

六、量子化学基础理论研究现状及发展趋势

当前国际上关心的量子化学“基础理论”问题主要包括：对称性理论；多体理论；散射理论；路径积分与传播子理论等。

（一）对称性理论

对称性的研究是量子化学基础理论不可缺少的部分，而核心问题是群论在化学中的应用。

目前，人们对于时空对称性与守恒量之间的关系已有比较深刻的了解。例如，空间平移对称性对应着动量守恒；空间转动不变性对应着角动量守恒；空间反射对称性对应着宇称守恒；时间平移对称性对应着能量守恒。然而对于内部对称性与守恒量之间的关系则远未清楚。

（二）多体理论

多体理论是量子化学的核心问题。 n 个粒子构成的量子体系的性质，原则上由位形空间中的 n 体波函数 $(r_1, r_2, r_3 \dots r_n; t)$ 描述。然而直接求解 n 粒子体系的薛丁谔方程是不现实的，因此人们建立了各种近似方法。当前最重要的多体理论有：化学键理论；密度矩阵理论和密度泛函理论；二次量子化方法等。其中化学键理论的价键理论因其清晰的化学键图象，一开始就占据了化学键理论的主导地位，是定性讨论化学问题的强有力工具，最先被人们普遍接受。但由于定量计算上遇到困难，多年来停滞不前。近年来由于图论、群论方法的应用，又为价键理论带来生机，成为人们关心的焦点。

由于用以表征微观体系力学量的算符，通常只是单粒子或双粒子的全对称算符，所以无须去求算反映多粒子体系运动状态的 N 个电子总体波函数，而只需考虑其一阶或二阶约化密度矩阵，再用变分法求解诸力学量的平均值。变量数目相应地大大减少。这就是所谓的密度矩阵与密度泛函理论。实际上，是想不经过求解 N 个粒子的薛丁谔方程去得到多粒子体系波函数这一步骤，而直接去建立一阶、二阶密度矩阵所满足的微分方程。然而， N 表示问题中，边界条件难以确定，至今仍未突破。这就成为当前密度理论研究中的一个难点。

由于微观粒子具有波动性，同类粒子是不可区分的，使我们可以发展一套处理多粒子体系的有效方法——二次量子化方法。在相对论理论中，由于粒子可以产生和消灭，体系包含的粒子数是可变的，二次量子化方法过渡到量子场论，是描述量子体系的基本方法。在非相对论理论中，它也是处理多粒子问题的必要工具，大大简化了多粒子问题的讨论，使我们可以实际地研究多粒子体系的性质。

（三）散射理论

散射问题就是量子碰撞问题。如果粒子碰撞前后的内部状态不变则称为弹性散射，反之为非弹性散射。散射现象的研究可以分为两部分：一是运动学部分，即在相互作用前、后的粒子；二是动力学部分，即处于相互作用中

的粒子。散射理论是量子动力学的基本理论。实验上有兴趣的是从散射前 ($t = -$) 的定态 $|i\rangle$ 到散射后 ($t = +$) 的定态 $|f\rangle$ 的跃迁几率。所以, 散射问题用从 $t = -$ 到 $t = +$ 的时间演变算符 $S = U(+, -)$ 来描述, 构成了所谓的 S-矩阵理论。S-矩阵给出跃迁几率、衰变几率和散射截面, 甚至也能给出束缚态。S-矩阵理论是散射理论的核心。

(四) 路径积分与传播子理论

在量子力学的建立和发展的历史过程中, 薛丁谔从微观粒子的波粒二象性出发, 应用哈密而顿 (Hamilton) 的理论, 把 de Broglie 的自由粒子运动波动方程推广到有势场作用的情形。这种外推法建立的薛丁谔方程逻辑上不是内在统一的, 和经典物理的物理原理和物理量的关系也只是形式上的对应。为了改进量子力学的理论结构, 在 60 年代 Feynman 首先提出用路径积分来表述量子力学, 从而建立了传播子理论。和薛丁谔的波动力学相比, 该理论的逻辑结构更为严密, 同时能更明显地表示量子力学与经典力学的密切联系, 便于研究经典拉氏量的对称性对量子力学的影响。路径积分与传播子理论在量子力学中的应用, 很值得深入探讨。

纵观量子力学和化学相结合的历史过程, 不难看出: 只有将量子力学基本原理和化学经验密切结合, 既重视对化学常用概念及传统经验的继承, 又能不受其局限与束缚, 量子化学才得以普及和提高; 只有坚持以不断发展的化学实践为基础, 力图抽提出新概念、新思想、新方法, 而不是陷于复杂的计算与推导, 量子化学的理论研究才能不断开创新局面, 出现新的突破; 只有努力把量子化学的理论化学实际中一些重大应用课题相结合, 不尚空谈, 量子化学才能始终保持其活力, 并能展现出它的广阔发展前景。自 1927 年以来, 量子化学已经得到空前的普及和发展, 特别自电子计算机发明以来, 更使量子化学添上翅膀, 但也使一些人陶醉起来, 量子化学远未成为其它一切研究分子层次的学科的基础。化学仍然是一门以实验为基础的学科。

现代化学学科的发展趋势是合成化学、结构化学和量子化学的紧密配合并互相促进。每合成出一个新化合物都需进行一系列结构与性能的测定; 通过量子化学计算, 对结构与性能关系进行解释。通过总结规律, 进而预测一些可能合成的潜在化合物。以唐敖庆、卢嘉锡、徐光宪教授为首的对原子簇电子结构拓扑规则的研究, 是我国理论化学的主要特色之一。他们的研究拓宽了我们对分子结构的理解, 并将对实验合成工作起建设性作用。