

中国科学技术大学本科生课程

应用量子化学(H)

Applied Quantum Chemistry

李震宇

2022年春季学期

## 第二章 电子关联与后HF方法

---

# 主要内容

---

- 电子关联
- 组态相互作用 (CI)
- 多体微扰理论 ( $MP_n$ )
- 耦合簇理论 (Coupled Clusters, CC)
- 其它方法

## § 2.1 电子关联

电子实际上并不能独立地运动，由于库仑排斥，一个电子禁止其他电子靠近，这称为电子运动相关或关联。

在 $r$ 处发现自旋为 $\sigma$ 的电子的几率：

$$\begin{aligned}n(r, \sigma) &= \langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\sigma - \sigma_i) \rangle \\ &= N \sum_{\sigma_2, \sigma_3, \dots} \int d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}_2, \sigma_2; \mathbf{r}_3, \sigma_3; \cdots \mathbf{r}_N, \sigma_N)|^2\end{aligned}$$

在 $r, r'$ 处发现自旋分别为 $\sigma$ 和 $\sigma'$ 的电子的几率：

$$\begin{aligned}n(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma') &= \langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\sigma - \sigma_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \delta(\sigma' - \sigma_j) \rangle \\ &= N(N-1) \sum_{\sigma_3, \sigma_4, \dots} \int d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma'; \mathbf{r}_3, \sigma_3; \cdots \mathbf{r}_N, \sigma_N)|^2\end{aligned}$$

$$n(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma') = n(\mathbf{r}, \sigma)n(\mathbf{r}', \sigma') + \Delta n(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma')$$

# HF理论的缺陷

HF理论采用单行列式波函数，它考虑了同自旋电子的运动关联，但不考虑不同自旋的电子之间的运动关联，认为不同自旋的电子可以靠得很近，这将高估电子间相互作用能，产生误差。

$$\Delta n_{HFA}(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma') = \Delta n_x(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma') = -\delta_{\sigma\sigma'} \left| \sum_i \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}') \right|^2$$

$$E_x = [\langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{\text{Hartree}}(n)]_{\text{HFA}} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int d^3r \int d^3r' \frac{\Delta n_x(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

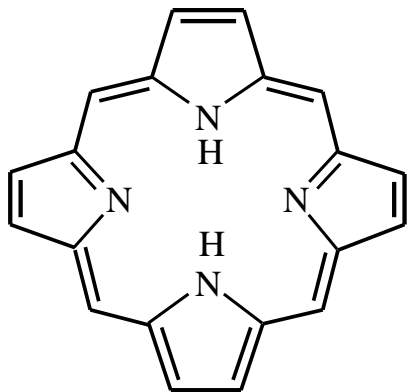
$$\Delta n(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma') \equiv \Delta n_{xc}(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma') = \Delta n_x(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma') + \Delta n_c(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma')$$

# HF理论的缺陷

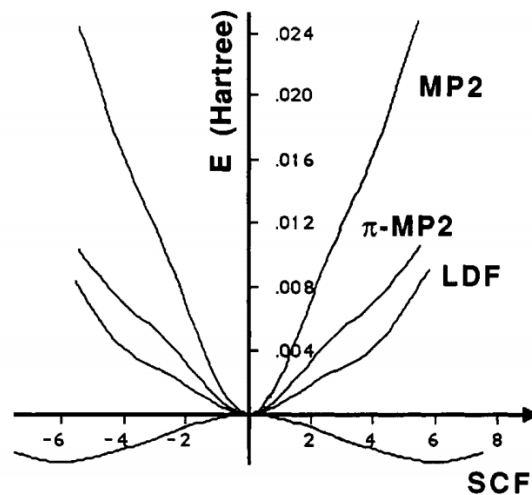
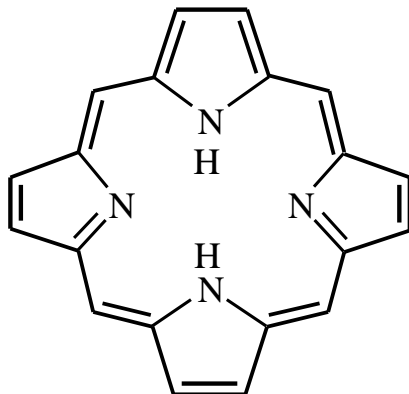
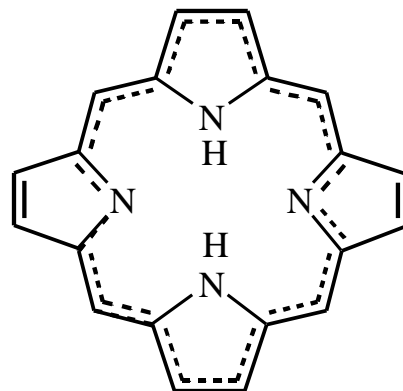
例1: H<sub>2</sub>P (叶吩)的基态结构

*J. Phys. Chem.* **1993** 97, 10964

HF ( $C_{2v}$ )



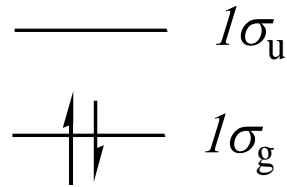
Exp. ( $D_{2h}$ )



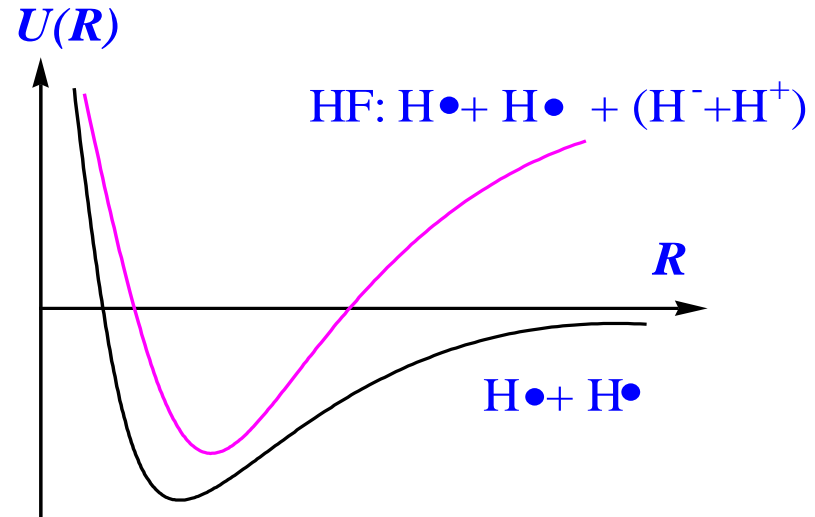
# HF理论的缺陷

例2:  $H_2$ 的解离

电子组态:  $(1\sigma_g)^2$



$$1\sigma_g(1) \propto [1s_a(1) + 1s_b(1)]$$



HF理论(单行列式):

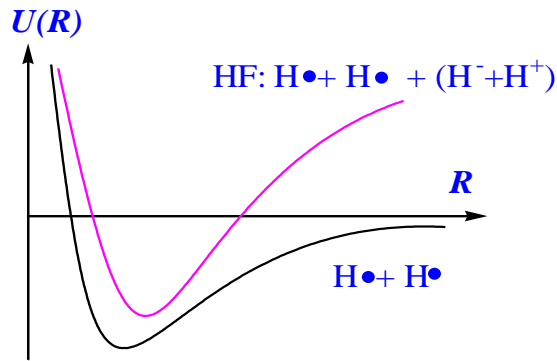
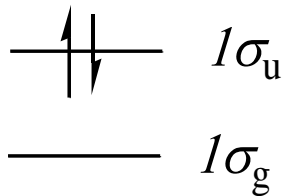
$$\Phi(1,2) = |1\sigma_g \overline{1\sigma_g}\rangle$$

$$= (1/\sqrt{2})1\sigma_g(1)1\sigma_g(2)[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$$\propto [1s_a(1) + 1s_b(1)][1s_a(2) + 1s_b(2)][\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$$= [1s_a(1)1s_a(2) + 1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)] \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

# HF理论的缺陷



考虑行列式波函数：

$$1\sigma_u(1) \propto [1s_a(1) - 1s_b(1)]$$

$$\Phi'(1,2) = \left| 1\sigma_u \overline{1\sigma_u} \right\rangle$$

$$\begin{aligned} \propto [1s_a(1)1s_a(2) - 1s_a(1)1s_b(2) - 1s_b(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)] \\ \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \end{aligned}$$

则：

$$\Phi(1,2) - \Phi'(1,2) = c_1 \left| 1\sigma_g \overline{1\sigma_g} \right\rangle + c_2 \left| 1\sigma_u \overline{1\sigma_u} \right\rangle$$

$$\rightarrow [1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)][\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$



# 密度算符

## 密度算符

对N电子体系，定义密度算符： $\hat{\gamma}_N = |\Psi_N\rangle\langle\Psi_N|$

$$\begin{aligned}\langle x'_1 x'_2 \cdots x'_N | \hat{\gamma}_N | x_1 x_2 \cdots x_N \rangle &= (\langle x'_1 x'_2 \cdots | \Psi_N \rangle \langle \Psi_N | x_1 x_2 \cdots \rangle) \\ &= \Psi_N(x'_1 x'_2 \cdots x'_N) \Psi_N^*(x_1 x_2 \cdots x_N)\end{aligned}$$

满足： $\text{tr}(\hat{\gamma}_N) = \int \Psi_N(x^N) \Psi_N^*(x^N) dx^N = 1$

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{tr}(\hat{\gamma}_N \hat{A}) = \text{tr}(\hat{A} \hat{\gamma}_N)$$

系综密度算符： $\hat{\Gamma} = \sum_i p_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|$

混合态

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{\Gamma} \hat{A}) = \sum_i p_i \langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_i \rangle$$

# 约化密度矩阵

P阶约化密度矩阵:

$$\begin{aligned} & \gamma_p(x'_1 x'_2 \cdots x'_p, x_1 x_2 \cdots x_p) \\ &= \binom{N}{p} \int \cdots \int \gamma_N(x'_1 x'_2 \cdots x'_p x_{p+1} \cdots x_N, x_1 x_2 \cdots x_p \cdots x_N) dx_{p+1} \cdots dx_N \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \gamma_2(x'_1 x'_2, x_1 x_2) \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int \cdots \int \Psi(x'_1 x'_2 x_3 \cdots x_N) \Psi^*(x_1 x_2 x_3 \cdots x_N) dx_3 \cdots dx_N \end{aligned}$$

$$\gamma_1(x'_1, x_1) = N \int \cdots \int \Psi(x'_1 x_2 \cdots x_N) \Psi^*(x_1 x_2 \cdots x_N) dx_2 \cdots dx_N$$

$$n(\mathbf{r}) = \gamma_1(x_1, x_1) = N \int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}_3 \cdots \int d\mathbf{r}_n \psi^*(\mathbf{r} \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_n) \psi(\mathbf{r} \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_n)$$

# 约化密度矩阵

约化密度矩阵的性质：

(1) 厄米性

$$\gamma_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = \gamma_2^*(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2)$$

(2) 反对称性

$$\gamma_2(\mathbf{x}'_2 \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = -\gamma_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2)$$

(3) 归一化条件

$$\text{tr } \gamma_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = \iint \gamma_2(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \frac{N(N-1)}{2}$$

$$\text{tr } \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = \int \gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = N$$

# 约化密度矩阵

力学量期望值:

$$\text{单电子算符: } \hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N O_1(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_i) \quad \langle \hat{O}_1 \rangle = \text{tr}(\hat{O}_1 \gamma_N) \\ = \int O_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}'_1$$

$$\text{局域单电子算符: } \hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N O_1(\mathbf{x}_i) \\ \langle \hat{O}_1 \rangle = \int [O_1(\mathbf{x}_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1)]_{\mathbf{x}'_1=\mathbf{x}_1} d\mathbf{x}_1$$

$$\text{双电子算符: } \hat{O}_2 = \sum_{i < j}^N O_2(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \\ \langle \hat{O}_2 \rangle = \text{tr}(\hat{O}_2 \gamma_N) = \iint [O_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \gamma_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2)]_{\mathbf{x}'_1=\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_2=\mathbf{x}_2} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

$$\text{能量: } E = \text{tr}(\hat{H} \hat{\gamma}_N) = E[\gamma_1, \gamma_2] = E[\gamma_2] \\ = \int \left[ \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v(\mathbf{r}_1) \right) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) \right]_{\mathbf{x}'_1=\mathbf{x}_1} d\mathbf{x}_1 + \iint \frac{1}{r_{12}} \gamma_2(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

# Hartree-Fock理论的密度矩阵形式

Fock-Dirac密度矩阵  $\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = \sum_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{x}'_1) \psi_i^*(\mathbf{x}_1)$

$\hat{\gamma}_1 = \sum_{i=1}^N |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$  波函数为单行列式的充要条件

2阶约化密度矩阵:

$$\begin{aligned} \gamma_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) & \gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1) \\ \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2) & \gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{2} [\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_2) - \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2) \gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma_p(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 \cdots \mathbf{x}'_p, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_p) \\ = \frac{1}{p!} \begin{vmatrix} \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) & \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2) & \cdots & \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_p) \\ \gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1) & \gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_2) & \cdots & \gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_p) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma_1(\mathbf{x}'_p, \mathbf{x}_1) & \gamma_1(\mathbf{x}'_p, \mathbf{x}_2) & \cdots & \gamma_1(\mathbf{x}'_p, \mathbf{x}_p) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

# Hartree-Fock理论的密度矩阵形式

$$E_{HF}[\gamma_1] = \int \left[ \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v(\mathbf{x}_1) \right) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) \right]_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1} d\mathbf{x}_1 \\ + \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} [\gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) \gamma_1(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_2) - \gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \gamma_1(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

$$T[\rho_1] = \int \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) \right]_{\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1$$

$$V_{ne}[\rho] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

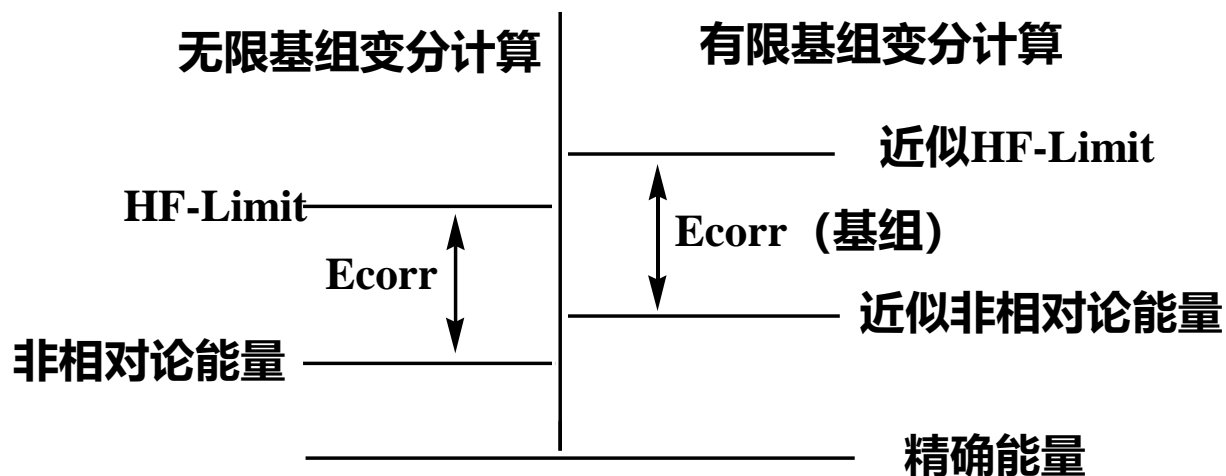
$$K[\rho_1] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \left[ \rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) + \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \right] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$K[\rho_1] = \frac{1}{4} \iint \frac{1}{r_{12}} [\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{4} \int \frac{1}{r_{12}} |\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

# 电子关联能

定义(Löwdin): 非相对论的精确能量与HF极限能量之差。

$$E_{corr} = \varepsilon_0 - E_{HF-Limit}$$



\* 基组关联能:  $E_{corr} = \varepsilon_0(full\ CI) - E_0(HF)$

\* 关联能  $\sim 0.3-2\%$  电子总能量 (与化学反应的反应能同量级)

# 电子关联能的计算方法

---

- 组态相互作用 (Configuration Interaction, CI)
- 多组态自洽场 (Multi-configuration SCF, MCSCF)
- 耦合簇理论 (Coupled-cluster theory, CC)
- 多体微扰理论 (Moller-Plesset perturbation theory, MP<sub>x</sub>)
- 密度泛函理论 (Density functional theory, DFT)
- ...



# 习题

---

1. 对两电子体系，推导  $\Delta n_{HFA}(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma')$  的表达式。
2. 证明在HF近似下，所有高阶密度矩阵均由一阶密度矩阵决定。

## § 2.2 组态相互作用 (CI)

线性变分法 (复习)

$$\text{线性变分函数: } \psi = \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j$$

基函数  $\{\varphi_1 \cdots \varphi_n\}$  为一组满足边界条件的已知函数, 它们线性无关且归一化。

$$\text{变分参数为组合系数: } \{c_j | j = 1, \dots, n\}$$

$$\text{久期方程组: } \sum_j (H_{ij} - \epsilon S_{ij}) c_j = 0 \quad i = 1, \dots, n$$

$$\text{其中: } H_{jk} = \langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_k \rangle \quad S_{ij} = S_{ji} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$$

# 线性变分法

或将久期方程组写为矩阵形式：

$$\begin{pmatrix} H_{11} - \varepsilon S_{11} & \cdots & H_{1n} - \varepsilon S_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ H_{n1} - \varepsilon S_{n1} & \cdots & H_{nn} - \varepsilon S_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{S})\mathbf{C} = \mathbf{0}$$

有解条件为：  $|\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{S}| = 0$

它有n个实根，分别给出体系的n个最低的能量近似值(能量的上限)：

$$\begin{array}{cccc} \varepsilon = \varepsilon_0 & \leq & \varepsilon_1 & \leq & \varepsilon_2 & \cdots & \leq & \varepsilon_{n-1} \\ & & \downarrow & & \downarrow & & & \downarrow \\ & & E_0 & & E_1 & & & E_2 & & E_{n-1} \end{array}$$

# 线性变分法

对于每一个能级，可代回久期方程组，求出组合系数：

$$\begin{pmatrix} H_{11} - \varepsilon S_{11} & \cdots & H_{1n} - \varepsilon S_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ H_{n1} - \varepsilon S_{n1} & \cdots & H_{nn} - \varepsilon S_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

分别给出体系的n个相应的近似波函数： $\psi = \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j$

近似的基态波函数： $\varepsilon_0 \rightarrow \{c_{0j}\} \rightarrow \psi_0 = \sum_j c_{0j} \varphi_j$

近似的第一激发态波函数： $\varepsilon_1 \rightarrow \{c_{1j}\} \rightarrow \psi_1 = \sum_j c_{1j} \varphi_j$

⋮

# CI理论

## 1、展开定理

设  $\{\psi_k(q)\}$  为一组完备的自旋-轨道，则由它可构成一个完全的N阶行列式波函数集合，任何N-电子波函数可用它展开：

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \sum_{k_1 < k_2 < \dots < k_N}^{\infty} C_{k_1 k_2 \dots k_N} |\psi_{k_1} \psi_{k_2} \dots \psi_{k_N}\rangle$$

\* CI展开式：

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= C_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{a=N+1}^{\infty} \sum_{i=1}^N C_i^a |\Phi_i^a\rangle + \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=N+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^N \sum_{i=1}^{N-1} C_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \dots \\ &= C_0 |0\rangle + C_s |S\rangle + C_D |D\rangle + C_T |T\rangle + C_Q |Q\rangle + \dots \end{aligned}$$

# CI理论

## 2、数学处理 (线性变分法)

$$\Psi = \sum_{I=1}^M C_I \Phi_I$$

其中，系数  $\{C_I\}$  的选取应使体系的能量最小。

由线性变分法，可得方程组：

$$(\mathbf{H} - \mathbf{E}_J \mathbf{S}) \mathbf{C}_J = \mathbf{0} \quad J = 1, \dots, M$$

或合并写为矩阵的广义本征值方程：

$$\mathbf{HC} = \mathbf{SCE} \quad * \text{注意：不是Roothaan方程}$$

其中，矩阵元为：

$$H_{st} = \langle \Phi_s | \hat{H}_{el} | \Phi_t \rangle, \quad S_{st} = \langle \Phi_s | \Phi_t \rangle = \delta_{st}$$

# CI理论

$$\mathbf{HC} = \mathbf{SCE} \quad H_{st} = \langle \Phi_s | \hat{H}_{el} | \Phi_t \rangle, \quad S_{st} = \langle \Phi_s | \Phi_t \rangle = \delta_{st}$$

所以:  $\mathbf{HC} = \mathbf{CE}$

\* 实际处理是将 H 矩阵对角化:  $\mathbf{C}^+ \mathbf{HC} = \mathbf{E}$

$$\text{可得: } E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_M \quad C_1, C_2, \dots, C_M \\ \Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_M$$

$\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_M$  分别为体系的基态, 第一激发态  
....., 第M-1激发态。

$\{\chi_v\}$  -----轨道空间的基

$\{\Phi_I\}$  -----组态空间的基

CI是组态空间的线性变分法!

# Brillouin 定理

单激发行列式波函数  $|\Phi_i^a\rangle$  不直接与HF基态发生相互作用:

$$\langle \Phi_i^a | \hat{H}_{el} | \Phi_0 \rangle = 0$$

[证明]:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i^a | \hat{H}_{el} | \Phi_0 \rangle &= \langle \Phi_i^a | \hat{O}_1 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_i^a | \hat{O}_2 | \Phi_0 \rangle \\ &= \langle \psi_a | \hat{h}_1 | \psi_i \rangle + \sum_j \langle \psi_a \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_a \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle \\ &= \langle \psi_a | \hat{h}_1 | \psi_i \rangle + \left\langle \psi_a \left| \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right| \psi_i \right\rangle \\ &= \langle \psi_a | \hat{f} | \psi_i \rangle = \varepsilon_i \langle \psi_a | \psi_i \rangle = 0 \end{aligned}$$

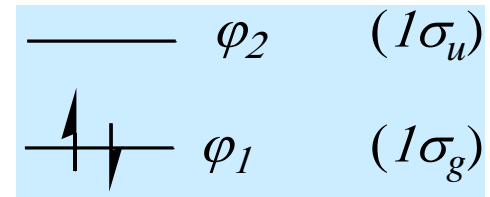


# Brillouin 定理

例子：H<sub>2</sub>分子 (minimal basis)

最小基下有4个自旋-轨道： $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$

可构成6个行列式： $\binom{4}{2} = \frac{4!}{2!2!} = 6$



HF 基组态： $|\Phi_1\rangle = |\psi_1\psi_2\rangle = |\varphi_1\bar{\varphi}_1\rangle$

双激发组态： $|\Phi_2\rangle = |\psi_3\psi_4\rangle = |\varphi_2\bar{\varphi}_2\rangle$

单激发组态：

$$|\Phi_3\rangle = |\psi_1\psi_3\rangle = |\varphi_1\varphi_2\rangle \quad |\Phi_4\rangle = |\psi_1\psi_4\rangle = |\varphi_1\bar{\varphi}_2\rangle$$

$$|\Phi_5\rangle = |\psi_2\psi_3\rangle = |\bar{\varphi}_1\varphi_2\rangle \quad |\Phi_6\rangle = |\psi_2\psi_4\rangle = |\bar{\varphi}_1\bar{\varphi}_2\rangle$$

# Brillouin 定理

最小基下的“精确”的基态波函数：

$$|\Psi_0\rangle = c_1|\Phi_1\rangle + c_2|\Phi_2\rangle$$

电子哈密顿的CI矩阵表示：

$$H = \begin{pmatrix} \langle \Phi_1 | H | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_1 | H | \Phi_2 \rangle \\ \langle \Phi_2 | H | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_2 | H | \Phi_2 \rangle \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{C} \mathbf{E} \quad \mathbf{C}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & E_1 \end{pmatrix}$$

$E_0$ : 最小基下的基态“精确”能量。

# H矩阵的结构

$$H_{st} = \langle \Phi_s | \hat{H}_{el} | \Phi_t \rangle$$

$$|\Psi\rangle = C_0|0\rangle + C_S|S\rangle + C_D|D\rangle + C_T|T\rangle + C_Q|Q\rangle + \dots$$

$(H)_{IJ}$	$ 0\rangle$	$ S\rangle$	$ D\rangle$	$ T\rangle$	$Q$
$\langle 0 $	$\langle 0 H_{el} 0\rangle$	0	$\langle 0 H_{el} D\rangle$	0	0
$\langle S $	$\ddots$	$\langle S H_{el} S\rangle$	$\langle S H_{el} D\rangle$	$\langle S H_{el} T\rangle$	0
$\langle D $	$\ddots$	$\ddots$	$\langle D H_{el} D\rangle$	$\langle D H_{el} T\rangle$	$\langle D H_{el} Q\rangle$
$\langle T $	$\ddots$	$\ddots$	$\ddots$	$\langle T H_{el} T\rangle$	$\langle T H_{el} Q\rangle$
$\langle Q $	$\ddots$	$\ddots$	$\ddots$	$\ddots$	$\langle Q H_{el} Q\rangle$

\* 每个格子不是一个数值(矩阵元), 而是一个块, 某些块全是零。

# 常用的CI组态集合

## (1) Full-CI (全组态CI)

对N电子，2m轨道的体系，组态数目为：
$$C_{2m}^N = \frac{(2m)!}{N!(2m-N)!}$$

对5电子，10轨道的体系，组态数目为：15504

## (2) Truncated-CI (部分组态CI计算)

CIS (CI-Singles):

$$|\Psi\rangle = C_0|0\rangle + C_s|S\rangle$$

$$\text{由于: } H = \begin{pmatrix} \langle 0|\hat{H}_{el}|0\rangle & 0 \\ 0 & \langle S|\hat{H}_{el}|S\rangle \end{pmatrix}$$

$|S\rangle$  对基态能量期待值无直接贡献，所以CIS不用于计算基态能量，但分子的某些性质与 $|S\rangle$ 有关(例如电子光谱)，CIS被用于这些性质的计算。

# 常用的CI组态集合

CID:

$$|\Psi\rangle = C_0|0\rangle + C_D|D\rangle$$

CISD:

$$|\Psi\rangle = C_0|0\rangle + C_D|D\rangle + C_S|S\rangle$$

$|S\rangle$  对基态能量期待值有间接的贡献。

\* CI计算经常采用冻芯近似(frozen-core, 内层轨道不激发), 以减少组态数目。

\* CI误差来源: (1) 基组不完备; (2) 组态不完备。

# CI计算的步骤

1、选定一组基函数  $\{\chi_\nu | \nu = 1, \dots, m\}$ ，进行HF计算，求得MO：

$$\varphi_i(r) = \sum_{\nu}^m c_{\nu i} \chi_{\nu}; \quad i = 1, 2, \dots, m$$

2、选择一组分子轨道： $\{\psi_i | i = N - k, N + k'\}$

由基函数的电子积分，计算分子轨道的电子积分：

$$(\mu | \hat{h} | \nu), (\mu\nu | \lambda\sigma) \rightarrow \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_j \rangle, \langle \psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l \rangle$$

3、造组态函数  $\{\Phi_I\}$ ，构成组态空间(活化空间)

# CI计算的步骤

4、计算H矩阵元：

$$H_{IJ} = \langle \Phi_I | \hat{H}_{el} | \Phi_J \rangle \xleftarrow{\text{Slater's rules}} \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_j \rangle, \langle \psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l \rangle$$

5、对角化H矩阵： $\mathbf{C}^+ \mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{E}$

可得： $E : (E_1, E_2, \dots, E_M)$

$C : (C_1, C_2, \dots, C_M)$

$$|\Psi\rangle = \sum_{I=0}^M C_I |\Phi_I\rangle \longrightarrow \Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_M$$

6、计算各种物理量的期待值。

# CI计算实例

## 例1 H<sub>2</sub>的解离 (CI与HF的比较)

\* 总电子能下降

\* 平衡构型改变不大

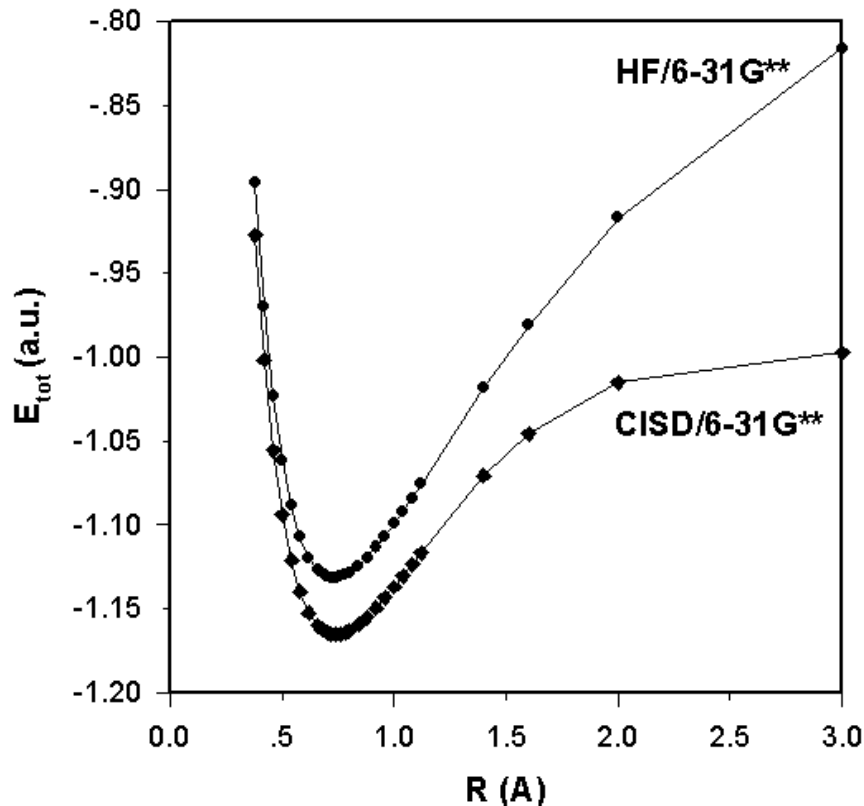
*HF:  $R_e = 0.73 \text{ Angstrom}$*

*CISD:  $R_e = 0.74 \text{ Angstrom}$*

\* 解离能改变很大  
(HF的解离能太大)

*CISD:  $D_e = 0.165 \text{ a.u.}$*

实验:  *$R_e = 0.74 \text{ Angstrom}$        $D_e = 0.174 \text{ a.u.}$*





# CI计算实例

例2 H<sub>2</sub>O的基态能量 ---- 不同组态集合的比较

Configurations (6-31G**)	Correlation-E <sub>HF</sub> (a.u)
<b>CID</b>	-0.1960
<b>CISD</b>	-0.1967 (-0.0007)
<b>QCISD</b>	-0.2046 (-0.0080)
<b>QCISD(T)</b>	-0.2073 (-0.0026)
<b>HF</b>	<b>-76.0236</b>

\* 对基态能量的贡献:  $|D\rangle \gg |Q\rangle > |S\rangle \sim |T\rangle$

\* 其中双激发组态对基态能量的贡献约占总相关能的94%

# CI计算实例

## 例3 激发态的CIS计算 (电子光谱)

$$|\Psi\rangle = C_0|\Phi_0\rangle + C_i^a|\Phi_i^a\rangle + C_j^b|\Phi_j^b\rangle + \dots$$

$$\mathbf{HC} = \mathbf{CE}$$

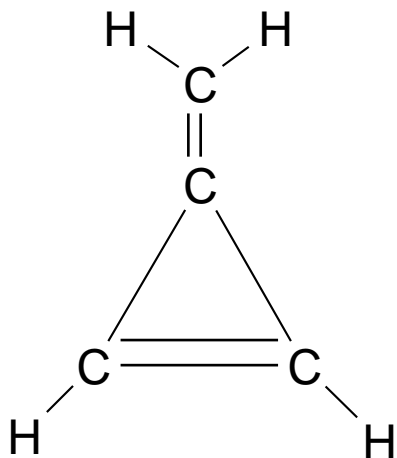
$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle \Phi_0 | \hat{H}_{el} | \Phi_0 \rangle & 0 & 0 \\ 0 & \langle \Phi_i^a | \hat{H}_{el} | \Phi_i^a \rangle & \langle \Phi_i^a | \hat{H}_{el} | \Phi_j^b \rangle \\ 0 & \langle \Phi_j^b | \hat{H}_{el} | \Phi_i^a \rangle & \langle \Phi_j^b | \hat{H}_{el} | \Phi_j^b \rangle \end{pmatrix}$$

$$E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_M$$

$$C_1, C_2, \dots, C_M$$

$$\Psi_1 = \Phi_0, \Psi_2, \dots, \Psi_M$$

# CI计算实例



$\lambda$ (nm)	E(eV)	$I_{\text{rel.}}$
309	4.01	0.2
242	5.12	0.01
205	6.02	1.5

Methylenecyclopropene

State	Symm.	Calc. CIS/6-31+G*	Exp.	I ( f )
1	$^1B_2$	5.48	4.01	0.05
2	$^1B_1$	5.91	5.12	0.02
3	$^1A_2$	6.30		0.0
4	$^1B_1$	6.38		0.03
5	$^1A_1$	6.41	6.02	0.37

# 组态与轨道的选择

\* 组态：(1) 自旋；(2) 点群对称性。

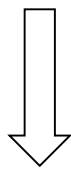
如果厄米算符  $\hat{A}$  与哈密顿量对易，且满足

$$\hat{A}|\Phi_1\rangle = a_1|\Phi_1\rangle \quad \hat{A}|\Phi_2\rangle = a_2|\Phi_2\rangle, \quad a_1 \neq a_2$$

则  $\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = 0$

\* 轨道：

约化密度矩阵



自然轨道

# 自然轨道

自然轨道：

$$\int \gamma_1(x'_1, x_1) \psi_i(x_1) dx_1 = n_i \psi_i(x'_1) \quad \hat{\gamma}_1 = \sum_i n_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$$

假设  $\Psi = \Psi_0$ ，以HF轨道为基，Fock-Dirac密度矩阵是对角化的。

对关联波函数，一阶约化密度矩阵不再是对角化的。这时，可以通过一个幺正矩阵，进行基组变换，使得一阶约化密度矩阵重新对角化。变换后的基组就是自然轨道。

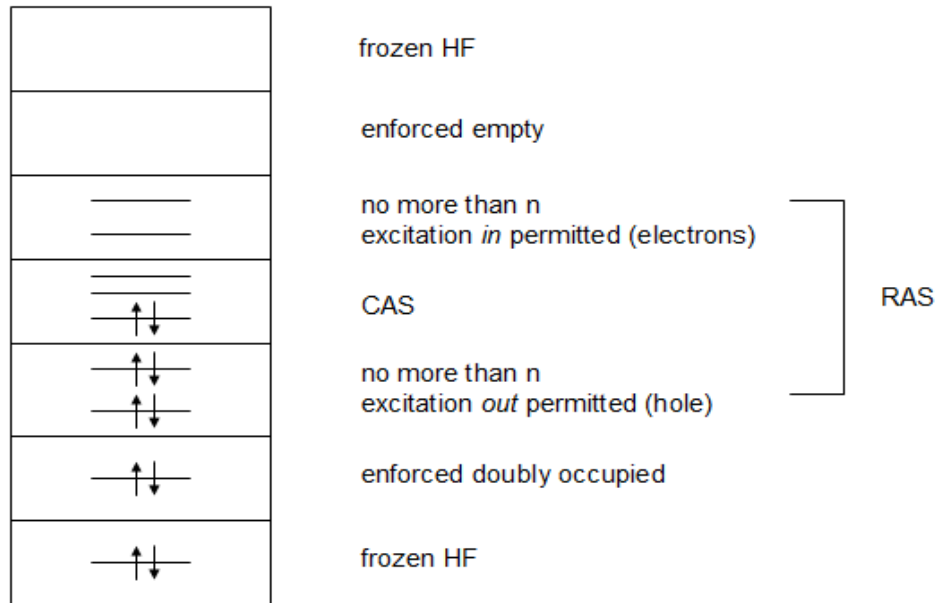
用自然轨道为基，CI收敛较快。实际计算中可以通过迭代，得到近似的自然轨道。

Percent of $E_{\text{corr}}(\text{SDCI})$	Number of Configurations	
	MO	NO
20	14	6
40	52	18
60	140	50
80	351	147
90	617	362
99	1760	1652

\* I. Shavitt, B. J. Rosenberg, and S. Palalikit, *Int. J. Quantum Chem.* S10: 33 (1976).

# MCSCF与MRCI

- \* MCSCF:  $\{c_{vi}\}$ ,  $\{C_I\}$  同时优化 (但只选很少几个组态)  
(CASSCF, 多用于电子激发态计算)



GVB方法

- \* 动态关联与静态关联

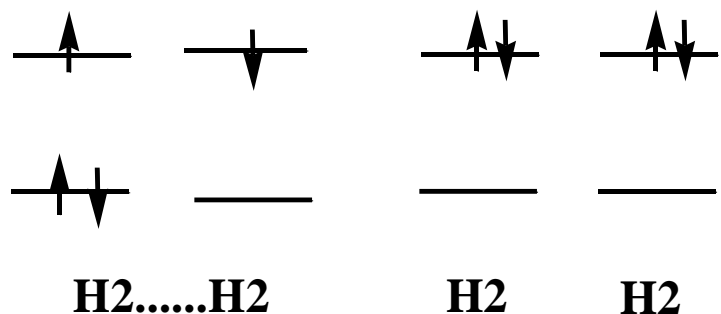
- \* MRCI: 从多个参考组态的占据轨道上移动电子到虚轨道上去, 产生新的激发组态函数。

# 大小一致性问题

\* 部分组态CI计算的大小一致性问题

大小一致性 (Size-consistence) : 由无相互作用子系构成的系统的总能量等于各独立子系的能量之和。

例如:  $H_2$  分子二聚体 ---- CISD



$$E^{CISD}(H_2 \cdots H_2) \neq 2E^{CISD}(H_2)$$

# QCISD

$$\Psi = f(T_1, T_2, \dots)\Psi_0$$

$$T_1 = \sum_{ia} a_i^a \hat{t}_i^a \quad T_2 = \frac{1}{4} \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} \hat{t}_{ij}^{ab} \quad T_3 = \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} a_{ijk}^{abc} \hat{t}_{ijk}^{abc}$$

$$\Psi_{CI\text{SD}} = (1 + T_1 + T_2)\Psi_0$$

$$\langle \Psi_0 | H - E | \Psi \rangle = 0$$

$$\langle \Psi_0 | \bar{H} | T_2 \Psi_0 \rangle = E_{\text{correlation}}$$

$$\langle \Psi_i^a | H - E | \Psi \rangle = 0$$



$$\langle \Psi_i^a | \bar{H} | (T_1 + T_2)\Psi_0 \rangle = a_i^a E_{\text{correlation}}$$

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | H - E | \Psi \rangle = 0$$

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H} | (1 + T_1 + T_2)\Psi_0 \rangle = a_{ij}^{ab} E_{\text{correlation}}$$

其中  $E = E_{HF} + E_{\text{correlation}}$       $\bar{H} = H - E_{HF}$

$$E_{\text{correlation}} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} (ij||ab) a_{ij}^{ab}$$



考虑相隔无穷远的分子X和Y，X上的双激发

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H} | (1 + T_1 + T_2) \Psi_0 \rangle \\ = a_{ij}^{ab}(X) [E_{\text{correlation}}(X) + E_{\text{correlation}}(Y)] \end{aligned}$$

QCISD方法：

$$\langle \Psi_0 | H | T_2 \Psi_0 \rangle = E_{\text{correlation}}$$

$$\langle \Psi_i^a | \bar{H} | (T_1 + T_2 + T_1 T_2) \Psi_0 \rangle = a_i^a E_{\text{correlation}}$$

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H} | \left( 1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2} T_2^2 \right) \Psi_0 \rangle = a_{ij}^{ab} E_{\text{correlation}}$$

# 习题

1. 证明多电子波函数展开定理。
2. 以两个氢分子为例，证明Full CI具有大小一致性。
3.  $\text{BH}_2$ 的基态电子组态为  $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^1$ 。设有六个相关轨道。总共多少个单重激发态和双重激发态？若作完全的CI计算，共有多少个组态？若只考虑  $S = 1/2$  的自旋态，有多少个组态？

## § 2.3 耦合簇理论 (CC)

Coester和Kümmel于1950年代提出，用于核物理；Cížek和Paldus于1960年代用于处理原子、分子问题。

### 多电子波函数的耦合簇展开

在CI中，N-电子波函数被展开为：

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_i \sum_a C_i^a \Phi_i^a + \sum_{i<j} \sum_{a<b} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots$$

将精确波函数表示成HF波函数和关联波函数之和

$$\Psi = \Phi_0 + \eta$$
$$\eta = \sum_i^N U^{(i)} + \sum_{i<j}^N U^{(i,j)} + \sum_{i<j<k}^N U^{(i,j,k)} + \sum_{i<j<k<l}^N U^{(i,j,k,l)} + \dots$$

$$U^{(1,2)} = \hat{A}\{u_{12}(x_1x_2)\phi_3(x_3)\dots\}$$

# 耦合簇展开

由于多电子碰撞几率很低，对多电子激发，不相连簇的贡献比相连簇更大

为了区分相连和不相连簇的贡献，引入

单电子簇  $U^{(i)} = \hat{t}^{(i)}\Phi_0$

双电子簇  $U^{(i,j)} = \hat{t}^{(i,j)}\Phi_0 + \hat{t}^{(i)}\hat{t}^{(j)}\Phi_0$

三电子簇  $U^{(i,j,k)} = \hat{t}^{(i,j,k)}\Phi_0 + \hat{t}^{(i)}\hat{t}^{(j,k)}\Phi_0 + \hat{t}^{(j)}\hat{t}^{(k,i)}\Phi_0 + \hat{t}^{(k)}\hat{t}^{(i,j)}\Phi_0 + \hat{t}^{(i)}\hat{t}^{(j)}\hat{t}^{(k)}\Phi_0$

其中  $\sum_{(i)} \hat{t}^{(i)}\Phi_0 = \sum_i \sum_a t_i^a \Phi_i^a$

$$\sum_{i<j} \hat{t}^{(i,j)}\Phi_0 = \sum_{i<j} \sum_{a<b} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

$$\sum_{i<j<k} \hat{t}^{(i,j,k)}\Phi_0 = \sum_{i<j<k} \sum_{a<b<c} t_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc}$$

# 多电子波函数的指数拟设

定义相关簇算符： $\hat{T} \equiv \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N$

$$\hat{T}_1 = \sum_i \hat{t}^{(i)} \quad \hat{T}_2 = \sum_{i < j} \hat{t}^{(i,j)} \quad \hat{T}_3 = \sum_{i < j < k} \hat{t}^{(i,j,k)}$$

相关簇算符中待求的系数  $\{t_i^a, t_{ij}^{ab}, \dots\}$  在CC中称为簇振幅

对非相对论精确波函数采用如下指数拟设： $\Psi = e^{\hat{T}} \Phi_0$

其中  $\Phi_0$  为参考组态（一般为HF基组态）。

# 多电子波函数的指数拟设

讨论：1、对算符函数  $e^{\hat{T}}$  进行Taylor展开：

$$\text{则： } e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!}$$

$$\begin{aligned} e^{\hat{T}} &= 1 + (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots) + \frac{1}{2} (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots)^2 + \frac{1}{3!} (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots)^3 + \dots \\ &= 1 + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\right) + \left(\hat{T}_3 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{3!}\hat{T}_1^3\right) + \\ &\quad + \left(\hat{T}_4 + \hat{T}_1\hat{T}_3 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_2 + \frac{1}{4!}\hat{T}_1^4\right) + \dots \end{aligned}$$

**Intermediate  
Normalization**

易见 Full CC 等价于 Full CI： $\Psi = (1 + \hat{T})\Phi_0$

$$\Psi = e^{\hat{T}}\Phi_0 = |0\rangle + C_S|S\rangle + C_D|D\rangle + C_T|T\rangle + C_Q|Q\rangle + \dots$$

# 多电子波函数的指数拟设

## 2. $\hat{T}_2$ 算符的展开式

$$\hat{T}_2 \Phi_0 = \sum_{\substack{i < j, \\ a < b}} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

$$\hat{T}_2^2 \Phi_0 = \sum_{\substack{i < j, \\ a < b}} t_{ij}^{ab} \hat{T}_2 \Phi_{ij}^{ab} = \sum_{\substack{i < j, \\ a < b}} t_{ij}^{ab} \sum_{\substack{k < l, \\ c < d}} t_{kl}^{cd} \Phi_{ijkl}^{abcd} = \sum_{\substack{i < j, k < l, \\ a < b c < d}} t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} \Phi_{ijkl}^{abcd}$$

3、

CCD:  $\hat{T} = \hat{T}_2$

CCSD:  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$

CCSD(T):  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + (\hat{T}_3)$

(后项用多体微扰处理)

# 能量和簇振幅

薛定谔方程： $\hat{H}\Psi = E\Psi$

代入CC波函数： $\hat{H}e^{\hat{T}}\Phi_0 = Ee^{\hat{T}}\Phi_0$

易见： $e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}\Phi_0 = Ee^{-\hat{T}}e^{\hat{T}}\Phi_0 = E\Phi_0$

由轨道的正交性：

$$\langle \Phi_0 | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = E$$

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad \longrightarrow \quad \hat{T} = \hat{T} \{ t_i^a, t_{ij}^{ab}, \dots \}$$

由此得到一系列方程，联立求解方程组，可以得到簇振幅和能量。



# CCD方程

以CCD计算为例，引入近似  $\hat{T} = \hat{T}_2$ ，则

$$\Psi_{CCD} = e^{\hat{T}_2} \Phi_0 = \left( 1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \dots \right) \Phi_0$$

展开中包括HF基组态和全部双激发组态、部分四激发、六激发等组态。代入薛定谔方程，

$$\hat{H}\Psi_{CCD} = E_{CCD}\Psi_{CCD} \longrightarrow \hat{H}e^{\hat{T}_2}\Phi_0 = E_{CCD}e^{\hat{T}_2}\Phi_0$$

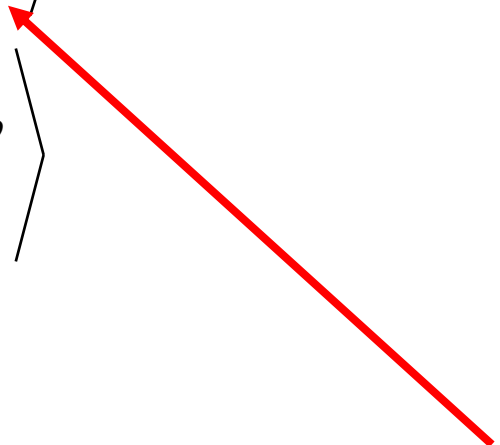
$$\text{可得: } \langle \Phi_0 | \hat{H}e^{\hat{T}_2} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | E_{CCD}e^{\hat{T}_2} | \Phi_0 \rangle$$

$$\text{上式右边: } E_{CCD} \langle \Phi_0 | (1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \dots) | \Phi_0 \rangle = E_{CCD}$$

(行列式波函数正交性)

# CCD方程

故：
$$E_{CCD} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | (1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \dots) \Phi_0 \rangle$$
$$= \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle + 0$$
$$= E_{HF} + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \sum_{b>a, j>i} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \rangle$$
$$= E_{HF} + \sum_{j>i, b>a} t_{ij}^{ab} \langle ij || ab \rangle$$



$$\hat{T}_2 \Phi_0 = \sum_{b>a, j>i} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

# CCD方程

$$\hat{H}e^{\hat{T}_2}\Phi_0 = E_{CCD}e^{\hat{T}_2}\Phi_0 \longrightarrow (\hat{H} - E_{CCD})e^{\hat{T}_2}\Phi_0 = 0$$

左乘，积分：

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | (\hat{H} - E_{CCD}) | e^{\hat{T}_2}\Phi_0 \rangle = \langle \Phi_{ij}^{ab} | (\hat{H} - E_{CCD}) | (1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2)\Phi_0 \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_{ij}^{ab} | (\hat{H} - E_{CCD}) | \hat{T}_2\Phi_0 \rangle + \frac{1}{2}\langle \Phi_{ij}^{ab} | (\hat{H} - E_{CCD}) | \hat{T}_2^2\Phi_0 \rangle = 0$$

即：

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_{\substack{k<l \\ c<d}} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} - E_{CCD} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle t_{kl}^{cd} +$$
$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{k<l \\ c<d}} \sum_{\substack{m<n \\ e<f}} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} - E_{CCD} | \Phi_{klmn}^{cdef} \rangle t_{kl}^{cd} t_{mn}^{ef} = 0$$

# CCD方程

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_{\substack{k < l \\ c < d}} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} - E_{CCD} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle t_{kl}^{cd} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k < l \\ c < d}} \sum_{\substack{m < n \\ e < f}} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} - E_{CCD} | \Phi_{klmn}^{cdef} \rangle t_{kl}^{cd} t_{mn}^{ef} = 0 \end{aligned}$$

最后一项，不为零积分具有形式： $\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{ijkl}^{abcd} \rangle$

上式可进一步写成数学上更明确的形式。

可得关于  $\{t_{kl}^{cd}\}$  的方程组。待求的  $t_{kl}^{cd}$  的个数与方程数一样。通过求解这组非线性方程，可得  $\{t_{kl}^{cd}\}$ ，进而求得  $E_{CCD}$  和  $\Psi_{CCD}$ 。

# CCD的特点

---

- 1、具有大小一致性。
- 2、不是变分计算，但精度足够高。
- 3、计算量较大。(振动频率要用数值法计算)

# 习题

1. 推导CI展开系数与耦合簇展开系数的关系。

2. 证明  $\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | (1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2) \Phi_0 \rangle$

3. 证明  $\langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle$

## § 2.4 多体微扰理论 (MBPT)

Rayleigh-Schrodinger 微扰理论 (复习)

微扰论: (1) 定态微扰论; (2) 含时微扰论

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

其中  $\hat{H}_0$  的解是已知的:

$$\hat{H}_0 \Psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \Psi_i^{(0)}$$

而  $\hat{H}'$  是微扰。

# 微扰理论

则：
$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + \dots$$

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

一级修正：
$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_i^{(0)} \rangle$$

$$\Psi_i^{(1)} = \sum_{n \neq i} \frac{|\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_i^{(0)} \rangle|}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \Psi_n^{(0)}$$

二级修正：

$$E_i^{(2)} = \sum_{n \neq i} \frac{|\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

三级以上的修正形式很复杂。



# 关联能的微扰展开

## 1、哈密顿算符

$$\hat{H}_{el} = \sum_n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_n^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{nA}} \right] + \sum_n \sum_{m>n} \frac{1}{r_{mn}}$$

其中  $-\frac{1}{2} \nabla_n^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{nA}}$  记为  $\hat{h}(n)$

$$\hat{H}_{el} = \sum_n \hat{h}(n) + \sum_n \sum_{m>n} \frac{1}{r_{mn}}$$

HF方程： $\hat{f}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1) \quad i = 1, 2, \dots$

Fock算子： $\hat{f}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \hat{V}^{HF}(1)$

# 关联能的微扰展开

其中电子的HF等效单电子势

$$\hat{V}^{HF}(1) = \sum_j [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)]$$

$$\hat{V}^{HF}(1)\psi_i(1) = \sum_j \left[ \int \frac{|\psi_j(2)|^2}{r_{12}} dq_2 \psi_i(1) - \int \frac{\psi_j^*(2)\psi_i(2)}{r_{12}} dq_2 \psi_j(1) \right]$$

定义HF哈密顿算子:

$$\hat{H}^{HF} = \sum_n \hat{f}(n) = \sum_n [\hat{h}(n) + \hat{V}^{HF}(n)]$$

注意:  $\hat{H}^{HF} \neq \hat{H}_{el}$        $\hat{H}_{el} = \sum_n \hat{h}(n) + \sum_n \sum_{m>n} \frac{1}{r_{mn}}$

# 关联能的微扰展开

$$\hat{H}^{HF} = \sum_n \hat{f}(n)$$

它的本征方程可以写成：

$$\hat{H}^{HF} |\Phi\rangle = E^{HF} |\Phi\rangle$$

其本征值和本征函数是：

$$\left\{ \begin{array}{l} |\Phi\rangle = |\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N\rangle \\ E^{HF} = \sum_i^N \varepsilon_i \end{array} \right.$$

$|\Phi\rangle$ ：是由HF orbitals 构成的一个单行列式波函数。

$E^{HF}$ ：是轨道能之和。

# 关联能的微扰展开

[证明]:  $|\Phi\rangle$  一共有  $N!$  项, 其中一项是:

$$(-1)^\alpha \psi_k(1)\psi_l(2)\cdots\psi_p(N-1)\psi_q(N)$$

系数  $(-1)^\alpha$  代表该项是由  $\psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_N(N)$  通过  $\alpha$  次电子-电子置换得到的。

$$\hat{H}^{HF} = \hat{f}(1) + \hat{f}(2) + \cdots + \hat{f}(N)$$

将它作用于该项, 其结果为:

$$\hat{H}^{HF} [(-1)^\alpha \psi_k(1)\cdots\psi_q(N)] = (\varepsilon_k + \varepsilon_l + \cdots + \varepsilon_p + \varepsilon_q) [(-1)^\alpha \psi_k(1)\cdots\psi_q(N)]$$

易见  $N!$  项展开中的每一项作用的结果都等于  $(\sum_i \varepsilon_i)$  乘以该项本身, 所以:

$$\hat{H}^{HF} |\Phi\rangle = (\sum_i \varepsilon_i) |\Phi\rangle$$

\*注意, 上述证明不限于基组态, 对激发组态也成立。

# 关联能的微扰展开

## 2. 关联能的微扰公式 (MP2)

Møller–Plesset 建议用HF波函数作为零级近似进行微扰处理。

$$\hat{H}_{el} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

$$\hat{H}_0 = \hat{H}^{HF} = \sum_n \hat{h}(n) + \sum_n \hat{V}^{HF}(n)$$

$$\hat{H}' = \sum_{n < m} \frac{1}{r_{mn}} - \sum_n \hat{V}^{HF}(n)$$

$$\hat{H}_{el} = \sum_n \hat{h}(n) + \sum_n \sum_{m > n} \frac{1}{r_{mn}}$$
$$\hat{H}^{HF} = \sum_n [\hat{h}(n) + \hat{V}^{HF}(n)]$$

基态的0级解，已经由前面两式给出：

$$\begin{cases} \Psi_0^{(0)} = \Phi_0 = |\psi_1 \cdots \psi_N \rangle \\ E_0^{(0)} = \sum_i^N \varepsilon_i \end{cases}$$

# 关联能的微扰展开

基态的一级修正：

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \quad \hat{H}' = \hat{H}_{el} - \hat{H}_0$$

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 + \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}_{el} | \Phi_0 \rangle$$

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_i \varepsilon_i - \sum_{i < j} [\langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle]$$

其中： $\langle \psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l \rangle \equiv \int dq_1 dq_2 \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(1) \psi_l(2) \equiv \langle ij | kl \rangle$

即：一级校正给出 HF 基态总电子能（能量期待值）。

于是电子关联能由高级修正给出：

$$E_0^{corr} = E_0^{(2)} + E_0^{(3)} + \dots$$

# 关联能的微扰展开

二级修正的一般公式：

$$E_0^{(2)} = \sum_{S \neq 0} \frac{|\langle \Psi_S^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_S^{(0)}}$$

上式求和遍及除基态以外的所有态。

因： $\Psi_0^{(0)} = \Phi_0$

$$\Psi_S^{(0)} = \Phi_S \quad S = \dots \text{ (第 } S \text{ 个激发组态)}$$

所以：
$$E_0^{(2)} = \sum_{S \neq 0} \frac{|\langle \Phi_S | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_S^{(0)}}$$

求和遍及除基组态以外的所有HF激发组态。

(注意：能量二级修正为负值，体现了关联能被扣除)

# 关联能的微扰展开

单激发组态对相关能的贡献为：

$$\begin{aligned}\langle \Phi_i^a | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle &= \langle \Phi_i^a | \hat{H}_{el} - \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_i^a | \hat{H}_{el} | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_i^a | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle \\ &= 0 - \langle \Phi_i^a | \sum_i^N (\varepsilon_i) | \Phi_0 \rangle = 0\end{aligned}$$

上式推导中利用了  $\Phi_0$  是HF哈密顿的本征函数、行列式波函数的正交归一性，以及Brillouin定理。

此外：
$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = 0$$

$$(i, j, k; a, b, c, \dots)$$

同样，四，五，....激发组态的贡献为0。

因此只有双激发组态对基态能量的二级微扰校正有贡献。



# 关联能的微扰展开

下面处理双激发组态对相关能的贡献：

$$\begin{aligned} \text{由} \quad \hat{H}_0 \Phi_{ij}^{ab} &= \hat{H}^{HF} \Phi_{ij}^{ab} = [E_0^{(0)} - (\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b)] \Phi_{ij}^{ab} \\ &= E_S^{(0)} \Phi_{ij}^{ab} \end{aligned}$$

$$\hat{H}' = \sum_{n < m} \frac{1}{r_{mn}} - \sum_n \hat{V}^{HF}(n)$$

$$\text{得:} \quad E_0^{(2)} = \sum_{a < b}^{2m} \sum_{i < j}^N \frac{\left| \langle \Phi_{ij}^{ab} \left| \sum_{n < m} \frac{1}{r_{nm}} \right| \Phi_0 \rangle \right|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

$$\text{即:} \quad E_0^{(2)} = \sum_{a < b}^N \sum_{i < j}^N \frac{\left| \langle ab | ij \rangle - \langle ab | ji \rangle \right|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

# 关联能的微扰展开

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b}^{vac.} \sum_{i < j}^N \frac{|\langle ab | ij \rangle - \langle ab | ji \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}$$

由于a=b及i=j的求和项为0，上式可等价地表为对称的形式：

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{a,b}^{vac.} \sum_{i,j}^N \frac{|\langle ab | ij \rangle - \langle ab | ji \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}$$

11	12	13	.....	1N
21	22	23	.....	2N
.				
.				
.				N-1N
N1	N2	N3	.....	NN

利用：  $|A - B|^2 = |A|^2 + |B|^2 - A^* B - B^* A$

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{i,j}^N \frac{\langle ab | ij \rangle \langle ij | ab \rangle}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} - \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{i,j}^N \frac{\langle ab | ij \rangle \langle ij | ba \rangle}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}$$

$$A^* B = \langle ij | ab \rangle \langle ab | ji \rangle = \langle ab | ji \rangle \langle ij | ab \rangle = \langle ab | ji \rangle \langle ji | ba \rangle$$

## 关联能的微扰展开

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{i,j}^N \frac{\langle ab | ij \rangle \langle ij | ab \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} - \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{i,j}^N \frac{\langle ab | ij \rangle \langle ij | ba \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

式中： $\langle ab | ij \rangle \equiv \int dq_1 dq_2 \psi_a^*(1) \psi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2)$

闭壳层 (RHF), 上式可改为对空间轨道积分并求和:

$$E_0^{(2)} = 2 \sum_{a,b} \sum_{i,j}^{N/2} \frac{\langle ab | ij \rangle \langle ij | ab \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} - \sum_{a,b} \sum_{i,j}^{N/2} \frac{\langle ab | ij \rangle \langle ij | ba \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

式中： $\langle ab | ij \rangle \equiv \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2)$

能量的三级、四级修正公式也可得到 (略)。

# 计算步骤

1、首先做HF-SCF 计算  $\rightarrow \{\varepsilon_i, \varphi_i \mid i=1,2, \dots\} \rightarrow$  分子积分

2、带入微扰公式计算能量二级修正。

$$E_0^{(2)} = 2 \sum_{a,b} \sum_{i,j}^{N/2} \frac{\langle ab \mid ij \rangle \langle ij \mid ab \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} - \sum_{a,b} \sum_{i,j}^{N/2} \frac{\langle ab \mid ij \rangle \langle ij \mid ba \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

注：MPn计算常采用冻芯近似“frozen core”（内层轨道不激发）

# MPn的特点

## 1、优点

- (1) 计算量相对较小。同等精度，比CI (CISD)快得多。
- (2) 可用解析法计算能量梯度和振动频率。
- (3) 分子静态性质结果比较好(例如构型，频率)。
- (4) 具有大小一致性。

## 2、缺点

- (1) 不是变分方法，基态能量有可能比真实的还低。
- (2) 远离平衡构型时的结果不够好。
- (3) 一般不单独用于算电子激发态。  
激发态的零级波函数(HF激发组态)不够好

# 习题

1. 在推导MP2公式的过程中，采用了下面的式子，试证明之：

$$\left| \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \right| = \left| \langle ab | ij \rangle - \langle ab | ji \rangle \right|$$

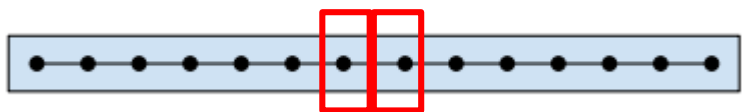
2. 证明闭壳层体系能量MP2微扰表达式为

$$E_0^{(2)} = 2 \sum_{a,b} \sum_{i,j}^{N/2} \frac{\langle ab | ij \rangle \langle ij | ab \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} - \sum_{a,b} \sum_{i,j}^{N/2} \frac{\langle ab | ij \rangle \langle ij | ba \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

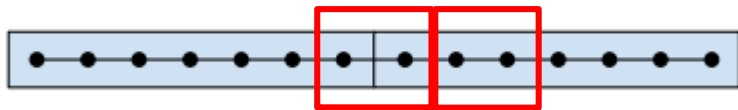
# 重整化

- 量子电动力学的发散困难
- 临界点附近普适行为研究时的标度变换
- Numerical Renormalization Group

$$H = \sum_{i=1}^{L-1} S_i S_{i+1} \quad |\psi\rangle = \sum_{i,j} \Psi_{ij} |i\rangle_A |j\rangle_B$$



Block A    Block B



Block A    Block B

↑	↑	↓	↓	↓	↑	↑	↑
↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↑
↓	↓	↓	↓	↓	↑	↑	↑
↑	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↑
↑	↑	↑	↓	↑	↓	↑	↑
↑	↑	↑	↑	↓	↑	↑	↑
↑	↑	↓	↑	↑	↑	↑	↑
↑	↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑

# 密度矩阵重整化群

- 已知A、B块对应的D维希尔伯特空间

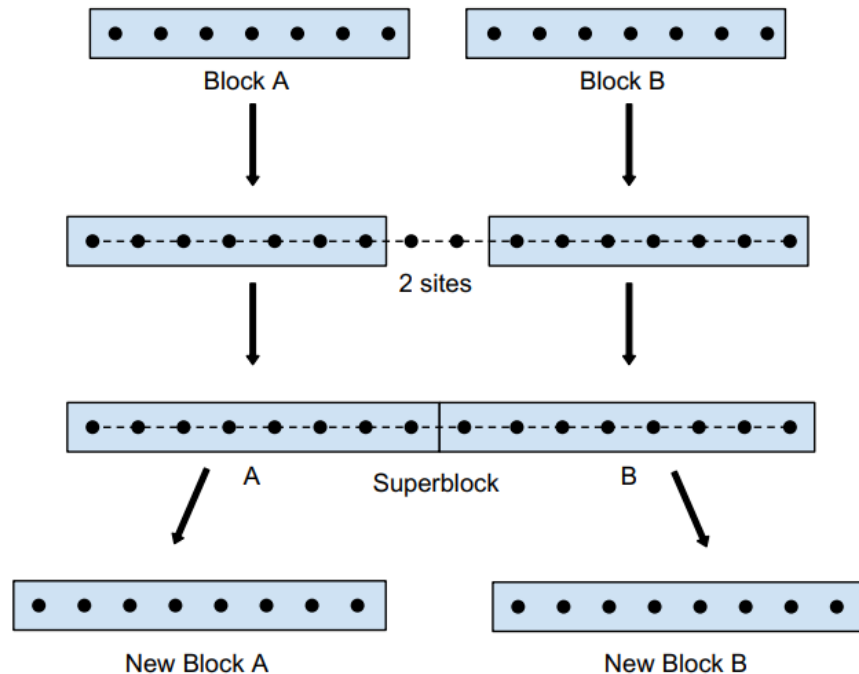
$$|\psi\rangle = \sum_{a_A \sigma_A \sigma_B a_B} \psi_{a_A \sigma_A \sigma_B a_B} |a\rangle_A |\sigma\rangle_A |\sigma\rangle_B |a\rangle_B$$

$$\equiv \sum_{i_A j_B} \psi_{i_A j_B} |i\rangle_A |j\rangle_B$$

- 对角化约化密度矩阵

$$E = \langle \psi_0 | \hat{H}_{A..B} | \psi_0 \rangle$$

$$\hat{\rho}_{A..} \equiv Tr_{..B} |\psi_0\rangle \langle \psi_0|$$





# 奇异值分解与Schmidt分解

## ➤ Singular Value Decomposition (SVD)

$$M = USV^\dagger$$

$$M' = US'V^\dagger \quad \text{where } S' = \text{diag}(s_1, s_2, \dots, s_{r'}, 0, \dots)$$



## ➤ Schmidt Decomposition

$$|\psi\rangle = \sum_{i,j} \Psi_{ij} |i\rangle_A |j\rangle_B$$

$$|\psi\rangle = \sum_{ij} \sum_{a=1}^{\min(N_A, N_B)} U_{ia} S_{aa} V_{ja}^* |i\rangle_A |j\rangle_B$$

$$= \sum_{a=1}^{\min(N_A, N_B)} \left( \sum_i U_{ia} |i\rangle \right) s_a \left( \sum_j V_{ja}^* |j\rangle \right)$$

$$= \sum_{a=1}^{\min(N_A, N_B)} s_a |a\rangle_A |a\rangle_B$$



$$|\psi\rangle = \sum_{a=1}^r s_a |a\rangle_A |a\rangle_B$$

$$\hat{\rho}_A = \sum_{a=1}^r s_a^2 |a\rangle_{AA} \langle a|$$

Minimize the 2-norm

$$\| |\psi\rangle - |\tilde{\psi}\rangle \|_2^2 \equiv \| |\psi'\rangle \|_2^2 = \sum_{ij} |\Psi'_{ij}|^2$$

# 矩阵乘积态与张量网络

## ➤ Single-site decimation



$$|a_l\rangle_A = \sum_{a_{l-1}\sigma_l} A \langle a_{l-1}\sigma_l | a_l \rangle_A |a_{l-1}\rangle_A |\sigma_l\rangle$$

$$|a_l\rangle_A = \sum_{a_{l-1}\sigma_l} A_{a_{l-1},a_l}^{\sigma_l} |a_{l-1}\rangle_A |\sigma_l\rangle$$

$$|a_l\rangle_A = \sum_{a_{l-1}} \sum_{\sigma_l} A_{a_{l-1},a_l}^{\sigma_l} |a_{l-1}\rangle_A |\sigma_l\rangle = \sum_{a_{l-1},a_{l-2}} \sum_{a_{l-1},\sigma_l} A_{a_{l-2},a_{l-1}}^{\sigma_{l-1}} A_{a_{l-1},a_l}^{\sigma_l} |a_{l-2}\rangle_A |\sigma_{l-1}\rangle |\sigma_l\rangle = \dots$$

$$= \sum_{a_1, a_2, \dots, a_{l-1}} \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_l} A_{1,a_1}^{\sigma_1} A_{a_1,a_2}^{\sigma_2} \dots A_{a_{l-1},a_l}^{\sigma_l} |\sigma_1\rangle |\sigma_2\rangle, \dots, |\sigma_l\rangle$$

$$= \sum_{\sigma_i \in A} (A^{\sigma_1} A^{\sigma_2} \dots A^{\sigma_l})_{1,a_l} |\sigma_1\rangle |\sigma_2\rangle, \dots, |\sigma_l\rangle$$

a recursion from

# 矩阵乘积态与张量网络

## ➤ Matrix product states (MPS)

$$|\psi\rangle = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_L} c_{\sigma_1, \dots, \sigma_L} |\sigma_1, \dots, \sigma_L\rangle$$

$$c_{\sigma_1, \dots, \sigma_L} = \Psi_{\sigma_1, (\sigma_2, \dots, \sigma_L)} = \sum_{a_1}^{r_1} U_{\sigma_1, a_1} S_{a_1, a_1} (V^\dagger)_{a_1, (\sigma_2, \dots, \sigma_L)} \equiv \sum_{a_1}^{r_1} U_{\sigma_1, a_1} c_{a_1 \sigma_2, \dots, \sigma_L}$$

$$= \sum_{a_1}^{r_1} A_{a_1}^{\sigma_1} \Psi_{(a_1 \sigma_2), (\sigma_3, \dots, \sigma_L)}$$

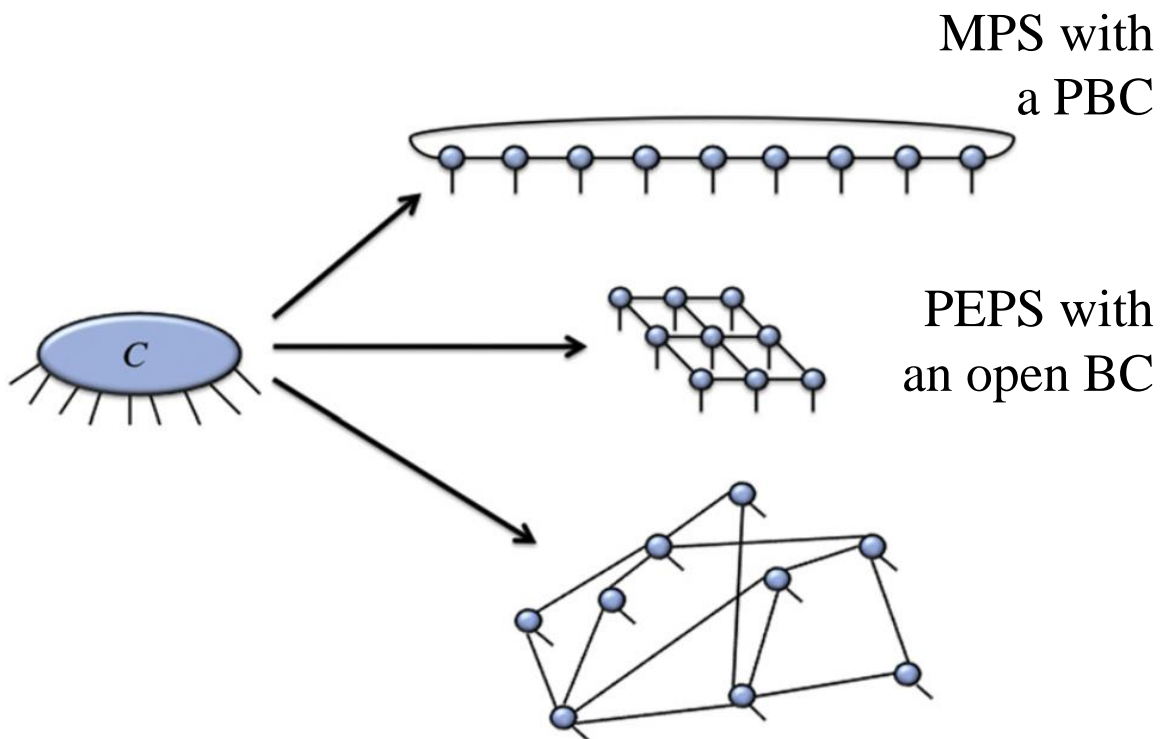
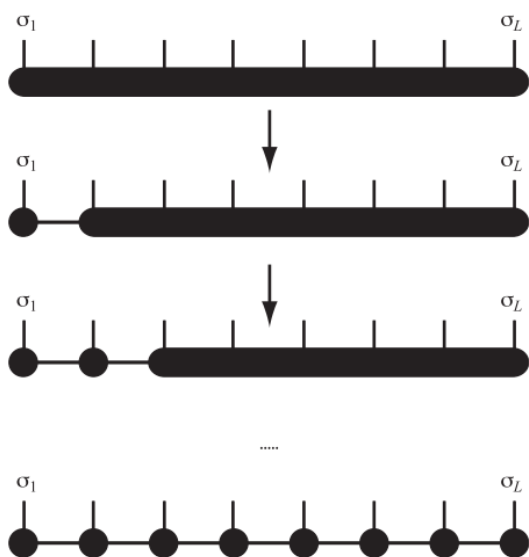
$$= \sum_{a_1}^{r_1} \sum_{a_2}^{r_2} A_{a_1}^{\sigma_1} U_{(a_1 \sigma_2), a_2} S_{a_2, a_2} (V^\dagger)_{a_2, (\sigma_3, \dots, \sigma_L)} = \sum_{a_1}^{r_1} \sum_{a_2}^{r_2} A_{a_1}^{\sigma_1} A_{a_1, a_2}^{\sigma_2} \Psi_{(a_2 \sigma_3), (\sigma_4, \dots, \sigma_L)}$$

$$= \sum_{a_1, \dots, a_{L-1}} A_{a_1}^{\sigma_1} A_{a_1, a_2}^{\sigma_2} \cdots A_{a_{L-2}, a_{L-1}}^{\sigma_{L-1}} A_{a_{L-1}}^{\sigma_L}$$

$$|\psi\rangle = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_L} A^{\sigma_1} A^{\sigma_2} \cdots A^{\sigma_{L-1}} A^{\sigma_L} |\sigma_1, \dots, \sigma_L\rangle$$

# 矩阵乘积态与张量网络

- MPS, Projected Entangled Pair States (PEPS), and Tensor network



# 习题

---

1. 从Schmidt分解出发, 推导A块的约化密度矩阵。

# 本章复习思考题

什么是电子相关能？处理电子相关能的计算方法有哪些？

组态相互作用的基本思想、方程式、矩阵元的定义；

布里渊定理、CI矩阵的结构；部分组态CI，CI计算实例

什么是非完全组态CI的大小一致性问题？

多体微扰理论的基本思想，未受扰哈密顿与微扰哈密顿的选取；

多体微扰理论中相关能是如何给出的？二级微扰的计算公式

。

耦合簇理论大意。