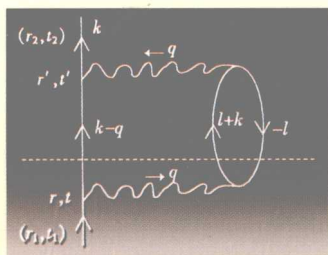


W
DONGBEI SHIFAN DAXUE WENKU
东北师范大学文库

本书系东北师范大学图书出版基金项目

量子化学中的 场论方法

An Introduction to Field Theoretical
Methods in Quantum
Chemistry



◎ 赵成大



东北师范大学出版社
NORTHEAST NORMAL UNIVERSITY PRESS

量子化学中的 场论方法

赵成大

东北师范大学出版社
长 春

.....
图书在版编目 (CIP) 数据

量子化学中的场论方法/赵成大编著. —长春: 东北
师范大学出版社, 2007. 6

ISBN 978 - 7 - 5602 - 5072 - 4

I. 量... II. 赵... III. 量子化学—场论 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 081767 号
.....

责任编辑: 孙维石 封面设计: 李冰彬
责任校对: 曲 颖 责任印制: 张允豪

东北师范大学出版社出版发行
长春市人民大街 5268 号 (130024)

销售热线: 0431—5687213

传真: 0431—5691969

网址: <http://www.nenup.com>

电子函件: sdcbs@mail.jl.cn

东北师范大学出版社激光照排中心制版

吉林省吉新月历制版印刷有限公司印装

长吉公路南线 1 公里处 (130031)

2007 年 10 月第 1 版 2007 年 10 月第 1 次印刷

幅面尺寸: 148mm×210mm 印张: 9.75 字数: 268 千

印数: 0 001—1 000 册

定价: 19.50 元

本书系东北师范大学
图书出版基金项目

序 言

本书是为量子化学专业研究生,年青的理论化学、化学物理学工作者们提供的一部学习量子场论方法在化学多体问题中应用的初级读物。

我初次接触量子场论是在上世纪 60 年代的吉林大学物质结构学术研讨班上,当时唐敖庆老师邀请周孝谦与吴式枢两位教授为该班讲授多体理论与量子场论方法的专题。听时对所谈的内容细节虽然不甚懂,但是其对于物理以及化学科学的重要性给我留下颇深的印象。在研讨班的三年时间里,唐敖庆老师曾多次指出量子化学的发展应当注意吸取固体物理中多体理论(包括量子场论)方法的运用,这些教诲加强了我对这些方面的关注。

1982 年秋,在日本京都大学福井研究室内的书架上看到一本名为 *Propagators in Quantum Chemistry* (1973 年美国 Academic Press 出版) 的书,它是该书作者 JAN LINDERBERG 与 YNGVE ÖHRN 送给福井谦一先生的。在这本书的叙文与公式的行间和页边空白处画有多处红线与注释,还有一些“?”、“!”等标记,这表明福井先生曾经细心地阅读过该书。由于这是我看到的第一部论述场论方法在化学领域中应用的专著,对我有着极大的吸引力,以致我暂时放下手中的研究工作埋头阅读起来。那时我已 55 岁,是个半老头子了。立意学习量子场论攻克场论方法在化学中应用这一新的领域是很不容易的。在福井先生的引导与鼓励下,我决定调整在京都大学的科研步骤,每周挤出 1/3 时间投入场论方法的学习与思考,为了补上量子场论基础知识,系统地阅读了高桥康著《物性研究者のための場の量子論》第 I、第 II 卷(1974 年培风馆出版)和 Linder-

berg öhrn 书中引用的一些原始文献。就这样既从事着化学反应理论的量化研究与计算工作又在做着量子场论课的小学生,紧迫与忙乱是可想而知的。时光荏苒,在京都大学福井研究室的岁月就这样匆匆地度过了。回国后,教学、科研、行政与社会工作十分繁重而杂乱,但是我仍然坚持每周用不少于一天的时间继续场论方法的研修。为了使间隔不影响学习效果,我采取了阅读书刊时边读、边做笔记、边归纳整理,尽量做到学一些就弄懂的办法。有时遇到理论基础不足需要花些时间补足时,就又去补学,做专题札记等,补够基础后又续步前进。就这样地,好像一个醉汉蹒跚地行走一条曲折不平的登山路上。回顾这 20 多年漫长的求知之旅,阅读了十几本专著与十数篇原始论文,写下了 90 多万字的读书笔记、专题札记与心得体会,其中一些已载入拙著《化学反应量子理论》与《固体量子化学》二书之中。我的自学之路虽然是漫长、曲折而又艰辛的,但是苦中之甘与获得新知后的欣慰是己乐在其中矣。

像一个登山者那样,当登到峰顶时再回头来看,定能发现一些无须花费的劳力与时间,可能已有一(或数)条捷径留在脚下。这对于攀登者本人来说已成为过去,但是它对于后来人该是多么可贵的经验吧?!

当然,现代理论化学的许多高峰还在前面,在等待去发现与攀越呢,希望大家永不驻步,继续探索。先哲孔子说得好:“学而不思则罔,思而不学则殆。”为我们指出在攀登科技高峰中应有的精神,就是说:学习要问,要思考,要弄清为什么,方能理解与掌握,真正有了“学问”。但是切不可满足于此,要扩展深入再学新知,否则会停滞而学问枯竭。

半个世纪前,在我们的资料室里要看到国外最新科技刊物要晚半年到一年时间,国际学术会议很少能够参加,在那样科技信息闭塞的情况下,做一点科研工作真如盲人摸象。今天情况大不相同了,信息技术与传媒手段高度发展,快速地了解全球科技动向并不难,但是信息的获得并不等于对它的认知与理解,更不等于对它的掌握,至于突破与创新更是谈何容易了。在我们科教兴国的伟大时代里,希望有更多的青年理论化学工作者们,要继承,更要有所创新,攀登与占领科学技术高峰,为祖国作出应有的贡献。但须知道,希望创造出新的成果,必需先弄清与掌握现有的科技成果,具备必要的基础方能成长为有创造能力的人才。继往开来、推陈

出新就是这个道理吧。

为了帮助读过本书的读者开阔眼界,在书后附有两则附录,列举几项在凝聚态物理化学与介观物系中的基本概念与场论方法运用的例子,希望能引起泛分子化学时代中的青年理论化学工作者们关注凝聚态与介观物系的发展并参与其中。

我在耄耋之年,在望山兴叹、力不从心之余,愿将多年积累的一些体验写成这本小书,以供初学者入门之参考,为后继的登山者们提供铺垫,倘能起到些许作用则吾愿足矣。

在成书的过程中得到王荣顺教授、苏忠民教授、傅强教授的热诚支持,仇永清副教授与秦春生博士、赵亮博士等的协助,在此深表谢意。

赵成大

2005 年秋于长春

目 录

第一章 多体问题.....	1
§ 1 - 1 问题的性质	1
§ 1 - 2 全同粒子系	2
§ 1 - 3 多电子波函数	5
1. 多粒子系 Hamilton(汉密尔顿)量及 Schrödinger 方程式	5
2. Pauli 不相容原理与多电子波函数	7
3. 电子基态与激发态波函数	10
4. 精确波函数与组态作用	12
§ 1 - 4 多电子系矩阵元的计算	14
1. 矩阵元 $\langle K \hat{O} L \rangle$ 的计算	14
2. 矩阵元计算的一般规则	17
3. 矩阵元规则的导出	21
4. 自旋轨道向空间轨道的变换	26
5. 自旋适合的组态(Spin - adapted Configurations)	32
§ 1 - 5 Hartree - Fock 近似	40
1. 泛函变分	40
2. 单行列式函数能量的极小化	42
3. 正则 Hartree - Fock 方程式 (The canonicad Hartree - Fock eq.)	44
4. Hartree - Fock 方程及其解的意义	47
§ 1 - 6 Roothaan 方程式	52
1. 闭壳层 Hartree - Fock: 限制的自旋轨道	52
2. 基函数的引入与 Roothaan 方程式	55

3. Roothaan 方程式的 SCF 法求解	58
4. 期望值与布居分析	62
§ 1 - 7 非限制开壳层 Hartree - Fock 方程	65
1. 开壳层 Hartree - Fock 与非限制自旋轨道	65
2. 基函数的导入与 Pople - Nesbet 方程式	67
3. 非限制的 SCF 方程式的解	70
第二章 二次量子化方法——基本概念与原理	73
§ 2 - 1 二次量子化的重要性	73
§ 2 - 2 产生算符与湮灭算符	76
1. 真空态	76
2. 产生算符	76
3. 粒子数表象	78
4. 湮灭算符	80
5. 产生算符与湮灭算符间的交换关系	81
6. 单粒子态的正交性规则——共轭关系	83
7. 产生算符与湮灭算符性质的总括	84
§ 2 - 3 粒子数算符	85
§ 2 - 4 量子力学算符的二次量子化表示	88
1. 概 述	88
2. 单电子算符	89
3. 双电子算符	93
4. Born - Oppenheimer 近似 Hamilton 量的 二次量子化形式	96
5. 二次量子化算符的 Hermite 性质	97
第三章 二次量子化方法的应用 (I)	99
§ 3 - 1 矩阵元的求值	99
1. 基本矩阵元	99
2. Fermi 真空概念	103

§ 3 - 2 若干二次量子化例子	107
1. 概 述	107
2. 二行列式的重迭	108
3. Hückel 能量公式	109
4. 两个电子的相互作用	111
§ 3 - 3 密度矩阵	113
1. 一阶密度矩阵	113
2. 二阶密度矩阵	116
3. Hartree - Fock 能量公式	118
§ 3 - 4 与“左矢”(Bra)和“右矢”(Ket)间的关系	119
§ 3 - 5 使用空间轨道	125
§ 3 - 6 一些模型 Hamilton 量的二次量子化表示形式	131
1. π - 电子 Hamilton 量	131
2. 粒子—空穴对称性	138
§ 3 - 7 全价电子体系	145
1. 全价电子 Hamilton 量	145
2. Hartree - Fock Hamilton 量	147
3. Brillouin 定理	149
第四章 二次量子化方法的应用(II)	155
§ 4 - 1 多体微扰理论	155
§ 4 - 2 非正交轨道的二次量子化	165
1. 反交换规则	165
2. 非正交归一表象中的 Hamilton 量	169
3. 扩展的 Hückel 理论	172
§ 4 - 3 二次量子化与 Hellmann - Feynman 定理	174
1. 概 述	174
2. 正交基集的能量变分	176
3. 能量变分——非正交基集	177
4. SCF 梯度公式	178

§ 4 - 4	分子间相互作用	179
1.	相互作用算符	180
2.	对称性适合的微扰理论	187
§ 4 - 5	准粒子变换	190
1.	单粒子变换	190
2.	双粒子变换	195
3.	定域化学键理论	197
§ 4 - 6	几个有关课题	204
1.	自旋算符与自旋 Hamilton 量	204
2.	酉群方法(Unitary Group Approach)	211
第五章	Green 函数法基础	216
§ 5 - 1	绪 言	216
§ 5 - 2	Green 函数举例	217
1.	微分方程式及其 G. F.	217
2.	动力学方程式及其 G. F.	218
3.	本征值方程式及其 G. F.	221
§ 5 - 3	单粒子系 Green 函数	224
§ 5 - 4	单粒子多体 Green 函数	228
1.	概 述	228
2.	自能(Self - Energy)	230
3.	Dyson 方程式的解	232
4.	对 H_2 与 HeH^+ 的应用	232
§ 5 - 5	Green 函数法与微扰理论	236
1.	概 述	236
2.	单激发态 $ ^{N-1}\Psi_{ca}^r\rangle$	239
3.	双激发态 $ ^{N-1}\Psi_{ab}^{rs}\rangle$	240
4.	双激发态 $ ^{N-1}\Psi_{ab}^{r\sigma}\rangle$	240
第六章	Green 函数法与量子化学	243
§ 6 - 1	引 言	243

§ 6 - 2	Hückel 模型中的 Green 函数	247
1.	AB 型双原子分子	248
2.	链状 n 原子分子	249
3.	环状 n 原子分子	251
§ 6 - 3	G. F. 的三角函数表示式	252
1.	链状分子的 G. F.	252
2.	环状分子的 G. F.	254
3.	电荷密度、键级与总能	255
§ 6 - 4	化学稳定性	257
1.	微扰与化学稳定性	257
2.	10 碳环分子	258
3.	14 碳环分子	259
§ 6 - 5	芳香性	260
1.	$M=4m$ 的情形	261
2.	$M=4m+2$ 的情形	261
3.	$M=4m+1$ 的情形	261
4.	$M=4m+3$ 的情形	261
§ 6 - 6	化学反应活性	262
1.	环合与开环反应	262
2.	环加成反应	263
第七章	再谈 Green 函数	265
§ 7 - 1	尾 声	265
§ 7 - 2	Green 函数与 Feynman 图	272
1.	分子轨道法与 Feynman 图	274
2.	Green 函数法与 Feynman 图	276
§ 7 - 3	Green 函数与路径积分	278
附 录	285
A.	波场的量子化	285
B.	固体能带论中的 Green 函数法	291
主要参考书目	295

第一章 多体问题

§ 1 - 1 问题的性质

微观物质世界形态纷繁变化万千,不论是属于哪个范畴——物理学的、化学的或是生物学的,其存在的规律性均源于其构成组分间的相互作用。

据说 500 年前 Newton(牛顿)定律的发现与对类如树上苹果与地球间引力作用的观测有关,天体运行的 Kapler(开普勒)定律则是太阳系内行星间相互作用规律性的体现……当科学与技术的发展使人们对自然规律的探索已由宏观迈入微观领域时,由于洞察到原子核与核外电子间的相互作用的特征,从而创建了原子结构的量子理论与量子力学。20 世纪 50 年代,又是根据对蛋白质与 DNA 分子等精确的晶体结构实验数据与对生命分子内基团间复杂的相互作用的分析发现了蛋白质与 DNA 分子的三维螺旋结构,促使生命科学进入分子生物学时代。

在力学里通常称三体以上的体系为“多体”,有关多体规律性的探讨可统称“多体问题”。在化学中处理的对象常常是含很多的核与电子构成的分子或分子集体,这是典型的多体问题,对其一般规律性的探讨已是理论化学的核心内容了。

从大如天体小到原子统统划入多体问题,这并不仅仅是由于研究对

象的个数多少,还在于对它们之间采用的处理方法与近似手段甚至所得结果的规律性都存在许多类似的可以相互借鉴之处。譬如,在量子力学、量子化学中常常采用的近似处理方案——微扰理论,就是很早用于天体力学的多体运动方程计算中的一种有效方法。

就对自然界规律的普遍性而言,多体问题研究探讨的乃是一个关于力学、物理学、化学与生命科学具有跨学科共性的重要课题之一。在这个意义上,可以说整部的自然科学发展史就是多学科间相互借鉴相互渗透,从而相互促进的过程史。

§ 1 - 2 全同粒子系

为在电子、分子水平上来考察物理的、化学的与生命现象相关的过程,弄清全同粒子体系的性质是重要的。所谓“全同粒子系”,乃是由大量的不可识别的同样粒子组成的系统。按经典物理学,由同种元素构成的粒子尽管它们各个的质量 $m_i (i = 1, 2, \dots, n)$ 相等,形状相同,但因其空间分布(坐标 \vec{r}_i) 或速度分布(\vec{v}_i) 的不同是可以将它们区别开的。但是,当粒子的尺寸与质量处于原子单位的量级(长度在 10^{-10} m, 质量在 10^{-31} kg) 时,由于粒子的波动性显著使其动量与坐标不能同时确定,于是称质量、电荷与自旋等一切固有属性都相同的粒子为“全同粒子”,它们的总体为“全同粒子系”。

全同粒子系不仅仅比单粒子系复杂而且具有显著的特征:

设有全同粒子系的波函数 $\Psi(q_1, q_2 \dots q_i \dots q_j \dots; t)$ 是含时 Schrödinger (薛定谔) 方程式的一个解。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\dots q_i \dots q_j \dots, t) = \hat{H} \Psi(\dots q_i \dots q_j \dots, t) \quad (1 - 1)$$

式中 $q(q_1, q_2 \dots q_i \dots q_j \dots)$ 为广义坐标。

今以粒子坐标交换算符 \hat{P}_{ij} 作用上式两边,有

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{P}_{ij} \Psi(\dots q_i \dots q_j \dots, t) = \hat{P}_{ij} \hat{H} \psi(\dots q_i \dots q_j \dots, t)$$

由于算符 \hat{P}_{ij} 与 \hat{H} 是可以对易的, 即 $[\hat{P}_{ij}, \hat{H}] = 0$, 得到:

$$[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{P}_{ij} \Psi(\dots q_i \dots q_j \dots, t) = \hat{H} \hat{P}_{ij} \Psi(\dots q_i \dots q_j \dots, t)]$$

这表明 $\hat{P}_{ij} \Psi(\dots q_i \dots q_j \dots, t)$ 满足 Schrödinger 方程, 也是一个它的解。

因为全同粒子是不能区分的, 交换任意两个粒子的坐标不能引起体系状态的改变, 即

$$\hat{P}_{ij} \Psi(\dots q_i \dots q_j \dots, t) = \lambda \Psi(\dots q_i \dots q_j \dots, t) \quad (1-2)$$

为此, 以 \hat{P}_{ij} 作用上式两边, 得

$$\hat{P}_{ij}^2 \Psi(\dots q_i \dots q_j \dots, t) = \lambda^2 \Psi(\dots q_i \dots q_j \dots, t)$$

上式左边 \hat{P}_{ij}^2 作用等于复原, 所以有

$$\Psi(\dots q_i \dots q_j \dots, t) = \lambda^2 \Psi(\dots q_i \dots q_j \dots, t)$$

可知: $\lambda^2 = 1, \lambda = \pm 1$ 。

易知交换算符 \hat{P}_{ij} 的本征值:

$$\lambda = \pm 1 \quad (1-3)$$

以上结果表明, 全同粒子系的状态波函数关于粒子坐标的交换呈现两种对称性:

$$\lambda = +1, \hat{P}_{ij} \Psi^s(\dots q_i \dots q_j \dots, t) = \Psi^s(\dots q_i \dots q_j \dots, t) \quad (1-4)$$

ψ^s 是交换对称的态;

$$\lambda = -1, \hat{P}_{ij} \Psi^A(\dots q_i \dots q_j \dots, t) = -\Psi^A(\dots q_i \dots q_j \dots, t) \quad (1-5)$$

ψ^A 是交换反对称的态。

显然, 全同粒子系的态是任意两个粒子的交换算符的共同本征态。这种对称性是在以单粒子态 $\{|\varphi\rangle\}$ 为坐标的抽象空间中的对称性, 全同粒子系的这种交换对称性称为“粒子全同性”。因此对于全同粒子系我们不能指认某个粒子处于哪一个态, 只能指出哪一个态可有几个粒子。这点由以下简单例子即可得知。

考虑由两个粒子构成的全同粒子系,若每一个粒子可能处在的单粒子态 $|\varphi_1\rangle$ 与 $|\varphi_2\rangle$ 。易知体系的完全对称态 $|\Psi^s\rangle$ 与反对称态 $|\Psi^A\rangle$ 分别是:

$$|\Psi^s\rangle = N_s [|\varphi_1(1)\varphi_2(2)\rangle + |\varphi_1(2)\varphi_2(1)\rangle]$$

$$|\Psi^A\rangle = N_A [|\varphi_1(1)\varphi_2(2)\rangle - |\varphi_1(2)\varphi_2(1)\rangle]$$

此处已假定单粒子态是归一化的, N_s 和 N_A 分别为整个态的归一化常数。

由上可看出,对完全对称态 $|\Psi^s\rangle$,两个单粒子态 $|\varphi_1\rangle$ 与 $|\varphi_2\rangle$ 可以是相同的,即在同一个单粒子态上可以容纳任意个粒子。而完全反对称态 $|\Psi^A\rangle$ 则不同,其中两个单粒子态 $|\varphi_1\rangle$ 和 $|\varphi_2\rangle$ 绝不可以相同,否则整个体系的态 $|\Psi^A\rangle = 0$ 将不存在了。所以对于完全反对称态 $|\Psi^A\rangle$,其中同一个单粒子态 $|\varphi_i\rangle$ 上最多只能容纳一个粒子。这就是 Pauli(泡利)不相容原理所要求的。上述讨论可推广于任意多个全同粒子体系。

全同粒子的不可区分性,使得它的统计分布不同于经典的 Maxwell - Boltzmann 分布。处于完全对称态上全同粒子系,其中任一个单粒子态上可以容纳任意个数的粒子,它的分布规律服从 Bose - Einstein 统计;而完全反对称态上的全同粒子系,一个单粒子态上最多只可容纳一个粒子,服从 Pauli 不相容原理。它们遵从 Fermi - Dirac 统计分布定律。实验表明,整数自旋的粒子,如 π 介子、光子、氦核、氦等,是交换对称的,交换算符的本征值总是 1,服从 Bose - Einstein 统计;而半奇数自旋的粒子,如电子、质子、中子、 μ 介子、中微子等是交换反对称的,其交换算符的本征值总是 -1,服从 Pauli 不相容原理和 Fermi - Dirac 统计。因而称服从 Bose - Einstein 统计的粒子为“Bose 子”,而把服从 Pauli 不相容原理和 Fermi - Dirac 统计的粒子统称为“Fermi 子”。

上述关于全同粒子系基本性质的论述,可以概称为“粒子全同性原理”。实际上它不过是关于全同粒子交换算符 \hat{P}_{ij} 的一条具体的实验规律,不能作为一条量子力学的基本原理,但确是量子统计力学的基础,它所包含的 Pauli 不相容原理在原子、分子结构理论中具有基础的重要性,故而可以基本原理看待之。

§ 1-3 多电子波函数

1. 多粒子系 Hamilton(汉密尔顿) 量及 Schrödinger 方程式

设有 N 个原子核(A,B,…)与 n 个电子($i = 1, 2, \dots$) 构成的多粒子体系,在直角坐标系中关系如下:

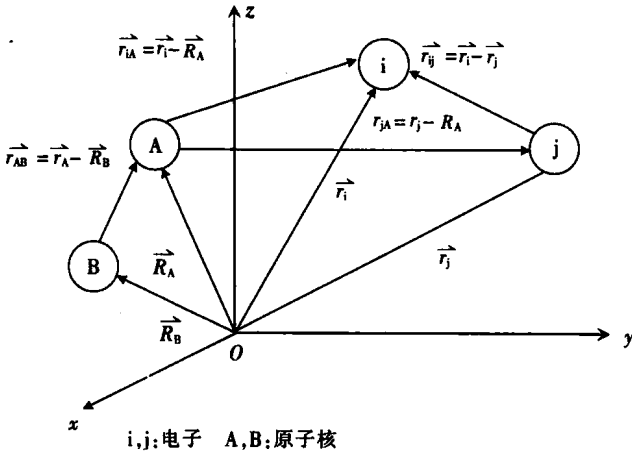


图 1-1 分子坐标系

上图所示的 N 个原子核、 n 个电子体系的 Hamilton 量 \hat{H} 如下:

$$\hat{H} = - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1-6)$$

∇_i^2 与 ∇_A^2 各为电子与原子核的 Laplace(拉普拉斯) 算符, Z_A 和 Z_B 等为原子核 A 和 B 的核电荷数。

式中第一、二项各为原子核与电子的动能,第三项是电子与原子核间