

耦合团方法

Raymond F. Bishop and Hermann G. Kummel

无论液体还是固体,无论原子、分子还是原子核,都是相互作用的多体系统,即使一个核子也可以看成一个多体系统,因为它们是由通过胶子作用的三个夸克所组成的,而且量子场论中还可能存在真空态产生多粒子虚激发。表1列出了一些多粒子系统。许多这种系统都存在某些我们不能直接根据其组分和粒子间相互作用导出的性质,例如固体中的超导、核聚变等。需要有一些新观念才能理解这些现象。多体物理是理论物理的一个分支,它主要研究多体系统中基本成分间的相互作用所产生的新现象,并提供对这些新性质进行计算的新方法。

量子力学建立不久,狄喇克和海森伯关于全同粒子系统波函数对称性的文章为多体问题的探讨打下了基础。此后,物理学家提出各式各样的方法,近似而可靠地用来探讨量子多体系统的性质。现列举广泛被采用的多体理论方法如下。

1. 格林函数蒙特卡罗法 (GFMC): 由随机模拟直接解 N 体薛定谔方程。此法多用于粒子数少于250的情况。

2. 与时间无关的微扰论法 (TIPT): 此法给出按耦合常数的幂级数展开式,导出戈德斯通图,最后可忽略所有认为不重要或难以处理的项。

3. 格林函数法 (GF): 是 TIPT 的一种改进,它最后也给出一耦合常数的幂级数展开。它表示为描写系统内粒子群传播的矩阵元的含时方程,并由此导出费因曼图。

4. 变分方法 (VAR): 用一试验波函数(典型情况是用 Jastrow 型试验波函数)计算能量的 $\langle \hat{H} \rangle$ 。存在各种各样计算 $\langle \hat{H} \rangle$ 的方法,例如蒙特卡罗计算和 hypernetted chain 近似等。

5. 关联基函数法 (CBF): 是变分方法的一种改进,它从一开始就考虑了短程相关。

6. 组态相互作用法 (CI): 在多体希尔伯特空间的子空间内将哈密顿量对角化。

7. 耦合团方法 (CCM).

本文着重介绍耦合团方法^[1]。它在从量子化学到核物理的广阔领域内已被证明是极其有用的。这种方法中,量子多体系统的波函数被分解为有限多个粒子的团被激发的几率幅之

表1 多体系统的例子

系 统	所含粒子举例	相 互 作 用	无限大极限情况
分子团	CO ₂ 分子	范德瓦耳斯力 (排斥力的心加上吸引力的尾)	气体、液体和分子晶体
稀有气体原子团	He 或 Ar 原子	如范德瓦耳斯式的原子间势	稀有气体的液体、晶体
金属原子团	Na 或 Ag 原子	原子间势	金属晶体
原子和分子	电子和原子核	库仑势	无限大托马斯-费米原子
原子核	α 粒子 ($A = 2Z$)	两体唯象势 (排斥力心,加吸引力尾),有时也有三体势	α 物质
	核 子	两体唯象势 (排斥力心,加吸引力尾),有时也有三体势	"标准"核物质
	核子和介子	介子交换	"强子-介子混合"型的核物质
	夸克和胶子	由 QCD 所提示的相互作用	夸克物质
核子和其它强子	夸克和胶子	QCD	同上

表 2 各种多体理论方法的比较*

	GFMC	TIPT	GF	VAR	CBF	CI	CCM
主要应用							
原子	(·)*	·		·		·	·
分子	(·)	·		·		·	·
固体		·	·		·		(·)
气体	主要用于玻色子		·	·	·		·
液体	主要用于玻色子		(·)	·	·		推广后 usable
原子核		·	(·)	·	·		·
基本粒子			·				(·)
普适性							
所处理的相互作用类型	简单的(与态的关系最小的)	仅适用于弱的作用(或强作用心外有一中程的弱的作用)	全部	简单作用(对态的依赖最小的作用)	全部	仅适用于软的作用	全部
密度范围(对给定相互作用)	高密度	低密度(对短程或中程相互作用可用于中等密度)	中等密度	高密度	高密度	中等密度	中等密度(在推广后可用于高密度)
精度(对给定计算机时和中等难度的相互作用)	高	低(对部分再求和级数可达中等精度)	中等(对 QED 可达高精度)	中等	中等	中等	高
内禀精确性获得的量	基态	基态	S 矩阵求和规则	基态	基态 低激发态	基态 低激发态	基态、低激发态、求和规则

* · 表示可以或准确; (·) 表示在某些情况下可以。

和。这种分解在物理上很容易解释，从而能够对系统地计算中的近似进行改进。表 2 介绍几种多体问题理论方法的适用范围，并且对不同密度系统和各种粒子间相互作用的普适性及精度等进行了比较。可以明显看出，无论是对费米子或玻色子系统还是对何种类型和力程的相互作用，CCM 都适用。并且，它能给出基态和低激发态的高精度结果。所以，人们将其看作多体物理理论的普适方法。

理论和实验结果间的比较对于科学的进步是绝对必要的。为了保证这种比较具有意义并与计算的误差无关，必须要求所使用的理论方法能给出高精度的结果。在多体理论中，这一点更需优先加以考虑。

作为需要高精度计算结果的例子，我们来考虑乙烯分子。用组态相互作用法得到它的总能量的最精确值是一78.35451 哈特里(测量原子中电子能量的自然单位，又叫原子单位，其定义为 e^2/a_0 , 1 哈特里 $\approx 27.2\text{eV}$)，而最简单的哈特里-福克近似得出的结果为 -78.04520 哈特

里。由于实验室容易测得的是化学反应中吸收或释放的能量(它们仅为分子能量的很小一部分)，因而上述两值之差(称为相关能量)就变得非常重要。氢和乙炔形成乙烯的反应热仅为 66.99 ± 0.4 毫哈特里(1 毫哈特里 $\approx 0.627\text{kcal/mol}$)。所以，近似计算必须能解释相关能量，或得出与能量精确值偏差小于 0.01% 的结果。

对高精度计算的需要还来自另一方面，即用它检验理论和实验结果间可能出现的偏离，可能意味着有某种新的效应或未曾考虑到的现象。

早在 1957 年，核物理的研究中就提出耦合团方法^[2]，但长时期来并未引起足够的重视。这在很大程度上是因为当时我们对核力的了解还较差，因而并无迫切要求进行高精度的计算。然而，量子化学中的情况却完全不同了。在化学键的量子理论建立之后，用量子力学来精确计算分子结构和键能就变成很重要。于是，量子化学家从核物理中接过 CCM 并将其进一步发展^[3]。CCM 在量子化学中已取得了重大的成

就。

本文将对 CCM 应用成功的例子作简单介绍。虽然最初的 CCM 是作为“闭合壳层”系统基态能量的理论，我们的介绍中也主要针对这种情况，但却必须强调，CCM 远不是只适用于这种情况。

1. 基态 CCM

一个有 N 个相互作用费米子的系统，可以由量子力学哈密顿算子 \hat{H} 描写。求此系统基态波函数 $|\phi\rangle$ 和能量 E 的问题，归结于求解与时间无关的薛定谔方程

$$\hat{H}|\phi\rangle = E|\phi\rangle$$

的最低本征值 E 和相应本征函数的问题。

如果多系统中费米子间不存在相互作用，则对多粒子波函数的唯一限制是泡利不相容原理，它要求每个费米子均处于不同的单粒子本征态。在这种简单情况下，图 1(a) 所示 N 个粒子的最低态中被填满的态是 N 体系统的基态。基态波函数是占有态的单粒子波函数乘积之和。求和中共有 $N!$ 项，各项间的区别仅在于交换其中一对单粒子坐标并适当选取其符号使波函数对粒子坐标间的交换保持完全反对称。这正是费米-狄喇克统计的要求。这种波函数可简洁地表示为所谓斯莱特行列式，而这组被占据的态常叫做“填满的费米海”。在哈特里-福克近似中，用一等效非相互作用粒子系统代替相互作用多粒子系统。此等效多粒子系统中每个粒子在一势阱内独立地运动，此势阱是由所有粒子平均运动自洽地确定的。计算的主要之点是确定自洽势并解此势中的单粒子薛定谔方程。一经得出了自洽势中的单粒子态，就可以用与非相互作用粒子系相同方法得出基态波函数和能量。

现在来考虑相互作用引起的相关怎样改变这种填满的费米海。当两个粒子发生碰撞并上升到费米海之外从而处于未被占据的轨道上时 [见图 1(b)]，可以用量子力学算子 \hat{S}_2 来描写这种过程。 \hat{S}_2 作用于费米海的波函数 $|\phi\rangle$ 上，给出波函数 $\hat{S}_2|\phi\rangle$ ，它表示有两个粒子在费米海之外(或费米海中有两个空穴)，而其余 $N-2$

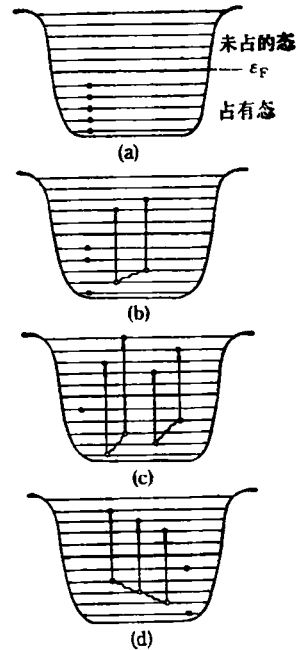


图 1 多粒子系统的能级

- (a) 填满的费米海态 $|\phi\rangle$; (b) 一对相关的粒子对;
(c) 两对独立的相关粒子对; (d) 相关的三粒子团

个粒子仍处在原来轨道中的状态。也可能发生如图 1(c) 所示的过程，即两对粒子分别独立地发生上述碰撞。显然，这种过程由算子 \hat{S}_2 作用两次来描写。为避免重复计数，应在结果中乘一统计权重因子 $\frac{1}{2}$ 。所以，这种过程对波函数的贡献为 $\frac{1}{2} \hat{S}_2^2|\phi\rangle$ 。依此类推， m 对粒子独立地被激发出费米海的振幅为 $\left(\frac{1}{m!}\right) \hat{S}_2^m|\phi\rangle$ 。按线性叠加原理，任意多对(包括零)粒子独立地被激发的总振幅为

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \hat{S}_2^m|\phi\rangle = e^{\hat{S}_2}|\phi\rangle.$$

依次考虑 4, 5, ..., N , 个粒子团的激发，可得波函数

$$e^{(\hat{S}_2 + \hat{S}_3 + \dots + \hat{S}_N)}|\phi\rangle.$$

我们未考虑由于相互作用仅有一个粒子被激发出费米海的情况，这是因为它相当于只改变组成斯莱特行列式的单粒子轨道^[4]。

在实际应用中，总是希望初始行列式波函数尽量接近精确波函数，这时算子 $\hat{S}_2, \hat{S}_3, \dots$,

\hat{S}_N 引起的相关很小, 从而可用微扰方法处理。所以, 常常选择合适的单粒子轨道以使斯莱特行列式与精确波函数的重叠为最大。在此条件下, 就不再需要分别考虑单个粒子的激发。

由于上面的讨论并未引入任何近似, 所以, 我们得出的 N 个费米子的波函数是

$$|\psi\rangle = c^s |\phi\rangle$$

$$\hat{S} = \sum_{n=1}^N \hat{S}_n$$

是普遍适用的。唯一的限制是, 仅当初始斯莱特行列式与精确波函数重叠不为零时, 此式才表示相互作用多体系统的基态。否则, 可能意味着相互作用和非相互作用系统的基态有不同对称性, 从而前者不能由后者得出。目前, 也已有扩展的 CCM, 它可用以处理这种情况。

得出量子多体系统波函数的算子具有上式所示的指数形式。这种想法也可应用于量子场论本征态的表示, 这就使我们有理由希望 CCM 在量子场论中是会有用的。

这类指数表示式可以看成精确波函数在一完全正交基上的展开。但是, 宁可将其看成为量子力学波函数振幅按团的分解更为有用。在 CCM 的实际应用中更是如此。此外, 当把团的图象与量子力学的几率解释相结合时, 会使(2)式中下述两点的物理意义更为清晰: 一是作用于斯莱特行列式上的算子具有指数形式; 二是指数是激发各种数目团的算子之和。实际上, 多粒子波函数的这种形式只不过是概率论的直接结论。

这样, CCM 中求 N 个费米子系统的基态能量和波函数的问题, 就归结为计算算子 \hat{S}_N 或计算它们的矩阵元的问题。与此形成对照, 组态相互作用法使用的是团的组合而不是 \hat{S}_N 所描写的团本身。其结果是, 当粒子数 N 增大时会出现数值上的不稳定。微扰法中, 所求的量被展开为某一等效耦合常数的幂级数。在耦合常数小时, 此方法很有效, 但实际上只有极少数令人感兴趣的系统才满足这种条件。在其它微扰计算中, 人们必须以某种直觉来判断级数中哪些项是重要的。但是, 可以举出很多例子, 在其中看

来很合理的推断却被证明根本不正确或是不完全的。

将薛定谔方程

$$e^{-\hat{S}} \hat{H} e^{\hat{S}} |\phi\rangle = E |\phi\rangle \quad (3)$$

投影到一完备的 N 体空间上, 就可以得出 \hat{S}_N 矩阵元的 CCM 方程。这一完备 N 体空间是由费米海态和由它产生的各种 n 粒子-空穴激发态形成的。由此得出一系列耦合方程, 每个方程只含有有限多项。这组方程中的第一个, 可立即给出 E 的展开式。由于(3)式的特殊形式, 其它方程不含有包括能量或其它宏观量的项, 它们分别描写 n 体团的动力学。这些方程是内在地非线性的。在两体相互作用情形下, \hat{S}_i 的矩阵元可呈现为四次幂, 而 \hat{S}_n 矩阵元的方程与所有 $i \leq n+2$ 的 \hat{S}_i 的方程相耦合。按相互作用的幂次对这些方程进行形式上的迭代, 可以立即得出由戈德斯通链耦团展开所表示的时间无关微扰论中的每一项。但是, 应当强调, 在实际解 CCM 方程时绝无必要这样做。事实上, 在 CCM 有解时, 微扰展开却常常是发散的。这是由于 CCM 已将微扰级数中的项自然地结合为一些群, 从而避免了单个项的发散。

2. 近似方法

实际的多粒子模型几乎没有能严格求解的, 所以尽管有了 CCM 基态能量和波函数的严格公式, 在解实际问题时还是必须求助于某些近似。CCM 的优越性在于, 其物理解释易于帮助人们设计出近似方法, 这些近似方法来源于物理上的考虑而非仅为数学上的便利。例如, 我们可以想到, 在密度较低或相互作用较弱的系统中, n 个粒子碰到一起并同时跑出费米海以外的可能性很小。能产生上述过程的团中的粒子数可能少到只有两个或三个。由此可得出所谓自然的或 SUB _{n} 近似等级。在这种近似中, 凡多于 n 个粒子团的项均被略去, 而对余下的 n 个耦合方程尽可能精确地求解。业已证明, 这种近似对原子和分子系统是极其成功的。

SUB₂ 是哈特里-福克近似的更高阶近似, 它包含了下述这些我们所熟悉的近似。

(1) 贝蒂-戈德斯通近似: 它将多体介质

中的两粒子重复散射的所谓粒子-粒子阶梯图加起来。

(2) 类伽里茨基近似: 它包含了所有空穴-空穴和粒子-粒子与空穴-空穴相混合的阶梯项。

(3) 无规相近似。

SUB₂ 近似还包含了当粒子和空穴均在介质其余部分产生的自洽势中运动时由中间散射态效应所给出的项。因此,在对核物质和有限大原子核的计算中,最常使用的布鲁克耐-贝蒂-戈德斯通近似也被包含于 SUB₂ 近似中。此外, SUB₂ 近似还包括了粒子-空穴阶梯项和为保持费米子统计所要求的完全反对称性所需的一些附加项^[5]。除此之外,还有一些针对某些特定情况而设计的其它近似方法。我们在此不一一详述,而仅告诉读者,人们现已具有相当丰富的经验以从 CCM 中针对要解决的问题选取最合适的近似方案。

3. CCM 所获得的结果

现在,我们来回顾由 CCM 取得的某些结果,并将它与其余近似方法进行比较。

(1) 量子化学中的结果

现在,耦合团方法已成为量子化学的标准方法,只要有可能,它总是最先被选用的方法。我们在此只介绍它在量子化学中众多的应用之一,即计算 LiH 的键能。

对一个有复杂几何结构的分子,由哈特里-福克方程确定其初始行列式波函数已很繁琐了。即使找出了初始波函数,由于未包含 $\hat{S}_1, \hat{S}_2, \dots$ 所引起的相关,仍然不能得到高精度的数值结果。特别是,在相关较大时似只有 CCM 才能给出好的结果。氢化锂是一个 \hat{S}_n 的矩阵元较大的多体系统,所以难以得出其较好的初始行列式波函数。通常称这种系统为决定性的系统。我们希望这一例子能使读者确信 CCM 在实际应用中的效能。

库仑相互作用的短距离奇性会使波函数产生尖点,这在选择用作 CCM 方程基的单粒子轨道时应特别注意。这种波函数的奇异性使它不能恰当地展开成少数单粒子轨道,从而经常

导致 CCM 数值解中的不稳定性。为避免发生这一问题,更新的方法是采用所谓成对的 (geminal) 展开。典型的成对的基函数是由一对单电子轨道和一因子之积构成。此因子与二电子之间的距离有关,通常取高斯型。这种变化在一定精度下可以使表示团振幅的项数减少 n 个量级,从而大大减少了所耗机时。LiH 分子的计算就是用此法得到的。

在 SUB₂ 层次上的近似,CCM 给出 LiH 的总键能为 8.06867 哈特里,而由实验和理论得到的最佳估计值是 8.07036 ± 0.0001 哈特里。由哈特里-福克近似所得键能为 7.98716 哈特里。后者给出的相关能量为 -83.2 毫哈特里,而 CCM 给出的却仅为 1.69 毫哈特里。CCM 在 SUB₂ 层次上就已成功地达到毫哈特里量级的精度了。不仅如此,我们还知道,只要考虑更高阶 \hat{S}_n 引入的相关,就可以不断改善 CCM 的结果。

我们再以乙烯分子为例来比较 CCM 和其它方法所用计算机时。乙烯分子也是一个决定性系统。当乙烯分子中两个碳原子间的距离增加到平衡值的 1.5 倍时,原子组态将由平面变为扭转的非平面结构。这表明,此系统即使在平衡时也只是接近简并的,而且有两个相互竞争的完全不同的斯莱特行列式。对这种分子,有一种作为基准的组态相互作用计算,其中要用多于百万个组态。这当然要消耗大量机时。而 CCM 仅用约十分之一的机时就得出实际上相同精度的结果。这是目前量子化学中的典型情形。当然,在相同机时条件下 CCM 计算的精度会显著地较高。

(2) 核物理学中的结果

我们用存在精确结果的一种模型的计算来说明 CCM 解决核物理问题上的能力。这种模型是 α 粒子的纯粹有心力模型 (Malfliet-TjonV 力模型)。因为 α 粒子中四个核子必然处于不同的自旋-同位旋态,它们在这种与状态无关的力作用下象玻色子一样运动。这样的四粒子薛定谔方程可用格林函数蒙特卡罗法求解到所求的任意精度,从而可给出作为基准的结果。

(3) 电子气中的结果

电子气是由理想的无限均匀的电子和维持电中性的均匀背景的正电荷组成。它是固体导电性的一种简易模型。如果利用库仑相互作用的特性就可以用一种统计误差很小的格林函数蒙特卡罗方法来对其求解。

CCM 中还发现了一种处理长程库仑势的较精细的方法。由于这种系统相关很强，所以三和四体团的效应变得很重要。但是，这种近似方法却使我们可以不用解三和四体的 CCM 方程就能将它们的重要效应都包括进去。事实上，CCM 结果比任何方法都与精确结果符合更好。

(4) 非谐振子问题的讨论

近来对各种非谐-维振子进行了广泛的研究。这是由于它可以提供非线性量子场论的简单模型。详细讨论过的一种四次非谐振子的哈密顿量是

$$\hat{H} = \frac{1}{2} (\hat{p}^2 + \hat{q}^2) + \lambda \hat{q}^4,$$

其中 \hat{q} 是无限长直线上的坐标算子，而 \hat{p} 是相应的正则动量。可以证明，微扰论计算对所有 λ 值均发散。虽然此方程可由直接对角化求解，但只有用很大的矩阵才能得到高精度结果。对这一问题，用 CCM 变得非常简单，大多数结果可以通过一个好的有程序的计算器得出。

(5) CCM 和核力

人们早就知道，核子间介子交换（为简单计，我们不考虑夸克）对原子核中核子结合上起着重要的作用。由于对这些过程尚无很好了解，通常是用唯象的两体势表示介子交换产生的相互作用。这种两体势可从核子-核子散射实验归纳出来，并可精确地解释两体散射实验数据。

除两体势外，是否还存在它所未能考虑到的多体效应呢？在大约十年之前，由于从两体势计算核性质的精度不够高，所以难以判断计算与测量结果间的差别是由于计算中的近似还是来自多体效应。目前已有对三体问题的精确解^[6]和对各种重核的高精度 CCM 计算^[1]。人

们发现，即使采用最好的两体势也不能得到实验的结果。图 2 是对满壳层 O^{16} 基态能量用这种计算所得的结果。SUB₃ 和 SUB₄ 给出很好的收敛性，并且得出几乎同样的结果。因此，图 2 中计算结果与实验数据的明显差别只能表明：原子核并不是其中的核子通过两体势相互作用的多粒子系统。这是第一次确切而定量地证明了：即使对最简单的原子核的基态，核子间两体势相互作用的模型也是不恰当的。

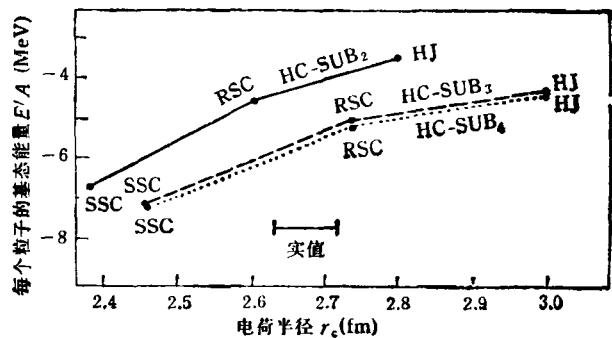


图 2 闭合壳层原子核 O^{16} 每个粒子的基态能量 E/A 随电荷半径 r_c 的变化

(每种计算都用能够精确重复二体实验结果的三种不同的唯象势分别进行；SSC 表示超软心 (super-soft-core) 势；RSC 是 Reid 软心 (Reid soft-core) 势，而 HJ 为 Hamada-Iohnston 硬心势)

CCM 还可以推广到基本粒子和场论的研究中去。目前，在粒子物理中肯定需要精确到 1% 的计算结果。在经过相当的努力后，CCM 也必然会在这些领域中成为一种强有力的工具。

- [1] H. Kümmel, K. H. Lührmann, J. G. Zabolitzky, *Phys. Rep.*, **36C**, (1978), 1.
- [2] F. Coester, *Nucl. Phys.*, **7**, (1958), 421.
- [3] J. Čížek, *J. Chem. Phys.*, **45**, (1966), 4256.
- [4] D. J. Thouless, *The Quantum Mechanics of Many-Body Systems*, Academic, New York, (1961).
- [5] R. F. Bishop, K. H. Lührmann, *Phys. Rev.*, **B17**, (1978), 3757.
- [6] W. D. Glöckle *The Quantum Mechanical Few-Body Problems*, Springer-Verlag, (1983).

(邓祖淦根据 Physics Today 1987

年第 3 期第 52 页编译)