (010) 81055316
反盗版热线: (010) 81055315

前 言

在科学不断发展与进步的过程中，人们总是希望能够更深入地认识和了解自然界，以求征服自然和改造自然。认识和了解微观甚至纳米层次下物质的结构及其运动规律，并进一步分析其对物质宏观性能的影响，是人们认识和理解自然界的重要内容。自 20 世纪初开始，随着量子力学的建立，人们对物质的认识进入了一个新的阶段。量子力学相关理论发展至今，已经过了一个世纪的时间。在这段时间里，人们对事物观察的尺度，已经从宏观尺度深入到了小于纳米的尺度，并能够精确地在电子层次分析物质的形态对宏观性质的影响。在此过程中，第一性原理方法作为一种基础的理论分析手段，对人们了解和认识物质宏观性质的微观来源起到了重要的推动作用。在此背景下，作者整理求学与工作期间的一些基于第一性原理方法的计算结果撰写了本书，希望能够对同行有所帮助。

本书主要讲述三方面内容。第一部分介绍第一性原理方法的基础理论知识，用于解释进行计算的理论根源。此部分内容为本书的第 1 章，着重介绍从量子力学到第一性原理的发展历程及第一性原理方法的理论构架。在此基础上，第二部分报告了含点缺陷体系中，点缺陷稳定性及其影响材料体系电学性质、磁性变化规律的一些计算结果。此部分为本书的第 2 章~第 4 章，首先介绍基于第一性原理方法的铈酸锂体系本征缺陷模型稳定性判定相关工作。在此基础上，分析了掺杂 TiO_2 体系中，掺入的铜原子或碳原子缺陷对 TiO_2 基体电学性质以及磁性的影响。第三部分为本书的第 5 章~第 9 章，主要内容是基于第一性原理的 IV 族同素异形体的力学相关性质相关研究工作。在此部分，以寻找静态力学性质强于金刚石的材料为主线，设计了 I-型碳和 P4 型碳 2 种碳同素异形体，并计算了 I-型碳和 P4 型碳、HCP-C3、BCT-C4、六方碳等碳同素异形体的刚度、强度等力学性质。经过计算与讨论，确认了 BCT-C4 的综合力学性质接近金刚石，而六方碳的强度、刚度、硬度等静态力学性质全面超越了金刚石。另外，此部分也报告了点缺陷的引入对硅晶体力学性质影响的计算结果。希望这些计算思路和方法能对材料点缺陷相关研究，以及 IV 族材料结构性质的第一性原理研究提供参考。

作者对相关理论知识理解尚浅，希望同行专家不吝指正。

本书是作者在读博士、博士后以及参加教学期间的工作成果。作者求学及工作期间，得到了中山大学王彪教授，哈尔滨工业大学周玉教授、贾德昌教授、孙毅教授、果立成教授，以及黑龙江大学温殿忠教授、闫鹏飞教授、李光明教授、丁群教授、王强教授，复旦大学王海副教授等老师的大力支持，在此对各位老师给予的帮助表示衷心的感谢！

感谢史文强、李册、车国行、刘洪叶等同学对本书的帮助！

本书的完成得到了家人与朋友李志远、李思成、王秀云、李芳柱、李淑贤、李克等人的大力支持，衷心感谢他们的对本书撰写的支持！

作者

2019年7月

目 录

第 1 章 从经典物理到第一性原理	1
1.1 量子力学的建立	1
1.2 量子力学的基本原理与假设	3
1.3 量子力学的解析求解方法	4
1.4 量子力学的近似求解方法	7
1.4.1 微扰理论	7
1.4.2 变分法	8
1.4.3 Hartree-Fock 自洽场方法	10
1.5 量子力学的历史意义	11
1.6 第一性原理方法与假设	12
1.6.1 对第一性原理方法的理解	12
1.6.2 第一性原理的基本假设	13
1.7 第一性原理的基本方程与求解	16
1.7.1 多粒子系统的 Kohn-Sham 方程	16
1.7.2 第一性原理的常见分析方法	18
1.8 第一性原理方法的优势与不足	21
1.9 第一性原理常用软件	23
1.10 本章小结	24
参考文献	24
第 2 章 含点缺陷铌酸锂晶体结构性质的第一性原理研究	26
2.1 铌酸锂晶体本征缺陷结构的研究状态	28
2.2 第一性原理方法研究非化学剂量比铌酸锂晶体的缺陷稳定性	29

2.2.1	计算的基本设定	29
2.2.2	形成能的计算	31
2.2.3	化学势的基本设定	31
2.2.4	对钨酸锂晶体缺陷稳定性的分析	33
2.3	本章小结	37
	参考文献	38
第 3 章	Cu 掺杂 TiO ₂ 体系中缺陷诱导磁性研究	41
3.1	引言	41
3.1.1	TiO ₂ 晶体的结构	41
3.1.2	TiO ₂ 材料中的缺陷结构	42
3.1.3	过渡金属掺杂 TiO ₂ 薄膜的磁性能	43
3.2	Cu-TiO ₂ 晶体中缺陷稳定性与磁性研究	45
3.2.1	计算缺陷形成能的基本设置	46
3.2.2	计算结果与分析	47
3.3	Cu-TiO _{2-x} 薄膜中磁性产生机制的研究	51
3.4	本章小结	55
	参考文献	55
第 4 章	C-TiO ₂ 光催化与磁性能的第一性原理研究	58
4.1	C 掺杂 TiO ₂ 的缺陷稳定性与光催化性能研究	59
4.1.1	计算方法	59
4.1.2	计算结果与讨论	60
4.2	C 掺杂 TiO ₂ 的磁性能研究	62
4.2.1	计算方法	63
4.2.2	计算结果与讨论	63
4.3	本章小结	68
	参考文献	68
第 5 章	新型碳同素异形体的设计	70
5.1	引言	70
5.2	常见碳同素异形体及其性质研究现状	70
5.3	I 型碳的结构	76
5.4	I 型碳的结构稳定性分析	78
5.5	I 型碳的电子性质计算	80

5.6	I 型碳的力学性质计算	81
5.7	本章小结	84
	参考文献	85
第 6 章	P4 型碳同素异形体设计与力学性质分析	88
6.1	研究方法	89
6.2	结果与讨论	90
6.2.1	P4 型碳的晶体结构	90
6.2.2	结构稳定性分析	91
6.2.3	P4 碳的电学性质	92
6.3	本章小结	93
	参考文献	94
第 7 章	HCP-C3 碳及 BCT-C4 碳力学性质的第一性原理研究	95
7.1	HCP-C3 碳结构与力学性质的第一性原理研究	95
7.1.1	计算设置	95
7.1.2	HCP-C3 碳结构和力学性质计算与分析	97
7.2	BCT-C4 碳结构与力学性质的第一性原理研究	99
7.2.1	计算设置	100
7.2.2	BCT-C4 碳晶体结构与性质计算与分析	101
7.3	本章小结	105
	参考文献	105
第 8 章	金刚石与六方碳力学性质的第一性原理研究	107
8.1	引言	107
8.2	金刚石与六方碳简介	107
8.3	金刚石与六方碳结构及力学性质的第一性原理计算设置	108
8.4	金刚石与六方碳结构及力学性质的计算结果	109
8.5	本章小结	114
	参考文献	114
第 9 章	本征缺陷对晶体硅的强度性质影响规律的第一性原理研究	116
9.1	理想硅晶体的力学性质的第一性原理计算	117
9.1.1	理想硅晶体的晶体结构	117
9.1.2	理想硅晶体[100]晶向强度性质	118

9.1.3	理想硅晶体 $[1\bar{1}0]$ 晶向强度性质	120
9.1.4	理想硅晶体 $[111]$ 晶向强度性质	122
9.2	空位缺陷对强度性质的影响	125
9.2.1	空位缺陷对硅晶体 $[111]$ 晶向强度的影响	125
9.2.2	空位缺陷对 $[1\bar{1}0]$ 晶向强度的影响	128
9.3	间隙粒子对强度性质的影响	130
9.3.1	间隙粒子对 $[111]$ 晶向强度的影响	130
9.3.2	间隙粒子对 $[1\bar{1}0]$ 晶向强度的影响	132
9.4	本章小结	135
	参考文献	136

第 1 章

从经典物理到第一性原理

第一性原理方法基于量子机制，能够精确地预报物质的结构和多种性质。由于这种特性，目前第一性原理方法已成为凝聚态物理、理论化学、材料科学等学科中极为常见的一种基础理论工具。本章整理了第一性原理方法的基础理论，即从简要介绍量子力学开始，到介绍第一性原理方法的基础知识，为后续章节的内容提供基础的理论支持。

1.1 量子力学的建立

第一性原理方法是一种应用十分广泛的理论方法，其理论基础源于量子力学，而量子力学的建立脱胎于经典物理的框架。

19 世纪末期，经典物理体系趋于完善。其中，代表性的成果包括^[1-2]：在电磁学领域，以麦克斯韦理论为核心的电动力学已经成功建立；在力学领域，以牛顿运动定律为基础的绝对时空观已经成熟；在热力学领域，热力学三大定律均已提出，并建立了以麦克斯韦-玻尔兹曼理论为基础的统计物理理论；在光学领域，已经通过杨氏干涉实验和泊松亮斑确认光是一种波。总之，描述宏观物质与宏观规律的经典物理体系已经趋于完善。

然而，自 19 世纪末开始，包括黑体辐射、光电效应、氢原子光谱等一系列实验结果表明，在微观层面，物理定律不再完全遵循宏观规律，而是显示出其自身的特点与规律^[1-2]。其中，为了描述黑体辐射现象，避免经典物理公式中出现的“紫外灾难”，普朗克于 1900 年提出，黑体辐射的能量不是连续传递的，而是一份一份传递的。由此，他提出的黑体辐射能量密度表达式完美地解决了瑞利-金斯公式在高频部分发散的问题。在此过程中，普朗克创造性地提出了辐射的能量 $\varepsilon = h\nu$ ，体系的能量单元 ε 与频率 ν 成正比，并首次提出了量子力学的基本常数——普朗克常数 h ，在经典物理中首次注入了量子化思想的萌芽。

随后, 1905年, 爱因斯坦提出光量子理论, 给出了爱因斯坦光电方程, 以光既是粒子又是波的观点, 并以光子能量及光波长量子化为基点, 成功地解释了光电效应的微观机理。在1911年和1913年, 卢瑟福和玻尔分别提出描述原子核式结构的原子结构模型, 尤其是玻尔原子模型, 利用量子化概念提出定态的观点, 对氢光谱做出了令人满意的解释, 使量子理论正式站稳脚跟。1900—1913年的量子理论, 虽然已经提出了量子化的思想, 但其基本的理论仍然基于传统的经典物理构架, 并未完全采用量子理论方法进行分析, 因而这部分量子理论习惯上被称为早期量子理论。

在早期量子理论的基础上, 1923年, 德布罗意提出物质波概念, 提出实物粒子也具有波粒二相性, 将波粒二相性从虚拟的粒子光子延伸至实物粒子中, 从而成功地将量子化的概念引入实物体系。1926年, 玻恩提出概率波的概念, 从而给出了波函数的统计解释, 认为波函数模量的平方即为粒子在某位置出现的概率。基于物质波假设, 1926年, 薛定谔给出了物质波的波动方程, 即被广泛接受的薛定谔方程, 以波动方程的形式建立了新的量子理论。

1925年, 海森堡以矩阵力学的形式给出了量子力学的理论体系, 导致1925—1926年, 同时出现了2种描述量子行为的基础理论。这2种理论中, 海森堡的矩阵力学形式上代表物质的粒子性, 强调不连续性; 而薛定谔方程为典型的波动方程, 它是以波为基点分析量子力学的分析方法, 强调连续性。二者代表不同的流派, 显然互不接受。但在1926年, 薛定谔研究发现, 波动力学和矩阵力学在数学上是完全等价的, 完美地解决了2种理论之间的矛盾, 从而使量子力学理论正式为各个研究流派的研究人员所接受。

在量子力学建立的过程中, 涌现出了一大批科学巨匠, 他们的工作在物理学历史上留下了不可磨灭的功绩, 最为著名的如下所述^[3]。

普朗克 (Max Planck), 于1900年提出了量子概念, 并利用基于量子化思想的黑体辐射公式, 成功地解释了黑体辐射现象, 以此工作获得了1918年度的诺贝尔奖。

爱因斯坦 (Albert Einstein), 于1905年提出了光量子的概念, 指出光既具有波动性又具有粒子性, 从而成功地解释了光电效应, 以此工作获得了1921年度的诺贝尔奖。

玻尔 (Niels Bohr), 于1913年提出了氢原子的玻尔模型, 提出了定态等基本假设, 成功地解释了氢原子的光谱现象与能量现象, 以此工作获得了1922年度的诺贝尔奖。

德布罗意 (Louis de Broglie), 于1923年提出物质波的概念, 并以此工作获得了1929年度的诺贝尔奖。

海森堡 (Werner Heisenberg), 于 1925 年创立了矩阵力学, 并建立了基于矩阵理论的量子力学, 并以此工作获得了 1932 年度的诺贝尔奖。

薛定谔 (Erwin Schrödinger), 于 1926 年提出了描述物质波动性的薛定谔方程, 并以此工作获得了 1933 年度的诺贝尔奖。

狄拉克 (Paul Dirac), 于 1928 年建立相对论量子力学, 并以此工作获得了 1933 年度的诺贝尔奖。

泡利 (Wolfgang Pauli), 于 1925 年提出了泡利不相容原理, 并以此工作获得了 1945 年度的诺贝尔奖。

玻恩 (M.Born), 于 1927 年提出了波函数的统计解释, 并以此工作获得了 1954 年度的诺贝尔奖。

以上几位科学巨匠是量子力学建立过程中研究者的重要代表。实际上, 除了以上直接因建立量子力学而获得诺贝尔奖的获奖者外, 更多的诺贝尔物理学奖获奖者是因为在原子物理、粒子物理、核物理等学科的工作成就而获奖, 而这些学科大多是基于量子力学发展起来的。从这一点来讲, 量子力学是支持 20 世纪物理学发展最重要的基础性学科。

1.2 量子力学的基本原理与假设

到 20 世纪 20 年代末, 量子力学的基础理论构架已经基本建立。该构架以几个基本原理为基础, 有时也将这几个基本原理称为基本假设或基本公设, 具体分别如下^[4-5]。

假设 1 波函数与量子态假设。微观物理系统的状态由一个波函数 ψ 完全描述。

假设 2 算符假设。量子力学中的可观测量由厄米算符来表示。

假设 3 薛定谔方程假设。量子系统的状态随时间的演化满足薛定谔方程。

假设 4 量子态遵循态叠加原理。

假设 5 全同粒子假设与泡利不相容定律。

为了方便理解, 图 1-1 给出了量子力学 5 个基本假设的相互关系。可以看出, 基本假设中, 波函数与量子态假设给出了量子力学所求解的对象, 算符假设给出了量子力学的运算规则, 薛定谔方程假设给出了量子力学的基本方程。这 5 个基本假设相互组合, 构成了描述微观粒子运动的基本理论体系。到目前为止, 量子力学的基本假设已被大量的实验证实是可靠的, 说明其具有有效性与正确性。

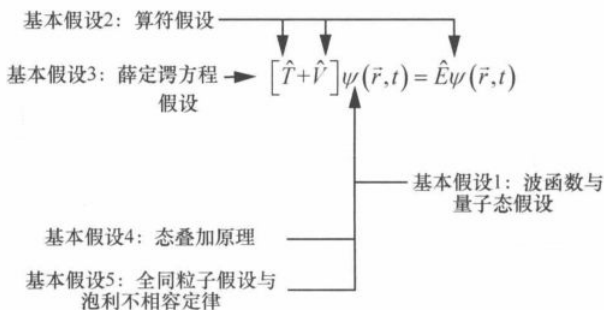


图 1-1 量子力学 5 个基本假设相互关系示意

1.3 量子力学的解析求解方法

量子力学的基本假设提供了量子力学的理论支点。在基本假设的基础上，针对不同的体系，选择合适的薛定谔方程形式并求解，即可获得体系的量子态、能量状态等信息。对于量子力学的求解方法，可以使用解析求解方法，也可以使用数值求解的近似方法。其中，解析求解方法求解精确，但十分考量计算者的理论功底；数值方法计算速度快，适用体系较大，但计算精度略低。

下面以氢原子薛定谔方程的求解过程为例，简单分析薛定谔方程的解析求解过程^[6-7]。

(1) 坐标系的变换

氢原子体系由一个原子核和一个电子组成，因为氢原子的电子处于第一周期的 s 轨道，显示为围绕原子核的球型轨道，因此计算时需要将以笛卡儿坐标系表示的薛定谔方程转化为以球坐标系表示的薛定谔方程，如式(1-1)所示。

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] + V(r, \theta, \phi) \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi) \quad (1-1)$$

其中， \hbar 为约化普朗克常数， V 为势能算符， E 为能量算符， Ψ 为波函数。这里使用电子的有效质量 μ 代替原始的电子质量 m_e ， M 为原子核质量。

$$\mu = \frac{M m_e}{M + m_e} = \frac{1836 m_e^2}{(1 + 1836) m_e} \approx 0.999 m_e \quad (1-2)$$

这种形式的薛定谔方程难以直接求解，可以利用变数分离方法将其分解为含有独立变量的方程，并分别求解。

(2) 方程的分解

方程具有 r 、 θ 、 ϕ 这 3 个独立的坐标变量, 为了使方程能够计算, 需要将方程按坐标的分量进行分解, 同时, 将波函数变化为 3 个独立变量的乘积, 即 $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$, 并假定电子与原子核之间的势能相互作用为库仑相互作用。经过整理, 可以得到 3 个子薛定谔方程如式(1-3)~式(1-5)所示。

① $\Phi(\phi)$ 方程

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0 \quad (1-3)$$

② $\Theta(\theta)$ 方程

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \Theta + k\Theta = 0 \quad (1-4)$$

③ $R(r)$ 方程

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (1-5)$$

其中, m 、 k 、 l 是为联系 3 个子方程而引入的量子数, Z 为核电荷数, e 为电子电量, ϵ_0 为真空介电常数。3 个子方程分别独立以坐标变量 r 、 θ 、 ϕ 为变量, 以系数 m 和 l 联系在一起, 这 2 个系数即为我们常说的磁量子数和角量子数。

(3) 氢原子薛定谔方程的解

将 3 个子薛定谔方程分别进行求解, 可以得到每一个子方程的解, 具体如下。

① $\Phi(\phi)$ 方程的解

通过求解 $\Phi(\phi)$ 方程, 得到满足 $\Phi(\phi)$ 方程的波函数为

$$\Phi = \frac{\cos|m|\phi \pm i \sin|m|\phi}{\sqrt{2\pi}} \quad (1-6)$$

此时, 参数 m 即是磁量子数, 其取值范围为

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

② $\Theta(\theta)$ 方程的解

通过求解 $\Theta(\theta)$ 方程, 得到满足 $\Theta(\theta)$ 方程的波函数为

$$\Theta(\theta) = \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos\theta) = C_\theta P_l^{|m|}(\cos\theta) \quad (1-7)$$

其中, 系数 $\left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}}$ 用 C_θ 来简化表示, P 为连属勒氏多项式, 其具体形

式为

$$P_l^{(m)}(z) = \frac{(1-z^2)^{|m|}}{2^l l!} \frac{d^{l+|m|}}{dz^{l+|m|}} (z^2-1)^l \quad (1-8)$$

其中, $\frac{d^{l+|m|}}{dz^{l+|m|}}$ 为对 z 的 $l+|m|$ 阶导数。为了保证求解过程收敛, 要求角量子数 l 满足 $l = k + |m|$, k 为自然数。

③ $R(r)$ 方程的解

通过求解 $R(r)$ 方程, 可以得到满足 $R(r)$ 方程的波函数为

$$R_{n,l} = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{n+l}} \left[e^{\rho} \frac{d^{n+l}}{d\rho^{n+l}} (e^{-\rho} \rho^{n+l}) \right] =$$

$$\left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n+l}^{2l+1} \quad (1-9)$$

其中, $\rho = \frac{2rZ}{na_0}$, L_{n+l}^{2l+1} 为连属勒让德函数, a_0 为玻尔半径。通过求解 $R(r)$ 方程可以得到

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 n^2 h^2}, \quad n=1,2,3,\dots \quad (1-10)$$

其中, h 为普朗克常数。为使结果成立, 需要引入主量子数 n , 要求主量子数 $n = l + k + 1$ 。

④ 氢原子薛定谔方程的最终解

利用 $\Psi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, 即可求得体系总的波函数为

$$\Psi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) = C_0 e^{-\frac{\rho}{2}} P_l^{(m)} L_{n+l}^{2l+1}(\cos\theta) e^{\pm i|m|\varphi} \quad (1-11)$$

为保证薛定谔方程有解, 体系的量子数必须满足

主量子数 $n=1,2,3,\dots$

角量子数 $l=1,2,3,\dots,n-1$

磁量子数 $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3,\dots,\pm l$

并可依据主量子数的不同, 求得不同能级的能量。

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 n^2 h^2} = -13.595 \times \frac{1}{n^2}, \quad n=1,2,3,\dots \quad (1-12)$$

其中, 基态能量 $E_1 = -2.178 \times 10^{-8} \text{ J} = -13.595 \text{ eV}$

氢原子体系薛定谔方程的解析解准确地给出了氢原子体系的主量子数、角量子数和磁量子数的相互关系与取值范围, 同时也准确给出了电子在不同能级的能量分布, 从而实质上给出了准确分析物质电子结构与相关性质的方法。然而, 仅仅求解由一个原子核与一个电子组成的简单体系, 使用解析方法已经具有极大难度, 实际物质体系基本上是由大量原子与电子组成的, 为能够求解多粒子体系的电子结构与相关性质, 必须使用更为有效的计算方法。

1.4 量子力学的近似求解方法

在解析求解方法的基础上, 科学家也在寻找数值解法, 以近似求解薛定谔方程, 这些方法习惯上被称为近似方法。

在量子力学中, 由于体系的哈密顿算符往往比较复杂, 薛定谔方程能够严格解析求解的情况寥寥可数。因此, 引入各种近似方法求解薛定谔方程的问题就显得十分重要。常见的近似方法主要有微扰理论、变分法、Hartree-Fock 自洽场方法等^[4,6], 这些方法具有其各自的优点与局限, 方法的具体内容如下所述。

1.4.1 微扰理论

使用数值方法求解薛定谔方程, 最为直接的方法是建立一个封闭的闭环计算体系, 使体系可以通过闭环迭代的方法逐渐逼近最终的精确值。量子力学的近似方法大多采用这种方法, 微扰理论也是如此。

微扰理论中, 首先围绕体系的平衡状态, 建立起一系列十分微小的扰动, 也就包含微扰的参量。这些参量包括体系的哈密顿量、波函数、能量等^[4,6]。其中, 假定哈密顿量具有一阶微扰, 则哈密顿量表示为

$$H = H^0 + H' \quad (1-13)$$

其中, H^0 为无微扰项, 右上角标表示微扰的阶数。这样, 包含微扰的薛定谔方程为

$$(H^0 + \lambda H')\psi_n = E_n \psi_n \quad (1-14)$$

利用数学中的泰勒级数展开方法, 分别将能量和波函数展开, 可得

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (1-15)$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \quad (1-16)$$

其中, 下角标 n 表示电子序数, 上角标括号内数值表示修正的阶数。将式(1-15)

和式(1-16)代入式(1-14)的薛定谔方程中，并按照微扰系数 λ 的幂指数进行拆分，可以得到以下一组方程。

$$\lambda^0 \text{ 的系数为 } H^0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (1-17)$$

$$\lambda^1 \text{ 的系数为 } (H^0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} = -(H' - E_n^{(1)}) \psi_n^{(0)} \quad (1-18)$$

$$\lambda^2 \text{ 的系数为 } (H^0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(2)} = -(H' - E_n^{(1)}) \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} \quad (1-19)$$

可以列出准确到 λ^1 、 λ^2 、 λ^3 、 λ^4 、 λ^5 及其他各级近似之后的薛定谔方程式。将一阶修正的波函数展开成 0 阶修正的波函数线性叠加的形式为

$$\psi_n^{(1)} = \sum_i a_n^{(1)} \psi_i^{(0)} \quad (1-20)$$

利用式(1-20)可以推导得到一阶修正的波函数具体表达式为

$$\psi_n^{(1)} = \psi_n^0 + \sum_j \frac{H'_{jn}}{E_j^0 - E_n^0} \psi_j^0 \quad (1-21)$$

其中， j 为电子序数，且 $j \neq n$ ； H'_{jn} 为第 j 和第 n 个电子之间的相互作用导致哈密顿量的一阶微扰。能量的一阶修正为

$$E_n^{(1)} = \left\langle \psi_n^0 \left| H' \right| \psi_n^0 \right\rangle \quad (1-22)$$

式(1-23)建立了含有一阶修正的能量和考虑一阶微扰的哈密顿量之间的关系。

$$(H^0 + \lambda H') \psi_n = E_n \psi_n \quad (1-23)$$

获得式(1-21)~式(1-23)后，可以基于微扰理论通过一个反复迭代的过程来求解薛定谔方程。首先给定初始波函数，并由式(1-21)和式(1-22)获得一阶微扰的波函数与能量，并利用 0 阶与一阶微扰之和（如式(1-23)所示），得到修正后的波函数以及能量，并以之为初值，代入下一个迭代过程。每次迭代都能求出 $\psi_n^{(i)}$ 对应的 $E_n^{(i)}$ ，反复迭代，直到相邻两次的能量差异十分小时，可以认为微扰消失，获得薛定谔方程的数值解。

微扰理论以体系受到微扰为基点进行计算，因此，如果初始设置的尝试波函数相对于平衡条件较远，则可能因为微扰项的波动过大而导致计算结果不收敛，因此，微扰理论对初值的设置有着较高的要求。

1.4.2 变分法

变分法是求解泛函极值问题的方法，用于量子力学可以求解薛定谔方程中能量的最小值，也就是体系的基态。其基本原理为，建立一个与体系能量同一量