相对论量子化学的现状与未来

刘文剑*

山东大学青岛理论与计算科学研究院, 青岛 266237

*通讯作者, E-mail: liuwj@sdu.edu.cn

收稿日期: 2020-07-05; 接受日期: 2020-07-28; 网络版发表日期: 2020-10-22

国家自然科学基金(编号: 21833001, 21973054)资助项目

摘要 本文围绕量子力学方程 $H\Psi=E\Psi$ 的三个要素, 即决定何种物理问题的哈密顿量 H 、描述电子分布状态的波函数 Ψ 以及相应的能量/可观测量 $E[H, \Psi]$, 系统总结了相对论量子化学中的基本概念、原理、理论和方法, 并展望了未来的发展方向。

关键词 相对论量子力学, 量子电动力学, 相对论量子化学, 强关联, 相对论性质

1 引言

1928年, Dirac^[1,2]将Einstein的狭义相对论($E^2-c^2p^2=m^2c^4$)与量子力学基本原理相结合, 建立了描述自由电子的相对论量子力学方程, 即Dirac方程:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi(x) = \mathbf{D}_0\psi(x), \quad x = \mathbf{r}t. \quad (1)$$

其中哈密顿量 $\mathbf{D}_0$ 为一个 4×4 的矩阵算符,

$$\mathbf{D}_0 = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 = \begin{pmatrix} mc^2 & c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & -mc^2 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

在这里, c 是光速, m 为电子质量, $\mathbf{p}(-i\nabla)$ 是线性动量算符, $\boldsymbol{\sigma}$ 是Pauli自旋矩阵矢量. Dirac方程(1)具有如下特征:

(1) Dirac方程(1)对坐标 $\mathbf{r}$ 与时间 t 进行了等同处理, 是明显Lorentz协变的.

(2) 与Schrödinger方程一样, Dirac方程(1)对时间是一阶的, 这保证了密度 $\rho(x) = \psi^\dagger(x)\psi(x)$ 的正定性, 从而可将 $\rho(x)$ 解释为概率分布.

(3) Dirac算符 $\mathbf{D}_0$ (2)显含电子自旋 $s(=1/2\boldsymbol{\sigma})$. 这与Schrödinger方程有质的区别: Schrödinger方程中哈密顿量不显含电子自旋, 电子自旋需要通过Pauli不相容原理“强加”在多电子波函数中. 但这并不意味着电子自旋是相对论的, 因为非相对论Lévy-Leblond方程^[3]:

$$i\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi^L(x) \\ \phi^L(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & -2m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi^L(x) \\ \phi^L(x) \end{pmatrix} \quad (5)$$

也显含电子自旋. 虽然是Dirac方程(1)的非相对论极限, Lévy-Leblond方程(5)可以通过分析(非相对论)Galilei群的旋量表示直接构造出来.

(4) Dirac方程(1)的能谱包括两部分: 正能连续态 ($\geq mc^2$) 和负能连续态 ($\leq -mc^2$).

引用格式: Liu W. Relativistic quantum chemistry: today and tomorrow. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1672–1696, doi: 10.1360/SSC-2020-0120

(5) Dirac 方程(1)的波函数是四分量的, 即

$$\psi(x) = \begin{pmatrix} \psi^L(x) \\ \psi^S(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi^{La}(x) \\ \psi^{Lb}(x) \\ \psi^{Sa}(x) \\ \psi^{Sb}(x) \end{pmatrix}, \quad (6)$$

其中每一分量都具有确定的自旋 α 或 β .

根据电磁场最小作用原理,

$$\mathbf{p} \rightarrow \boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} - q\mathbf{A}_{\text{ext}}, \quad i\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\frac{\partial}{\partial t} - q\phi_{\text{ext}}, \quad (7)$$

我们可以将自由电子Dirac 方程(1)推广到电磁场($\phi_{\text{ext}}(x)$, $\mathbf{A}_{\text{ext}}(x)$)下的电子运动方程:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi(x) = D\psi(x), \quad (8)$$

$$D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{p} - q\mathbf{A}_{\text{ext}}) + \beta mc^2 + q\phi_{\text{ext}}, \quad q = -1. \quad (9)$$

对于静止的外场($\phi_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, $\mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{r})=0$), 简单的变量分离即可获得如下本征值问题:

$$D\psi_p(\mathbf{r}) = \epsilon_p\psi_p(\mathbf{r}). \quad (10)$$

对于原子核提供的库仑场($\phi_{\text{ext}}(\mathbf{r})=Z/r$, $\mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{r})=0$), Dirac 方程(10)的能谱包含三部分, 即正能连续态、正能束缚态和负能连续态(见 图 1 左侧面板). 与 Schrödinger 方程一样, 对于点原子核模型类氢离子, Dirac 方程(10)的正能束缚态有解析解,

$$\epsilon_{nj} = c^2 \left\{ 1 + \frac{(Z/c)^2}{\left[n - |\kappa| + \sqrt{\kappa^2 - (Z/c)^2} \right]^2} \right\}^{-1/2} \quad (11)$$

图 1 电子Dirac方程(左)、正电子Dirac方程(右)的能谱及其电荷共轭对应关系(网络版彩图)

Figure 1 Energy spectra of the electron (left) and positron (right) Dirac equations related by charge conjugation (CC) (color online).

$$= c^2 - \frac{1}{2n^2}Z^2 + \left[\frac{3}{8n^4} - \frac{1}{2n^3|\kappa|} \right] \frac{Z^4}{c^2} + \left[-\frac{5}{16n^6} + \frac{3}{4n^5|\kappa|} - \frac{3}{8n^4|\kappa|^2} - \frac{1}{8n^3|\kappa|^3} \right] \frac{Z^6}{c^4} + \dots, \quad (12)$$

$$\kappa = -(2j+1)(j-l), \quad j = \left| \kappa \right| - \frac{1}{2}, \quad l = \left| \kappa + \frac{1}{2} \right| - \frac{1}{2}. \quad (13)$$

据此我们可以计算类氢离子最低正能级 ϵ_{1s} 与最高负能级 $(-c^2)$ 之间的能隙

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{1s} - (-c^2) = c^2 \sqrt{1 - (Z/c)^2} + c^2 = 2c^2 f_Z, \quad (14)$$

$$\frac{1}{2} < f_Z = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - (Z/c)^2} \right) < 1.$$

以 $^{79}\text{Hg}^+$ 为例, $f_Z=0.91$ (非常接近Hg原子的 f_Z 值0.92), 可见Dirac 方程(10)正能态(positive energy states, PES)、负能态(negative energy states, NES)之间的能隙约为 $2c^2 \approx 10^6$ eV. 既然化学和常规物理问题都是涉及正能价电子的低能过程, 这么大的能隙表明负能态与化学和常规物理问题毫不相干! 也就是说, 用Dirac 方程(10)描述化学体系的电子结构问题至少是“用牛刀杀鸡”, 需要发展不显含负能态的相对论方程, 从而降低计算量. 实际上, 这正是相对论量子化学的核心任务(见后).

然而, 问题并非如此简单. 负能态的存在曾给相对论量子力学造成极大的困扰, 因为它意味着没有原子是稳定存在的: 占据正能态的电子总是可以跃迁到负能态; 既然有无穷多的负能态, 这种跃迁可以连续发生, 整个过程仅需纳秒量级的时间, 从而导致辐射灾难. 这显然是不符合物理事实的. 为了解决这一问题, Dirac^[4]于1930年提出了一个空穴理论: 所有负能态都占满电子(俗称“负能海”), 所以正能态电子不再跃迁到负能态(Pauli不相容原理); 从“负能海”激发出一个电子后所残留的空穴可以认为是一个正电子^[5], 因为它与电子具有相同的质量但电荷相反. 凑巧的是, 这一大胆预测很快就得到了实验验证^[6]. 这是人类历史上首次预言并发现了反物质, 意义巨大. 然而, Dirac的空穴理论存在一些根本性的缺陷, 遭到Bohr、Pauli等的强烈反对^[7]. 这些缺陷包括^[8]:

- (1) 它对电子和正电子的描述是不对称的.
- (2) 它将正电子视为虚粒子, 而不是真实的粒子.
- (3) 即使对于单电子体系, 它也必须引入一个无法

探测、遍布整个宇宙空间的无穷大的负电荷分布, 而且必须假定这么大的负电荷分布不产生作用于正能态电子的势场. 否则, 该势场对正能态电子将是无穷排斥的, 从而没有原子核能提供足够的吸引势以束缚电子, 即原子依然是不稳定的.

(4) 严格地讲, 填满的“负能海”并不能真正地阻止正能态电子的“下落”, 因为无穷多的负能态总可以接受额外的电子! 也就是说, Pauli不相容原理其实只适用于有限费米子体系.

为了进一步理解上述负能态问题, 我们考察一下电荷共轭变换(charge conjugation transformation):

$$\hat{C} = C\beta\hat{K}_0, \quad C = -i\alpha_y. \quad (15)$$

其中 $\hat{K}_0$ 为复共轭算符, 而矩阵 C 满足如下关系:

$$\begin{aligned} C^\dagger &= C^T = C^{-1} = -C, & C\beta &= -\beta C, \\ C\alpha^* &= -\alpha C, & C^+\alpha C &= -\alpha^T. \end{aligned} \quad (16)$$

将Dirac方程(10)取复共轭再左乘 $C\beta$, 我们得到

$$\begin{aligned} [c\alpha \cdot (\mathbf{p} - q'\mathbf{A}_{\text{ext}}) + \beta mc^2 + q'\phi_{\text{ext}}]\hat{C}\psi_p(\mathbf{r}) \\ = \hat{C}\psi_p(\mathbf{r})\epsilon_p^C, \quad \epsilon_p^C = -\epsilon_p, \quad q' = -q. \end{aligned} \quad (17)$$

为了统一标记, 我们定义

$$\begin{aligned} \hat{C}\psi_p(x) &= \hat{C}[\psi_p(\mathbf{r})e^{-ic_p t}] = \psi_{\tilde{p}}^C(x) = \psi_{\tilde{p}}^C(\mathbf{r})e^{-ic_{\tilde{p}} t}, \\ \psi_{\tilde{p}}^C(\mathbf{r}) &= C\beta\psi_p^*(\mathbf{r}), \quad \epsilon_{\tilde{p}} = -\epsilon_p < 0, \end{aligned} \quad (18a)$$

$$\begin{aligned} \hat{C}\psi_{\tilde{p}}(x) &= \hat{C}[\psi_{\tilde{p}}(\mathbf{r})e^{-ic_{\tilde{p}} t}] = \psi_p^C(x) = \psi_p^C(\mathbf{r})e^{-ic_p t}, \\ \psi_p^C(\mathbf{r}) &= C\beta\psi_{\tilde{p}}^*(\mathbf{r}), \quad \epsilon_p = -\epsilon_{\tilde{p}} > 0. \end{aligned} \quad (18b)$$

也就是说, 除了其显然的操作, 电荷共轭算符 $\hat{C}$ (15)还将改变旋量 $\psi_p(x)$ 的脚标($p \leftrightarrow \tilde{p}$), 从而始终保持 $\epsilon_p > 0$ 和 $\epsilon_{\tilde{p}} < 0$.

简单比较式(10)和(17)即可发现, 对于相同的外场($\phi_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, $\mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$), 如果 $\psi_p(x) = \psi_p(\mathbf{r})e^{-ic_p t}$ 是电子($q=-1$) Dirac方程(10)的一个正能解, $\psi_{\tilde{p}}^C(x) = \hat{C}\psi_p(x) = \psi_{\tilde{p}}^C(\mathbf{r})e^{-ic_{\tilde{p}} t}$ 就是正电子($q'=+1$) Dirac方程(17)的一个负能解($\epsilon_{\tilde{p}} = -\epsilon_p$). 同样地, 如果 $\psi_{\tilde{p}}(x) = \psi_{\tilde{p}}(\mathbf{r})e^{-ic_{\tilde{p}} t}$ 是电子 Dirac方程(10)的一个负能解, 则 $\psi_p^C(x) = \hat{C}\psi_{\tilde{p}}(x) = \psi_p^C(\mathbf{r})e^{-ic_p t}$ 就是正电子 Dirac方程(17)的一个正能解. 尤

其是, 负能电子态 $\psi_{\tilde{p}}(\mathbf{r})e^{-ic_{\tilde{p}} t}$ 的概率分布与正能正电子态 $\psi_p^C(\mathbf{r})e^{-ic_p t}$ 的概率分布在整个空间上都是不可区分的(即 $|\psi_p^C(\mathbf{r})|^2 = |\psi_{\tilde{p}}(\mathbf{r})|^2$), 从而可以说, 向过去($-t$)传播的负能电子与向未来传播的正能正电子互为镜像. 那么, 我们是否可以说Dirac方程(10)可以同时描述电子与正电子呢? 答案是否定的, 因为该方程只是一个单粒子方程, 不可能同时描述多个粒子. 另外, 其负能态 $\psi_{\tilde{p}}(x)$ 只能是电子态而不可能是正能正电子态 $\psi_p^C(x)$, 二者只是通过电荷共轭关系(15)一一对应而已($\psi_p^C(x) = \hat{C}\psi_{\tilde{p}}(x) \neq \psi_{\tilde{p}}(x)$; 见图1右侧面板). 换言之, 求解了电子(正电子)的Dirac方程, 我们就知道了正电子(电子)的解. 既然自然界中不存在任何负能粒子, 如何建立一个其中只有正能粒子的相对论量子理论? 答案是将Dirac方程(10)的任意解 $\phi(x)$ 视为一个经典场, 并将其二次量子化为

$$\hat{\phi}(x) = b_p\psi_p(x) + b_{\tilde{p}}^{\dagger}\psi_{\tilde{p}}(x), \quad (19a)$$

$$\begin{aligned} b_p |0\rangle &= b_{\tilde{p}} |0\rangle = 0, & b^p &= b_p^{\dagger}, \\ b_{\tilde{p}}^{\dagger} &= b_{\tilde{p}}^{\dagger}, & \epsilon_p &> 0, \quad \epsilon_{\tilde{p}} < 0. \end{aligned} \quad (19b)$$

注意, (19a)式采用了Einstein的加和约定(下同). 其含义是, 算符 b_p 湮灭一个能量为 ϵ_p 的正能电子, 而算符 $b_{\tilde{p}}^{\dagger}$ 则产生一个能量为 $|\epsilon_{\tilde{p}}|$ 的正能正电子. 既然任何一个物理量(如场算符 $\hat{\phi}(x)$)必须采用同一套正交归一的完备基组(如电子Dirac方程(10)的所有正、负能态)来离散化, 伴随 $b_{\tilde{p}}^{\dagger}$ 的波幅只能是电子的负能态 $\psi_{\tilde{p}}(\mathbf{r})e^{-ic_{\tilde{p}} t}$, 而不能是正电子的正能态 $\psi_p^C(\mathbf{r})e^{-ic_p t}$ (注: 存在外场时, $\{\psi_p^C(\mathbf{r})\}$ 与 $\{\psi_q(\mathbf{r})\}$ 甚至是非正交的). 另外, 电荷守恒定律要求 $b_{\tilde{p}}^{\dagger}$ (而不是 $b_{\tilde{p}}$)伴随 b_p . b_p 通过湮灭一个电子增加一个单位电荷, 而 $b_{\tilde{p}}^{\dagger}$ 则通过产生一个正电子增加一个单位电荷, 从而场算符 $\hat{\phi}(x)$ (19a)总是增加一个单位电荷. 相应地, 场算符 $\hat{\phi}^{\dagger}(x)$ 总是减少一个单位电荷, 从而 $\hat{\phi}^{\dagger}(x)\hat{\phi}(x)$ 将保持电荷守恒. 相比之下, 如果我们选择 $b_{\tilde{p}}$ 与 b_p 配对, $\hat{\phi}^{\dagger}(x)\hat{\phi}(x)$ 将会破坏电荷守恒(其中的 $b^p b_{\tilde{p}}$ 和 $b_{\tilde{p}}^{\dagger} b_p$ 项将分别减少和增加两个单位电荷).

毫不夸张地说, 对Dirac场的这一特殊二次量子化是量子电动力学(quantum electrodynamics, QED)的第一个基石. 实际上, 它与下述常规二次量子化是完全等价的^[8]

$$\hat{\phi}(x) = a_p \psi_p(x) + a_{\tilde{p}} \psi_{\tilde{p}}(x), \quad (20a)$$

$$\begin{aligned} a_p \left| 0_{e^-}; N_{e^-} \right\rangle &= a_{\tilde{p}} \left| 0_{e^-}; N_{e^-} \right\rangle = 0, \quad a^p = a_p^\dagger, \\ a_{\tilde{p}} &= a_{\tilde{p}}^\dagger, \quad \epsilon_p > 0, \quad \epsilon_{\tilde{p}} < 0. \end{aligned} \quad (20b)$$

唯一的区别是把(19b)式中的真空态 $|0\rangle$ 换成了一个包含零个正能电子、 $N_{e^-}(\rightarrow \infty)$ 个负能电子的参考态 $|0_{e^-}; N_{e^-}\rangle$ 而已. 也就是说, (19)式中隐含的粒子-空穴对应关系

$$\begin{aligned} b_p &= a_p, \quad b^p = a^p, \quad b_{\tilde{p}} = a_{\tilde{p}}^\dagger, \\ b_{\tilde{p}} &= a_{\tilde{p}}, \quad \epsilon_p > 0, \quad \epsilon_{\tilde{p}} < 0. \end{aligned} \quad (21)$$

只是一个数学上的操作, 不引入新的物理. 式(19)适合图形表示, 而式(20a)则更适合代数操作^[8]. 乍一看, 我们似乎又回到了问题重重的“负能海”图像. 然而, 电荷共轭变换告诉我们, 这只是整个图像的一半. 如果从正电子Dirac方程(17)出发, 我们将会

$$\hat{\phi}^C(x) = d_p \psi_p^C(x) + d_{\tilde{p}} \psi_{\tilde{p}}^C(x), \quad (22a)$$

$$\begin{aligned} d_p \left| 0 \right\rangle &= d_{\tilde{p}} \left| 0 \right\rangle = 0, \quad d^p = d_p^\dagger, \\ d_{\tilde{p}} &= d_{\tilde{p}}^\dagger, \quad \epsilon_p > 0, \quad \epsilon_{\tilde{p}} < 0. \end{aligned} \quad (22b)$$

这里, d_p 湮灭一个能量为 ϵ_p 的正能正电子, 而 $d_{\tilde{p}}$ 产生一个能量为 $|\epsilon_{\tilde{p}}|$ 的正能电子. 对 $\hat{\phi}(x)$ (19)进行电荷共轭变换¹⁾得到^[9]

$$\hat{\phi}^C(x) = \mathbf{C} \beta \hat{\phi}^{\dagger T}(x) \quad (23)$$

$$= \mathbf{C} \beta [b^p \psi_p^*(x)] + \mathbf{C} \beta [b_{\tilde{p}} \psi_{\tilde{p}}^*(x)] \quad (24)$$

$$= b_{\tilde{p}} \psi_{\tilde{p}}^C(x) + b_p \psi_p^C(x), \quad \text{s.t. } \epsilon_p > 0, \epsilon_{\tilde{p}} < 0. \quad (25)$$

与式(22a)相比较给出

$$d_p = b_p, \quad d_{\tilde{p}} = b_{\tilde{p}}, \quad \epsilon_p > 0, \quad \epsilon_{\tilde{p}} < 0. \quad (26)$$

即 d 与 b 类型的费米算符所对应的“湮灭”与“产生”过程是一样的, 虽然它们的载体不同(正电子vs.电子). 与

(20)式一样, (22)式可以重写为

$$\hat{\phi}^C(x) = c_p \psi_p^C(x) + c_{\tilde{p}} \psi_{\tilde{p}}^C(x), \quad (27a)$$

$$\begin{aligned} c_p \left| 0_{e^+}; N_{e^+} \right\rangle &= c_{\tilde{p}} \left| 0_{e^+}; N_{e^+} \right\rangle = 0, \quad c^p = c_p^\dagger, \\ c_{\tilde{p}} &= c_{\tilde{p}}^\dagger, \quad \epsilon_p > 0, \quad \epsilon_{\tilde{p}} < 0. \end{aligned} \quad (27b)$$

即(22b)式中的真空态 $|0\rangle$ 换成了填满正电子的“负能海” $|0_{e^+}; N_{e^+}\rangle$. 既然对同一Dirac场的这两种二次量子化是等价的, 我们可以将其等比例地平均起来. 以电子、正电子四维流密度算符为例:

$$\hat{j}_e^\mu(x) = -e \hat{\phi}^\dagger(x) c \alpha^\mu \hat{\phi}(x), \quad \alpha^\mu = (c^{-1}, \boldsymbol{\alpha}), \quad e = +1, \quad (28)$$

$$\begin{aligned} &= -e \left\{ \hat{\phi}^\dagger(x) c \alpha^\mu \hat{\phi}(x) \right\} \\ &\quad - e \left\langle 0_{e^-}; N_{e^-} \left| \hat{\phi}^\dagger(x) c \alpha^\mu \hat{\phi}(x) \right| 0_{e^-}; N_{e^-} \right\rangle \end{aligned} \quad (29)$$

$$= -e \left\{ \hat{\phi}^\dagger(x) c \alpha^\mu \hat{\phi}(x) \right\} - e \psi_{\tilde{p}}^\dagger(\mathbf{r}) c \alpha^\mu \psi_{\tilde{p}}(\mathbf{r}), \quad (30)$$

$$\hat{j}_e^\mu(x) = e \hat{\phi}^{C\dagger}(x) c \alpha^\mu \hat{\phi}^C(x) \quad (31)$$

$$\begin{aligned} &= e \left\{ \hat{\phi}^{C\dagger}(x) c \alpha^\mu \hat{\phi}^C(x) \right\} \\ &\quad + e \left\langle 0_{e^+}; N_{e^+} \left| \hat{\phi}^{C\dagger}(x) c \alpha^\mu \hat{\phi}^C(x) \right| 0_{e^+}; N_{e^+} \right\rangle \end{aligned} \quad (32)$$

$$= e \left\{ \hat{\phi}^{C\dagger}(x) c \alpha^\mu \hat{\phi}^C(x) \right\} + e \psi_{\tilde{p}}^{C\dagger}(\mathbf{r}) c \alpha^\mu \psi_{\tilde{p}}^C(\mathbf{r}), \quad (33)$$

其中(29)/(30)式和(32)/(33)式中的第一项分别代表相对于 $|0_{e^-}; N_{e^-}\rangle$ 和 $|0_{e^+}; N_{e^+}\rangle$ 的规范序(normal ordering). 根据电荷共轭关系(23), (33)式的第一项可以重写为

$$e \left\{ \hat{\phi}^{C\dagger}(x) c \alpha^\mu \hat{\phi}^C(x) \right\} = e c \left\{ \hat{\phi}^T \beta \mathbf{C}^\dagger \alpha^\mu \mathbf{C} \beta \hat{\phi}^{\dagger T}(x) \right\} \quad (34)$$

$$= e c \left\{ \hat{\phi}_\gamma^T(x) (\alpha^\mu)^T_{\gamma\rho} \hat{\phi}_\rho^{\dagger T}(x) \right\} \quad (35)$$

$$= e \left\{ c \alpha^\mu \hat{\phi}(x) \hat{\phi}^\dagger(x) \right\} \quad (36)$$

$$= -e \left\{ \hat{\phi}^\dagger(x) c \alpha^\mu \hat{\phi}(x) \right\}. \quad (37)$$

类似地, 其第二项可以重写为

$$\begin{aligned} e \psi_{\tilde{p}}^{C\dagger}(\mathbf{r}) c \alpha^\mu \psi_{\tilde{p}}^C(\mathbf{r}) &= e \psi_{\tilde{p}}^\dagger(\mathbf{r}) c \alpha^\mu \psi_{\tilde{p}}(\mathbf{r}) \\ &= e \left\langle 0_{e^-}; N_{e^-} \left| c \alpha^\mu \hat{\phi}(x) \hat{\phi}^\dagger(x) \right| 0_{e^-}; N_{e^-} \right\rangle, \end{aligned} \quad (38)$$

1) 对场算符的电荷共轭变换(23)必须先考虑粒子-空穴对应关系, 因此该变换不能用于表达式(20a)和(27a).

从而

$$\hat{j}_{e^+}^\mu(x) = e c \alpha^\mu \hat{\phi}(x) \hat{\phi}^\dagger(x) \quad (39)$$

$$= -e \left\{ \hat{\phi}^\dagger(x) c \alpha^\mu \hat{\phi}(x) \right\} + e \left\langle 0_{e^-}; N_{e^-} \left| c \alpha^\mu \hat{\phi}(x) \hat{\phi}^\dagger(x) \right| 0_{e^-}; N_{e^-} \right\rangle. \quad (40)$$

对 $\hat{j}_{e^-}^\mu(x)$ 和 $\hat{j}_{e^+}^\mu(x)$ 进行等权平均得到

$$\hat{j}^\mu(x) = \frac{1}{2} (\hat{j}_{e^-}^\mu(x) + \hat{j}_{e^+}^\mu(x)) \quad (41)$$

$$= -\frac{1}{2} e [\hat{\phi}^\dagger(x), c \alpha^\mu \hat{\phi}] = -\frac{1}{2} e c \alpha_{\gamma\rho}^\mu [\hat{\phi}_\gamma^\dagger(x), \hat{\phi}_\rho(x)] \quad (42)$$

$$= -e \left\{ \hat{\phi}^\dagger(x) c \alpha^\mu \hat{\phi} \right\} + j_{\text{vp}}^\mu(\mathbf{r}), \quad (43)$$

$$j_{\text{vp}}^\mu(\mathbf{r}) = -e \left\langle \text{vac} \left| \frac{1}{2} [\hat{\phi}^\dagger(x), c \alpha^\mu \hat{\phi}(x)] \right| \text{vac} \right\rangle \quad (44)$$

$$= -\frac{1}{2} e [\psi_p^\dagger(\mathbf{r}) c \alpha^\mu \psi_{\bar{p}}(\mathbf{r}) - \psi_{\bar{p}}^\dagger(\mathbf{r}) c \alpha^\mu \psi_p(\mathbf{r})]. \quad (45)$$

容易验证, (43)、(44)式中的真空态既可以是 $|0\rangle$ 也可以是 $|0_{e^-}; N_{e^-}\rangle$, 只要与相应的定义(19)或(20)匹配即可. 这进一步证明了这两种对Dirac场的二次量子化形式是等价的. $j_{\text{vp}}^0(\mathbf{r})$ (45)就是所谓的真空密度 $\rho_{\text{vp}}(\mathbf{r})$,

$$\rho_{\text{vp}}(\mathbf{r}) = -e \left\langle \text{vac} \left| \frac{1}{2} [\hat{\phi}^\dagger(x), \hat{\phi}(x)] \right| \text{vac} \right\rangle \quad (46)$$

$$= -\frac{1}{2} e [n_-(\mathbf{r}) - n_+(\mathbf{r})], \quad (47)$$

$$n_+(\mathbf{r}) = \psi_p^\dagger(\mathbf{r}) \psi_p(\mathbf{r}) = \psi_{\bar{p}}^{C\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\bar{p}}^C(\mathbf{r}), \quad (48)$$

$$n_-(\mathbf{r}) = \psi_{\bar{p}}^\dagger(\mathbf{r}) \psi_{\bar{p}}(\mathbf{r}) = \psi_p^{C\dagger}(\mathbf{r}) \psi_p^C(\mathbf{r}), \quad (49)$$

其中 $n_+(\mathbf{r})$ 和 $n_-(\mathbf{r})$ 分别代表单电子Dirac方程(10)正能和负能电子的数密度. 如果相应的自由Dirac电子的数密度为 $\bar{n}_+$ 和 $\bar{n}_-$ ($=\bar{n}_+$), 我们有恒等关系 $n_+ + n_- = \bar{n}_+ + \bar{n}_- = 2\bar{n}_-$ [10]. 从而

$$\rho_{\text{vp}}(\mathbf{r}) = -e [n_-(\mathbf{r}) - \bar{n}_-(\mathbf{r})]. \quad (50)$$

很显然, $\rho_{\text{vp}}(\mathbf{r})$ (50)代表真空极化. 另外, 式(47)表明, 在所谓的真空态中, 电子Dirac方程(10)的负能态都被电子占据, 而其正能态都被正电子占据. 如前所述, 后者其实源于填满正电子的“负能海” $|0_{e^+}; N_{e^+}\rangle$, 是电荷共轭的自然结果. 由此可见, 真空态可以视为电子“负

能海” $|0_{e^-}; N_{e^-}\rangle$ 与正电子“负能海” $|0_{e^+}; N_{e^+}\rangle$ 的叠加[11], 其中电子与正电子相互自发湮灭, 从而产生一个既无粒子又无空穴的真空态 $|0\rangle$. 换言之, 真空态并不空, 而是一个极度活跃、充满“泡泡”(Dirac场的量子涨落)的多体系统. 至此我们很清楚地看到, Dirac的空穴理论[4]是不完整的, 应该拓展为“电荷共轭的空穴理论”或“扩展的空穴理论”[12]. 这一点自动体现在了Schwinger[13]于1951年提出的对称化四流密度算符(42)之中. 因此, 我们应将其视为量子电动力学的另一个重要基石. 需要提及的是, 如果采用自由粒子表示, $j_{\text{vp}}^\mu(\mathbf{r})$ (44)在空间任意点都为零, 从而

$$\hat{j}_{\text{fp}}^\mu(x) = -e \hat{\phi}^\dagger(x) c \alpha^\mu \hat{\phi} = -e \left\{ \hat{\phi}^\dagger(x) c \alpha^\mu \hat{\phi} \right\}.$$

这也是大部分量子电动力学专著/教材中所采用的表示, 以至于更普适的(42)式的重要性常常被忽略.

最后, 我们需要特别指出的是, 式(46)等号右边对易子对真空态的期望值只是费米子等时收缩(equation-time contraction, ETC)的一个特例. 更一般地[13],

$$\overline{A(t)B(t)} = \langle \text{vac} | T[A(t)B(t)] | \text{vac} \rangle \quad (51)$$

$$\triangleq \frac{1}{2} \langle \text{vac} | T[A(t)B(t')] | \text{vac} \rangle \Big|_{t'-t \rightarrow 0^+} \quad (52)$$

$$= \langle \text{vac} | \frac{1}{2} [A(t), B(t)] | \text{vac} \rangle \quad (53)$$

其中 T 为时序算符. 很显然, ETC(53)对时间是对称的, 即 t' 从过去和未来逼近 t 的两个表达式 $A(t)B(t)$ 与 $-B(t)A(t)$ 都考虑进来了, 并进行了平均. 该定义与下述等时收缩

$$\overline{A(t)B(t)} = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \langle \text{vac} | T[A(t)B(t+\eta)] | \text{vac} \rangle \quad (54)$$

有质的区别. 后者对时间是不对称的, 只适用于非相对论情况. 有意思的是, ETC(53)自动隐含在Feynman引入的费米传播子之中[11], 以至于其重要性没有得到人们的重视. 相反, 我们应将其视为区分相对论与非相对论量子力学的一个关键点. 类似于ETC(53), 我们可以定义一个针对费米子的非含时“电荷共轭收缩”(charge-conjugated contraction, CCC)[14]

$$\overline{a^p a_q} = \langle 0; \tilde{N} | \frac{1}{2} [a^p, a_q] | 0; \tilde{N} \rangle, \quad p, q \in \text{PES, NES} \quad (55)$$

$$= \frac{1}{2} \left\langle 0; \tilde{N} \left| a^{\tilde{p}} a_{\tilde{q}} \right| 0; \tilde{N} \right\rangle \Big|_{\epsilon_{\tilde{p}} < 0, \epsilon_{\tilde{q}} < 0} - \frac{1}{2} \left\langle 0; \tilde{N} \left| a_q a^p \right| 0; \tilde{N} \right\rangle \Big|_{\epsilon_p > 0, \epsilon_q > 0} \quad (56)$$

$$= -\frac{1}{2} \delta_q^p \text{sgn}(\epsilon_q), \quad p, q \in \text{PES, NES}, \quad (57)$$

以区别于标准的费米子收缩形式

$$a^p a_q = \langle 0; \tilde{N} | \frac{1}{2} [a^p a_q] | 0; \tilde{N} \rangle, \quad p, q \in \text{PES, NES} \quad (58)$$

$$= \delta_{\tilde{q}}^{\tilde{p}} n_{\tilde{q}}. \quad (59)$$

注意, 我们已在(55)和(58)式中将 $|0_{e^-}; N_{e^-}\rangle$ 简记为 $|0; \tilde{N}\rangle$. (57)式虽然看上去非常简单, 但它是非含时Fock空间相对论量子力学的关键. 尤其是, 它允许我们以“自下而上”的方式(即不经过本质上是含时微扰理论的量子电动力学)构建一个“有效量子电动力学”方程(effective quantum electrodynamics, eQED)^[11,14]. 相比之下, 将对应于等时收缩(54)的标准收缩模式(59)用于相对论算符将导致错误的、非相对论形式的平均场.

概括起来, 对狭义相对论的一次量子化(1)/(8)、对Dirac场的二次量子化(19)或(20)、电荷共轭(15)、扩展的空穴理论、对称化的四流密度(42)、等时收缩(53)以及电荷共轭收缩(57), 是相对论量子力学(量子电动力学)的最基本要素.

毫无疑问, 量子电动力学是关于带点粒子(电子、正电子、原子核)电磁相互作用的最高理论, 在超高精度电子光谱计算方面取得了极大成功. 然而, 量子电动力学的计算量巨大, 迄今只能用于最多含有5个电子的单原子/离子体系. 问题是, 对于多电子原子甚至分子体系, 是否有必要考虑量子电动力学效应? 如果是, 怎样简化量子电动力学计算? 对于前者, 我们只需提几个例子: (1) 根据粗略估计^[15], 主要的量子电动力学效应(Lamb位移)对含重元素的化学过程可达1 kcal/mol; (2) 从对Au原子第一电离势和第一亲和能迄今最为精确的理论计算^[16]可以看到, 量子电动力学效应与高阶多体效应(电子相关)属于同一量级; (3) 至于芯层电子性质(如K边电子光谱), 量子电动力学效应对于第三周期元素就已经非常显著^[17]. 因此, 我们的确需要一个有效的多体量子电动力学理论, 以实现含重元素分

子体系的超高精度计算. 在这里, 我们必须清楚地认识到, 量子电动力学之所以计算量如此巨大, 除了需要进行正则化和重整化以消除奇异性和发散性以外, 主要是因为它本质上是一个含时微扰理论, 而含时微扰理论很难处理高阶多体效应. 另外, 量子电动力学的基本假定是相对论效应>量子电动力学效应>多体效应. 这一规律只适用于少体体系, 而多体体系大都遵循“相对论效应~多体效应>量子电动力学效应”的规律. 所以, 从原理上讲量子电动力学就不适用于多体体系, 需要按照“先相对论后电子相关再量子电动力学”的范式^[18], 建立和发展更有效的量子电动力学理论. 在介绍这一理论^[11,14]之前, 我们将首先在第2节介绍如何用有限基组展开的方式来求解Dirac方程(10), 以获得后续电子相关计算所需要的分子轨道. 第3节简要总结了现有的相对论哈密顿量. 我们在第4节着重讨论了如何构造多电子波函数以描述强相关体系. 第5节简要介绍了如何计算电子物料性质. 本文在第6节展望了相对论量子化学未来的发展方向.

2 Dirac方程的矩阵表示

如前所述, 对于类氢离子体系, 我们可以解析求解Dirac方程(10), 但对于多电子体系, 我们必须采取有限基组展开的方式, 构造并求解相应的矩阵方程. 问题是, Dirac算符 D (9)是没有下界的, 随意选取的基函数会导致变分塌陷, 即一些矩阵本征值会出现在最低束缚态与最高负能态之间的禁区内. 虽然“极小-极大原理”^[19,20]可严格消除变分塌陷的问题, 但其算法很难用于实际计算. 从实用的角度看, 按照限制性动能平衡(restricted kinetic balance, RKB)^[21]、非限制性动能平衡(unrestricted kinetic balance, UKB)^[22]、双动能平衡(dual kinetic balance, DKB)^[23]、逆动能平衡(inverse kinetic balance, IKB)^[24]等方案构造基函数更为有效. 经过严格的理论与数值分析, 我们发现RKB是“最小足够”(least adequate)的条件^[24]. 在该方案中, 小分量旋量基函数 $\{f_\mu\}_{\mu=1}^{2N^L}$ 由选定的大分量旋量基函数

$\{g_\mu\}_{\mu=1}^{2N^L}$ 直接产生, 即

$$f_\mu = \frac{\alpha}{2} \Pi g_\mu, \quad \alpha = c^{-1}, \quad \Pi = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \quad \mu = 1, \dots, 2N^L, \quad (60)$$

从而分子四分量旋量轨道 ψ_p 可展开为

$$\psi_p = \begin{pmatrix} \psi_p^L \\ \psi_p^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_\mu C_{\mu p}^L \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ f_\mu C_{\mu p}^S \end{pmatrix}. \quad (61)$$

根据此方案, 扣除电子静止质量(c^2)的Dirac-Hartree-Fock (DHF)方程

$$f\psi_p = \begin{pmatrix} f^{LL} & f^{LS} \\ f^{SL} & f^{SS} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_p^L \\ \psi_p^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_p^L \\ \psi_p^S \end{pmatrix} \epsilon_p, \quad (62)$$

$$f^{LL} = V + J^{LL} - K^{LL} + J^{SS} = f^{LL\dagger}, \quad (63)$$

$$f^{LS} = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} - K^{LS} = f^{SL\dagger}, \quad (64)$$

$$f^{SL} = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} - K^{SL} = f^{LS\dagger}, \quad (65)$$

$$f^{SS} = V - 2c^2 + J^{LL} + J^{SS} - K^{SS} = f^{SS\dagger} \quad (66)$$

的矩阵表示为^[25]

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{M}\mathbf{C}\mathbf{E}, \quad (67)$$

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} \mathbf{F}^{LL} & \mathbf{F}^{LS} \\ \mathbf{F}^{SL} & \mathbf{F}^{SS} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{M} = \begin{pmatrix} \mathbf{M}^{LL} & \mathbf{M}^{LS} \\ \mathbf{M}^{SL} & \mathbf{M}^{SS} \end{pmatrix}, \quad (68)$$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \mathbf{C}^L \\ \mathbf{C}^S \end{pmatrix},$$

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{LL} &= \langle g_\mu | f^{LL} | g_\nu \rangle \\ &= V_{\mu\nu} + [(\mu\nu | \kappa\lambda) - (\mu\lambda | \kappa\nu)] D_{\lambda\kappa}^{LL} \\ &\quad + \frac{\alpha^2}{4} (\mu\nu | \Pi\kappa\Pi\lambda) D_{\lambda\kappa}^{SS}, \end{aligned} \quad (69)$$

$$F_{\mu\nu}^{LS} = \langle g_\mu | f^{LS} | f_\nu \rangle = T_{\mu\nu} - \frac{\alpha^2}{4} (\mu\lambda | \Pi\kappa\Pi\nu) D_{\lambda\kappa}^{LS}, \quad (70)$$

$$F_{\mu\nu}^{SL} = \langle f_\mu | f^{SL} | g_\nu \rangle = T_{\mu\nu} - \frac{\alpha^2}{4} (\Pi\mu\Pi\lambda | \kappa\nu) D_{\lambda\kappa}^{SL}, \quad (71)$$

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{SS} &= \langle f_\mu | f^{SS} | f_\nu \rangle \\ &= \frac{\alpha^2}{4} W_{\mu\nu} - T_{\mu\nu} + \frac{\alpha^2}{4} (\Pi\mu\Pi\nu | \kappa\lambda) D_{\lambda\kappa}^{LL} \\ &\quad + \frac{\alpha^4}{16} [(\Pi\mu\Pi\nu | \Pi\kappa\Pi\lambda) - (\Pi\mu\Pi\lambda | \Pi\kappa\Pi\nu)] D_{\lambda\kappa}^{SS}, \end{aligned} \quad (72)$$

$$\begin{aligned} V_{\mu\nu} &= \langle g_\mu | V | g_\nu \rangle, \quad T_{\mu\nu} = \langle g_\mu | \frac{p^2}{2} | g_\nu \rangle, \\ W_{\mu\nu} &= \langle g_\mu | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} V \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} | g_\nu \rangle, \quad S_{\mu\nu} = \langle g_\mu | g_\nu \rangle, \end{aligned} \quad (73)$$

$$\mathbf{M}^{LL} = \mathbf{S}, \quad \mathbf{M}^{SS} = \frac{\alpha^2}{2} \mathbf{T}, \quad \mathbf{M}^{LS} = \mathbf{M}^{SL} = \mathbf{0}. \quad (74)$$

其中各分量密度矩阵为

$$\mathbf{D}^{XY} = \mathbf{C}^X \mathbf{n} \mathbf{C}^{Y\dagger}, \quad X, Y = L, S, \quad (75)$$

$\mathbf{n}$ 为占据数对角矩阵.

需要指出的是, 人们一度认为RKB方案(60)是近似的(即使完备基函数也得不到精确解), 但可以证明^[25], 这里的“限制”实际上只是对称性的要求: ψ_p 的大分量 ψ_p^L 、小分量 ψ_p^S 具有相反的字称, 因此用于展开它们的基函数也必须具有正好相反的字称, 而 $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}$ 算符正好实现了这一要求. 说“RKB是近似的”就像说“有限基组是近似的”一样, 没有什么意义. 另外, 有限的RKB基函数也能保证正能态的非相对论极限, 并且能以与非相对论计算差不多的速度收敛到完备基函数极限^[26]. 再者, RKB (60)也是各种二分量相对论理论的嵌入条件^[25], 因此可将其视为相对论量子化学的一个基石.

DHF矩阵方程(67)的维数是 $4N^L$, 对角化后得到 $2N^L$ 个正能态和 $2N^L$ 个负能态, 二者之间的能隙为 $2c^2 \approx 1 \text{ MeV}$, 在迭代过程中只要将电子布局在最低的正能态即可避免变分塌陷. 根据微扰理论, 占据的正能态与未占据的正能态之间的混合将降低总能量, 而它们与未占据的负能态之间的混合将升高总能量. 有意思的是, 如果忽略真空极化和电子自能(见下), 即使是从填满的“负能海”出发, 我们也将得到相同的DHF矩阵方程(67)^[27]. 更一般地, 对于任意有效单电子方法或物理性质, 填满的和空的“负能海”将给出相同的结果^[8].

3 相对论哈密顿量

有了单电子Dirac算符, 问题是如何构造多电子哈密顿量. 一个自然的做法是直接加进电子与电子之间的Coulomb相互作用 V_C , 从而得到Dirac-Coulomb (DC)哈密顿量. 既然瞬时Gaunt (V_G)、Breit (V_B)项也可以通过半经典的方式得到^[28], 它们也可以加进来, 进而得到Dirac-Coulomb-Gaunt/Breit (DCG/DCB)哈密顿量, 即

$$H = \sum_{i=1}^N D(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V(r_{ij}), \quad (76)$$

$$D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + (\beta - 1)mc^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|}, \quad (77)$$

$$V(r_{12}) = V_C(r_{12}) + V_B(r_{12}), \quad (78)$$

$$V_C(r_{12}) = \frac{1}{r_{12}}, \quad (79)$$

$$V_B(r_{12}) = V_G(r_{12}) + V_g(r_{12}), \quad (80)$$

$$V_G(r_{12}) = -\frac{\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j}{r_{12}}, \quad (81)$$

$$V_g(r_{12}) = \frac{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2}{2r_{12}} - \frac{(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{2r_{12}^3}. \quad (82)$$

然而, 与Schrödinger-Coulomb(SC)哈密顿量具有很好的数学和能谱性质不同, 这些一次量子化、组态空间的相对论哈密顿量有很多数学上和物理上的问题^[8,14], 例如, (1) 这些哈密顿量是否有束缚态, 甚至是否是自伴的(self-adjoint), 都没有得到严格的数学证明; (2) 在相对论量子力学中粒子数是不守恒的, 只有电荷是守恒的. 因此这些保持电子数 N 不变的哈密顿量本身就不符合量子力学基本原理. 由此我们可以得出两个结论: (1) 精确求解DC/DCG/DCB方程 $H\Psi = E\Psi$ 是毫无意义的, 除非感兴趣其数学解; (2) 如果依然要采用这些哈密顿量进行电子结构计算, 唯一自洽的方式是一开始就引入无虚对近似(no-pair approximation, NPA), 即将这些哈密顿量投影到正能态空间. 然而, 用于构造投影算符的正能态取决于不能唯一定义的有效势, 因此由投影后的DC/DCG/DCB哈密顿量计算的总能量是不唯一的, 总是依赖有效势的选取. 即使有办法^[29]减小这种量级为 $(Z\alpha)^3$ 的不确定性, 如何处理负能态对电子相关的贡献依然是一次量子化、组态空间框架下无法解决的问题. 要真正解决这些问题, 我们必须在基于二次量子化的Fock空间框架下建立一个有效的量子电动力学方程^[11,14].

以后不加说明时, 带波浪的轨道指标(如 $\tilde{i}$, $\tilde{j}$ 等)都指负能态, 占据、非占据的正能态分别用 i 、 j 、 k 、 l 和 a 、 b 、 c 、 d 等标记, 而任意轨道用 p 、 q 、 r 、 s 等标记.

3.1 有效量子电动力学哈密顿量

正如在引言中所强调的, 基于二次量子化的Fock空间才是描述相对论电子的正确框架. 更具体地说, “扩展的空穴理论”或“填满的负能海+电荷共轭”^[12]才

是构造多电子相对论哈密顿量的正确途径. 既然任何二次量子化都要首先定义一个真空态和相应的湮灭与产生算符, 我们先引入一个初始二次量子化的Dirac场:

$$\hat{\phi}(\mathbf{r}) = a_p \psi_p(\mathbf{r}), \quad a_p |\text{vac}\rangle = 0, \quad p \in \text{PES, NES}. \quad (83)$$

之所以说式(83)是对Dirac场的“初始二次量子化”, 是因为它并不区分“负能海”是填满的还是空的. 为了普适性, 假定 ψ_p 为下述Dirac方程的本征态:

$$(D + U)\psi_p = \epsilon_p \psi_p, \quad (84)$$

其中 $U(r)$ 代表任意局域或非局域的屏蔽势. 由此我们得到下述二次量子化的DC/DCG/DCB哈密顿量:

$$\mathcal{H} = D_p^q a_q^p + \frac{1}{2} g_{pq}^{rs} a_{rs}^{pq}, \quad p, q, r, s \in \text{PES, NES}, \quad (85)$$

$$D_p^q = \langle \psi_p | D | \psi_q \rangle, \quad (86)$$

$$g_{pq}^{rs} = \langle \psi_p \psi_q | V(r_{12}) | \psi_r \psi_s \rangle,$$

$$a_q^p = a^p a_q, \quad a_{rs}^{pq} = a^p a^q a_s a_r. \quad (87)$$

在有限基组表示下, 填满的“负能海”可以通过将费米能级 ϵ_F 设置在能量最低的占据负能态之下来实现. N 电子体系的总能量 E 就是 $\Psi(N; \tilde{N})$ 和 $\Psi(0; \tilde{N})$ 这两个状态之间的能量差^[8], 即

$$E = \langle \Psi(N; \tilde{N}) | \mathcal{H} | \Psi(N; \tilde{N}) \rangle - \langle \Psi(0; \tilde{N}) | \mathcal{H} | \Psi(0; \tilde{N}) \rangle. \quad (88)$$

为了计算(88)式右边的第一项, 我们可以将费米能级 ϵ_F 移动到最低正能态与最高占据负能态之间, 即将哈密顿量 $\mathcal{H}$ (85)对参考态 $|\tilde{0}; \tilde{N}\rangle$ 进行规范序变换. 正是在这里, 我们必须采用前述“电荷共轭收缩”(charge-conjugated contraction, CCC) (57)方案^[14]. 例如,

$$a_q^p = \{a^p a_q\}_n + \langle \tilde{0}; \tilde{N} | \frac{1}{2} [a^p, a_q] | \tilde{0}; \tilde{N} \rangle, \quad (89)$$

$$p, q \in \text{PES, NES}$$

$$= \{a^p a_q\}_n - \frac{1}{2} \delta_q^p \text{sgn}(\epsilon_q), \quad p, q \in \text{PES, NES}, \quad (90)$$

其中

$$\{a^p a_q\}_n = \begin{cases} a^p a_q, & \epsilon_p > 0, \epsilon_q > 0, \\ a^p a_q, & \epsilon_p > 0, \epsilon_q < 0, \\ a^p a_q, & \epsilon_p < 0, \epsilon_q > 0, \\ -a_q a^p, & \epsilon_p < 0, \epsilon_q < 0. \end{cases} \quad (91)$$

从而有

$$D_p^q a_q^p = D_p^q \{a^p a_q\}_n + C_{1n}, \quad C_{1n} = -\frac{1}{2} D_p^p \text{sgn}(\epsilon_p). \quad (92)$$

重复利用(57)式可得

$$\begin{aligned} a_{rs}^{pq} &= \{a_{rs}^{pq}\}_n - \frac{1}{2} \{ \delta_r^p a_s^q \text{sgn}(\epsilon_r) + \delta_s^q a_r^p \text{sgn}(\epsilon_s) \\ &\quad - \delta_r^q a_s^p \text{sgn}(\epsilon_r) - \delta_s^p a_r^q \text{sgn}(\epsilon_s) \}_n \\ &\quad + \frac{1}{4} (\delta_r^p \delta_s^q - \delta_r^q \delta_s^p) \text{sgn}(\epsilon_r) \text{sgn}(\epsilon_s), \end{aligned} \quad (93)$$

从而可将双体算符写为

$$\frac{1}{2} g_{pq}^{rs} a_{rs}^{pq} = \frac{1}{2} g_{pq}^{rs} \{a_{rs}^{pq}\}_n + Q_p^q \{a_q^p\}_n + C_{2n}, \quad (94)$$

$$Q_p^q = \tilde{Q}_p^q + \bar{Q}_p^q = -\frac{1}{2} \bar{g}_{ps}^{qs} \text{sgn}(\epsilon_s), \quad (95)$$

$$\tilde{Q}_p^q = -\frac{1}{2} g_{ps}^{qs} \text{sgn}(\epsilon_s), \quad (96)$$

$$\bar{Q}_p^q = \frac{1}{2} g_{ps}^{sq} \text{sgn}(\epsilon_s), \quad (97)$$

$$C_{2n} = \frac{1}{8} \bar{g}_{pq}^{pq} \text{sgn}(\epsilon_p) \text{sgn}(\epsilon_q) = -\frac{1}{4} Q_p^p \text{sgn}(\epsilon_p). \quad (98)$$

需要特别指出的是, C_{1n} (92)、 $\tilde{Q}$ (96)、 $\bar{Q}$ (97)以及 C_{2n} (98)中对轨道指标的加和包括所有的正能态和负能态, 不管是占据的还是非占据的. 因此, 在填满的“负能海”的图像下, 哈密顿量 $\mathcal{H}$ (85)可写为

$$\mathcal{H} = H_a^{\text{QED}} + C_n, \quad (99)$$

$$H_a^{\text{QED}} = D_p^q \{a_q^p\}_n + Q_p^q \{a_q^p\}_n + \frac{1}{2} g_{pq}^{rs} \{a_{rs}^{pq}\}_n, \quad (100)$$

$$\begin{aligned} C_n &= C_{1n} + C_{2n} = \langle 0; \tilde{N} | H | 0; \tilde{N} \rangle \\ &= -\frac{1}{2} D_p^p \text{sgn}(\epsilon_p) - \frac{1}{4} Q_p^p \text{sgn}(\epsilon_p). \end{aligned} \quad (101)$$

其中 H_a^{QED} (100)正是我们所需的“有效量子电动力学”(effective quantum electrodynamics, eQED)哈密顿量^[14], 它可以描述所有的电子——正电子对效应, 以及真空极化 $\tilde{Q}$ (96) (图2(b))和电子自能 $\bar{Q}$ (97) (图2(c)). 关于该哈密顿量的详细讨论和应用, 请参见综述[9,12], 这里我们只强调以下几点: 真空极化 $\tilde{Q}$ (96)和电子自能 $\bar{Q}$ (97)源于“电荷共轭收缩”(57), 二者之和 Q (95)就是所谓的Lamb位移, 是主要的量子电动力学效应. 相比之下, 如果采用费米子的标准收缩格式(59), 我们将得到一个仅源于占据负能态的Hartree-Fock有

图2 单光子交换作用((100)式的最后一项) (a)、真空极化(96) (b)以及电子自能(97) (c)的图形表示

Figure 2 Diagrammatic representation of the one-photon exchange (the last term of Eq. (100)) (a), vacuum polarization (96) (b) and electron self-energy (97) (c).

效势 $\tilde{V}_{\text{HF}}$ (注: $(\tilde{V}_{\text{HF}})_p^q = \bar{g}_{pj}^{qj} = g_{pj}^{qj} - g_{jp}^{qj}$). 因为有无穷多的占据负能态 $\{\psi_j\}$, $\tilde{V}_{\text{HF}}$ 对正能态电子是无穷排斥的(注: 对任意 j , $\bar{g}_{ij}^{ij} > 0$), 从而没有原子是稳定存在的! 这显然是错误的.

除了上述代数推导过程, eQED哈密顿量(100)还可以通过图形技术获得^[9,11]. 这两种方式都是“自下而上”的, 而不是从量子电动力学本身出发, 通过适当近似这种“自上而下”的方式得来的. 之所以要强调这一点, 是因为量子电动力学的基本工具是Feynman费米传播子和光子传播子, 没有本征值意义下的哈密顿量. 实际上, 量子电动力学只提供计算电子总能量的方案, 需要从能量表达式“提出”哈密顿量^[30]. 所以这两种方式有根本的区别.

鉴于任意哈密顿量对电子——电子相互作用都是一阶的, eQED哈密顿量(100)是完整的、最准确的相对论多电子哈密顿量, 即Lamb位移之外的量子电动力学效应已经超出了哈密顿量的范畴, 只能通过高阶量子电动力学理论来计算.

类似于Schrödinger-Coulomb哈密顿量对Hartree-Fock态的规范序变换, 我们可以进一步将 H_a^{QED} 对参考态 $|N; 0\rangle$ 进行规范序变换. 既然这里只涉及正能态, 我们须采用标准的收缩模式, 例如,

$$\begin{aligned} a^p a_q &= \langle N; \tilde{N} | \{a^p a_q\} | N; \tilde{N} \rangle \\ &= \langle N; 0 | a^p a_q | N; 0 \rangle = \delta_q^p n_q, \quad \epsilon_q > 0. \end{aligned} \quad (102)$$

更具体地^[27],

$$D_p^q \{a_q^p\}_n = D_p^q \{a_q^p\}_F + D_i^i, \quad (103)$$

$$Q_p^q \{a_q^p\}_n = Q_p^q \{a_q^p\}_F + Q_i^i, \quad (104)$$

$$\frac{1}{2}g_{pq}^{rs}\{a_{rs}^{pq}\}_n = \frac{1}{2}g_{pq}^{rs}\{a_{rs}^{pq}\}_F + (V_{\text{HF}})_p^q\{a_q^p\}_F + \frac{1}{2}(V_{\text{HF}})_i^j, \quad (105)$$

从而

$$H_a^{\text{QED}} = H_F^{\text{QED}} + E^{[1]}, \quad (106)$$

$$H_F^{\text{QED}} = f_p^q\{a_q^p\}_F + \frac{1}{2}g_{pq}^{rs}\{a_{rs}^{pq}\}_F, \quad (107)$$

$$f_p^q = (f_e)_p^q + Q_p^q, \quad (108)$$

$$(f_e)_p^q = D_p^q + (V_{\text{HF}})_p^q, \quad (V_{\text{HF}})_p^q = \bar{g}_{pj}^{qi}, \quad (109)$$

$$E^{[1]} = \langle N; \bar{0} | H_a^{\text{eQED}} | N; \bar{0} \rangle = E_{\text{np}}^{[1]} + Q_i^i, \quad (110)$$

$$E_{\text{np}}^{[1]} = \left(D + \frac{1}{2}V_{\text{HF}} \right)_i^i. \quad (111)$$

其中 f_e (109) 就是分子轨道表象下的 Fock 算符 (参见原子轨道表象下的 Fock 算符 F (68)).

eQED 哈密顿量 (100)/(106) 可以与任意多体理论相结合, 计算多电子体系的总能量. 比如, 零至二阶能量为^[14]

$$E^{(0)} = \sum_i^N \epsilon_i, \quad (112)$$

$$E^{(1)} = \left(\frac{1}{2}V_{\text{HF}} - U + Q \right)_i^i, \quad (113)$$

$$E^{(2)} = E_1^{(2)} + E_2^{(2)}, \quad (114)$$

$$E_1^{(2)} = E_{\text{FS},1}^{(2)} + E_{Q,1}^{(2)}, \quad (115)$$

$$E_{\text{FS},1}^{(2)} = \frac{(V_{\text{HF}} - U)_i^a (V_{\text{HF}} - U)_a^i}{\epsilon_i - \epsilon_a} + \frac{(V_{\text{HF}} - U)_i^a (V_{\text{HF}} - U)_a^{\bar{i}}}{\epsilon_i - \epsilon_a} - \frac{U_i^a U_a^{\bar{i}}}{\epsilon_i - \epsilon_a} - \frac{U_i^{\bar{i}} U_i^a}{\epsilon_i - \epsilon_i}, \quad (116)$$

$$E_{Q,1}^{(2)} = \frac{(V_{\text{HF}} - U)_i^a Q_a^i + Q_i^a (V_{\text{HF}} - U)_a^i + Q_i^a Q_a^i}{\epsilon_i - \epsilon_a} + \frac{(V_{\text{HF}})_i^a Q_a^{\bar{i}} + Q_i^a (V_{\text{HF}})_a^{\bar{i}}}{\epsilon_i - \epsilon_a} - \frac{Q_i^{\bar{i}} Q_i^{\bar{i}} - U_i^{\bar{i}} Q_i^{\bar{i}} - Q_i^{\bar{i}} U_i^{\bar{i}}}{\epsilon_i - \epsilon_i}, \quad (117)$$

$$E_2^{(2)} = \frac{1}{4} \frac{\bar{g}_{ij}^{ab} \bar{g}_{ab}^{ij}}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} + \frac{1}{2} \frac{\bar{g}_{ij}^{ab} \bar{g}_{ab}^{\bar{i}\bar{j}}}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} - \frac{1}{4} \frac{\bar{g}_{ij}^{ij} \bar{g}_{ij}^{\bar{i}\bar{j}}}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_i - \epsilon_j} - \frac{1}{2} \frac{\bar{g}_{ij}^{ia} \bar{g}_{ia}^{\bar{i}\bar{j}}}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_i - \epsilon_a}. \quad (118)$$

作为 eQED 哈密顿量 (100)/(106) 的另一个应用, 我们建立了 N 个电子、 M 个正电子体系的量子电动力学自洽场理论^[12].

有效势 Q (95) 只局限于原子核附近, 所以可以将其拟合成一个模型势^[31,32], 以大大简化计算.

3.2 无虚对近似下的相对论哈密顿量

鉴于所有化学问题和大部分物理问题都是只涉及价层电子的低能过程, 电子-正电子对的产生与湮灭效应可以忽略不计, 因此相对论电子结构计算大都采用无虚对近似. 无虚对相对论哈密顿量包括四分量、准四分量和二分量三大类型, 在此予以简单介绍, 更详细的内容可参见有关综述^[25,27,33-36].

3.2.1 四分量

首先, 将 H_a^{eQED} (100) 中的轨道指标局限于正能态即可得到下述无虚对 eQED 哈密顿量:

$$H_+^{\text{QED}} = D_p^q a_q^p + Q_p^q a_q^p + \frac{1}{2} g_{pq}^{rs} a_{rs}^{pq}, \quad p, q, r, s \in \text{PES} \quad (119)$$

$$= (f_e + Q)_p^q \{a_q^p\}_F + \frac{1}{2} g_{pq}^{rs} \{a_{rs}^{pq}\}_F + E^{[1]}, \quad p, q, r, s \in \text{PES}. \quad (120)$$

这也是 Shabaev^[30] 从量子电动力学出发以“自上而下”的方式所得到的哈密顿量. 如前所述, 无虚对近似下的总能量都有量级为 $(Z\alpha)^3$ 的不确定性. 数值计算表明, 这种不确定性可由下述校正项基本消除^[37]:

$$E_{\text{pc}}^{(2)} = \frac{(V_{\text{HF}})_i^{\bar{i}} U_i^{\bar{i}} + U_i^{\bar{i}} (V_{\text{HF}})_i^{\bar{i}} - U_i^{\bar{i}} U_i^{\bar{i}}}{\epsilon_i - \epsilon_i}, \quad (121)$$

其中 U 是产生轨道时所选取的有效势 (见方程 (84)). 由此我们可以建立一个不依赖势场 (potential-independent, PI) 的无虚对 eQED 哈密顿量^[27]:

$$H_+^{\text{PI-QED}} = (f_e + Q - U)_p^q \{a_q^p\}_F + \frac{1}{2} g_{pq}^{rs} \{a_{rs}^{pq}\}_F = E^{[1]} + E_{\text{pc}}^{(2)}, \quad p, q, r, s \in \text{PES}. \quad (122)$$

忽略上式中的 Lamb 位移 Q 即得不依赖势场的无虚对 DCB 哈密顿量:

$$H_+^{\text{PI-DCB}} = (f_e - U)_p^q \{a_q^p\}_F + \frac{1}{2} g_{pq}^{rs} \{a_{rs}^{pq}\}_F + E_{\text{np}}^{[1]} + E_{\text{pc}}^{(2)}, \quad p, q, r, s \in \text{PES}. \quad (123)$$

进一步忽略依赖于势场 U 的校正项即得标准的无虚对DCB哈密顿量:

$$H_+^{\text{DCB}} = (f_e)_p^q \{a_q^p\}_F + \frac{1}{2} g_{pq}^{rs} \{a_{rs}^{pq}\}_F + E_{np}^{[1]}, \quad (124)$$

$p, q, r, s \in \text{PES}$.

这也是现今“无虚对相对论量子化学”普遍采用的DCB哈密顿量.

3.2.2 准四分量

前述四分量相对论理论首先产生正能态和负能态,但在电子相关能计算中只考虑正能态.问题是如何一开始就避免负能态.实际上,这可以用两种方式实现.其一是保持四分量结构但“冻结”负能态,其二是“移除”负能态,从而得到仅描述电子的二分量相对论理论.其区别在于,前者采用未变换的四分量哈密顿量,但一开始就引入了近似,而后者则是先引入变换了的有效哈密顿量,再进行适当的近似.但需要特别强调的是,两者所采用的近似都源于相同的物理事实——相对论效应的局域性,所以是完全等价的.另外,这些近似比其他误差来源(例如,单电子和多电子基函数的截断误差,以及实验结果的不确定性等)要小一到两个数量级,因此可以说这些近似根本不是近似.

第一种方案基于以下事实:虽然四分量原子轨道的小分量和大量在形成分子的过程中都发生了改变,但它们的比例关系 S/L 却几乎不变^[38,39](见文献[12]中的图5).因此,四分量分子轨道 ψ_i 可以只用正能态四分量原子轨道 $\{\phi_{+, \mu}\}$ 来展开^[40],即

$$\psi_i = \sum_{\mu} \phi_{+, \mu} C_{\mu i} = \sum_{\mu} \begin{pmatrix} \phi_{+, \mu}^L \\ \phi_{+, \mu}^S \end{pmatrix} C_{\mu i}, \quad (125)$$

其中 $\{\phi_{+, \mu}\}$ 由求解自由原子的Dirac方程获得,通常是采用球形对称、非极化的电子组态,因而只需求解径向Dirac方程.该方案与RKB方案(61)之间的差别是显而易见的:在该方案中大、小分量基函数是绑定的,而在RKB方案中大、小分量基函数是相互独立的.该方案给出如下“投影的四分量”(projected four-component, P4C)方法^[40]

$$\mathbf{F}_+^{\text{P4C}} \mathbf{C} = \mathbf{S}_+^{\text{P4C}} \mathbf{C} \epsilon, \quad (126)$$

$$\begin{aligned} (F_+^{\text{P4C}})_{\mu\nu} &= \langle \phi_{+, \mu}^L | V | \phi_{+, \nu}^L \rangle + \langle \phi_{+, \mu}^S | c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} | \phi_{+, \nu}^L \rangle \\ &+ \langle \phi_{+, \mu}^L | c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} | \phi_{+, \nu}^S \rangle + \langle \phi_{+, \mu}^S | V - 2mc^2 | \phi_{+, \nu}^S \rangle \\ &+ [(\phi_{+, \mu}^L \phi_{+, \nu}^S | \phi_{+, \rho}^L \phi_{+, \sigma}^S) - (\phi_{+, \mu}^S \phi_{+, \nu}^L | \phi_{+, \rho}^S \phi_{+, \sigma}^L)] D_{\sigma\rho}, \\ \mathbf{D} &= \mathbf{C} \mathbf{n} \mathbf{C}^\dagger, \end{aligned} \quad (127)$$

$$(S_+^{\text{P4C}})_{\mu\nu} = \langle \phi_{+, \mu} | \phi_{+, \nu} \rangle = \langle \phi_{+, \mu}^L | \phi_{+, \nu}^L \rangle + \langle \phi_{+, \mu}^S | \phi_{+, \nu}^S \rangle. \quad (128)$$

$\mathbf{F}_+^{\text{P4C}}$ 矩阵的维数是 $2N^L$ 而不是 $4N^L$.也就是说,分子的负能态被完全屏蔽掉了.这相当于忽略了成键作用引起的原子正、负能态之间的转动,由此引入的误差为 $(Z\alpha)^4$ 量级,对常规计算精度没有任何影响^[38,40,41].进一步引入模型小分量近似(model small component approximation, MSCA),即可获得一个准四分量(quasi-four-component, Q4C)方法^[41].之所以称为“准四分量”,是因为它形式上是四分量的,但计算过程却是二分量的. Q4C的哈密顿量为

$$H_+^{\text{Q4C}} = E_{\text{ref}}^{\text{Q4C}} + f_{pq}^{\text{Q4C}} \{a_q^p\} + \frac{1}{2} g_{pq}^{rs} \{a_{rs}^{pq}\}. \quad (129)$$

f_+^{Q4C} 矩阵元的表达式已经在文献[25]和[35]中给出,在这里不再重复,但需强调两点: Q4C与二分量方法具有完全相同的积分变换和电子相关处理方式^[25,35],因此在计算量上与二分量方法完全一致; Q4C的一个显著优点是没有所谓的绘景变化误差(picture-change error, PCE)^[42],而所有二分量方法都要明确消除这些误差.很显然,可以将有效势 Q (95)的模型谱形式^[31,32]加进 f_+^{Q4C} 之中,建立QED@Q4C方法.

3.2.3 二分量

所谓二分量相对论理论就是通过适当的变换,将Dirac方程的负能态(正电子自由度)与正能态(电子自由度)去耦合,从而得到仅描述电子的有效相对论哈密顿量(effective relativistic Hamiltonian).这种变换既可以是酉变换,也可以是“去除小分量”(elimination of the small component, ESC).然而,除了自由粒子这一特例,这两种对Dirac算符的变换都得不到封闭的解析形式,而只能得到各种近似的二分量(approximate two-component, A2C)相对论哈密顿量^[43~46].不仅如此,如何避免高阶项中的奇异性也是难以解决的问题^[47].更具讽刺意味的是,这些A2C算符比Dirac算符还要复杂.而且相对于四分量方法, A2C的计算效率并没有真正提

高. 事情于1997年发生了根本性的变化: Dyll^[48]发现, 对矩阵Dirac方程(67)进行一步ESC操作即可获得一个与原方程具有完全相同计算精度的二分量相对论理论 NESC (normalized elimination of the small component). 然而, 不幸的是, NESC虽然是精确的, 但计算量比矩阵Dirac方程大得多. 也就是说, NESC解决了二分量相对论理论的精度问题但没有解决效率问题. 其后, 人们相继发展了对矩阵Dirac方程进行两步^[49-51], 甚至多步^[52-54]变换的方法, 但所得结果均比NESC复杂得多. 问题的真正解决源于本文作者与合作者的工作^[55,56]. 该工作的核心点有两个: (1) 建立了对矩阵Dirac方程进行一步块对角化时所必须满足的态普适(state-universal)去耦合条件^[55], 解决了NESC理论^[48]的基本缺陷^[57]; (2) 建立了正确的归一化条件^[56], 解决了前期工作中的错误. 现在, 基于这两个工作发展起来的(一步)精确二分量(exact two-component, X2C)^[58]相对论理论已经成为相对论量子化学的主流方法, 多个量子化学计算软件^[40,59-72]实现了该功能. 下面对X2C进行简单的介绍.

为了简化标记, 我们将(67)式改写成如下形式:

$$\mathbf{h}\mathbf{C} = \mathbf{M}\mathbf{C}E, \quad (130)$$

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} \mathbf{h}_{11} & \mathbf{h}_{12} \\ \mathbf{h}_{21} & \mathbf{h}_{22} \end{pmatrix} = \mathbf{h}^\dagger, \quad (131)$$

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \mathbf{S}_{11} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{S}_{22} \end{pmatrix} = \mathbf{M}^\dagger,$$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \mathbf{A}_+ & \mathbf{A}_- \\ \mathbf{B}_+ & \mathbf{B}_- \end{pmatrix},$$

并定义如下关系

$$\mathbf{B}_+ = \mathbf{X}\mathbf{A}_+, \quad \mathbf{A}_- = \tilde{\mathbf{X}}\mathbf{B}_-, \quad (132)$$

其中 $\mathbf{X}$ 是正能态小分量与大分量展开系数之间的比例关系, 而 $\tilde{\mathbf{X}}$ 则是负能态小分量与大分量展开系数之间的比例关系(注: 对于负能态, 上分量比下分量小). 众所周知, 有无穷多的酉变换可以实现对一个厄米矩阵的块对角化. 在这里我们采取如下的形式^[25]:

$$\mathbf{U}_X = \mathbf{\Omega}_N \mathbf{\Omega}_D, \quad (133)$$

$$\mathbf{\Omega}_N = \begin{pmatrix} \mathbf{R}_+^\dagger & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{R}_-^\dagger \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{\Omega}_D = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{X}^\dagger \\ \tilde{\mathbf{X}}^\dagger & \mathbf{I} \end{pmatrix},$$

其中^[56]

$$\mathbf{R}_+ = \left(\mathbf{S}_{11}^{-1} \tilde{\mathbf{S}}_+ \right)^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{S}_{11}^{-\frac{1}{2}} \left(\mathbf{S}_{11}^{-\frac{1}{2}} \tilde{\mathbf{S}}_+ \mathbf{S}_{11}^{-\frac{1}{2}} \right)^{-\frac{1}{2}} \mathbf{S}_{11}^{\frac{1}{2}}, \quad (134)$$

$$\mathbf{R}_- = \left(\mathbf{S}_{22}^{-1} \tilde{\mathbf{S}}_- \right)^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{S}_{22}^{-\frac{1}{2}} \left(\mathbf{S}_{22}^{-\frac{1}{2}} \tilde{\mathbf{S}}_- \mathbf{S}_{22}^{-\frac{1}{2}} \right)^{-\frac{1}{2}} \mathbf{S}_{22}^{\frac{1}{2}}, \quad (135)$$

$$\tilde{\mathbf{S}}_+ = \mathbf{S}_{11} + \mathbf{X}^\dagger \mathbf{S}_{22} \mathbf{X}, \quad (136)$$

$$\tilde{\mathbf{S}}_- = \mathbf{S}_{22} + \tilde{\mathbf{X}}^\dagger \mathbf{S}_{11} \tilde{\mathbf{X}}. \quad (137)$$

由条件 $\mathbf{U}_X \mathbf{M} \mathbf{U}_X^\dagger = \mathbf{M}$ 可得

$$\tilde{\mathbf{X}} = -\mathbf{S}_{11}^{-1} \mathbf{X}^\dagger \mathbf{S}_{22}. \quad (138)$$

该式表明 $\tilde{\mathbf{X}}$ 由 $\mathbf{X}$ 唯一确定, 而 $\mathbf{X}$ 由条件 $(\mathbf{U}_X \mathbf{h} \mathbf{U}_X^\dagger)_{21} = \mathbf{0}$ 确定, 即

$$\mathbf{h}_{21} + \mathbf{h}_{22} \mathbf{X} = \mathbf{S}_{22} \mathbf{X} \mathbf{S}_{11}^{-1} \mathbf{L}_+^{\text{UESC}}, \quad \mathbf{L}_+^{\text{UESC}} = \mathbf{h}_{11} + \mathbf{h}_{12} \mathbf{X}, \quad (139)$$

$$= \mathbf{S}_{22} \mathbf{X} \tilde{\mathbf{S}}_+^{-1} \mathbf{L}_+^X, \quad X = \text{NESC, SESC}. \quad (140)$$

对(130)式进行 $\mathbf{U}_X$ (133)变换即得

$$(\mathbf{U}_X \mathbf{h} \mathbf{U}_X^\dagger) \mathbf{C}_X = \begin{pmatrix} \mathbf{f}_+^{\text{X2C}} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{f}_-^{\text{X2C}} \end{pmatrix} \mathbf{C}_X = \mathbf{M} \mathbf{C}_X E, \quad (141)$$

$$\mathbf{C}_X = (\mathbf{U}_X^\dagger)^{-1} \mathbf{C} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{U}_X \mathbf{M} \mathbf{C} = \begin{pmatrix} \mathbf{C}_+ & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{C}_- \end{pmatrix}. \quad (142)$$

(141)式的左上块即是描述电子正能态的二分量方程

$$\mathbf{f}_+^{\text{X2C}} \mathbf{C}_+ = \mathbf{S}_{11} \mathbf{C}_+ E_+, \quad (143)$$

$$\mathbf{f}_+^{\text{X2C}} = \mathbf{R}_+^\dagger \mathbf{L}_+^X \mathbf{R}_+, \quad X = \text{NESC, SESC}, \quad (144)$$

$$\mathbf{L}_+^{\text{NESC}} = \mathbf{h}_{11} + \mathbf{h}_{12} \mathbf{X} + \mathbf{X}^\dagger \mathbf{h}_{21} + \mathbf{X}^\dagger \mathbf{h}_{22} \mathbf{X}, \quad (145)$$

$$\mathbf{L}_+^{\text{SESC}} = \frac{1}{2} (\tilde{\mathbf{S}}_+ \mathbf{S}_{11}^{-1} \mathbf{L}_+^{\text{UESC}} + c.c.), \quad (146)$$

$$\mathbf{C}_+ = \mathbf{R}_+^{-1} \mathbf{A}_+. \quad (147)$$

这里, UESC、NESC和SESC分别代表未归一化的(un-normalized)、归一化的(normalized)^[48]和对称化的(symmetrized)^[38]去除小分量(ESC). $\mathbf{L}_+^{\text{NESC}}$ (145)是NESC哈密顿量^[48], $\mathbf{L}_+^{\text{SESC}}$ (146)^[55]是SESC哈密顿量^[38], 而(140)式源于恒等关系 $\mathbf{S}_{11}^{-1} \mathbf{L}_+^{\text{UESC}} = \tilde{\mathbf{S}}_+^{-1} \mathbf{L}_+^X$ ^[73] (因为 $\mathbf{L}_+^{\text{UESC}} \mathbf{A}_+ = \mathbf{S}_{11} \mathbf{A}_+ E_+$, $\mathbf{L}_+^X \mathbf{A}_+ = \tilde{\mathbf{S}}_+ \mathbf{A}_+ E_+$, 所以

$$\mathbf{S}_{11}^{-1} \mathbf{L}_+^{\text{UESC}} \mathbf{A}_+ = \mathbf{A}_+ E_+ = \tilde{\mathbf{S}}_+^{-1} \mathbf{L}_+^X \mathbf{A}_+).$$

类似地, (141)式的右下块即是描述电子负能态的

二分量方程

$$\mathbf{f}_-^{\text{X2C}} \mathbf{C}_- = \mathbf{S}_{22} \mathbf{C}_- E_-, \quad (148)$$

$$\mathbf{f}_-^{\text{X2C}} = \mathbf{R}_+^\dagger \mathbf{L}_-^X \mathbf{R}_-, \quad X = \text{NESC}, \text{SESC}, \quad (149)$$

$$\mathbf{L}_-^{\text{NESC}} = \mathbf{h}_{22} + \mathbf{h}_{21} \tilde{\mathbf{X}} + \tilde{\mathbf{X}}^\dagger \mathbf{h}_{12} + \tilde{\mathbf{X}}^\dagger \mathbf{h}_{11} \tilde{\mathbf{X}}, \quad (150)$$

$$\mathbf{L}_-^{\text{SESC}} = \frac{1}{2} (\tilde{\mathbf{S}} \mathbf{S}_{22}^{-1} \mathbf{L}_-^{\text{UESC}} + c.c.), \quad \mathbf{L}_-^{\text{UESC}} = \mathbf{h}_{22} + \mathbf{h}_{21} \tilde{\mathbf{X}}, \quad (151)$$

$$\mathbf{C}_- = \mathbf{R}_+^\dagger \mathbf{B}_-. \quad (152)$$

可以证明^[74], U_X (133)的特殊形式保证了二分量轨道 $\mathbf{C}_+$ ($\mathbf{C}_-$)与四分量轨道的大分量 $\mathbf{A}_+$ ($\mathbf{B}_-$)在最小二乘意义下是最接近的. 同样可以证明^[25], 对矩阵Dirac方程(130)的两步^[49-51]和多步^[52-54]酉变换也必须满足去耦合条件(139), 它们与(一步)X2C的差别仅在于归一化条件(即它们的本征矢只是对X2C本征矢的一个转动而已). 尤其是, 这些变换中的第一步(对自由粒子Dirac方程的酉变换)只有对有限阶近似^[43,44]是必要的, 对无穷阶二分量理论毫无意义. 由此可见, X2C在理论上远优于后者^[49-54].

关于X2C我们还要强调以下几点: X2C方程(143)由去耦合条件(139)^[55], 哈密顿量 $\mathbf{L}_+^{\text{NESC}}$ (145)^[48]或 $\mathbf{L}_+^{\text{SESC}}$ (146)^[55], 以及归一化条件(134)^[56]共同确立. 当采用正交归一的基函数时, 这些表达式就自动退化到了Ilias等^[75]的工作. 也就是说, 后者只是一个特例而已, 虽然它常常被引用为X2C^[58]的唯一代表作.

本征方程(143)和去耦合条件(139)/(140)是两个 $2N^1$ 维、相互依赖的方程, 需要迭代求解, 迭代收敛后将完全重现原四分量方程(67)所有的解^[55,76]. 这也是该方法为何可以称为精确二分量^[58]的原因. 然而, 这样的求解方式比求解原始方程(67)计算量还要大, 即使对单电子问题也是如此. 因此, 必须找到有效近似去耦合条件(139)/(140)的方法. 实际上, 矩阵 $\mathbf{X}$ (132)不过是正能态小分量与大分量比例关系 S/L 的矩阵表示. 既然这个比例关系几乎不随原子成键而改变, 矩阵 $\mathbf{X}$ 应该具有以原子为中心的块状结构. 实际上也的确如此(具体实例见文献[12]中的图6). 因此, 分子体系的 $\mathbf{X}$ 矩阵完全可以近似为原子 $\mathbf{X}_F$ 的直和^[38,39,41,77]

$$\mathbf{X} = \bigoplus_F \mathbf{X}_F. \quad (153)$$

其中每个原子的 $\mathbf{X}_F$ 矩阵可按照定义(132), 由求解自由原子Dirac方程来构造. 这一点与前述P4C、Q4C方法完全相同. 实际计算表明, 该近似对分子基态^[38,41]、激发态^[78-83]、磁性质^[84,85]、解析梯度和二阶导数^[86]、固体能带结构^[87]等几乎没有任何误差. 相比之下, 文献中常常采用的单电子近似 $\mathbf{X}_{1e}$ (即通过对角化分子体系的单电子Dirac方程来构造 $\mathbf{X}$ 矩阵)对磁性质计算却有很大误差^[85], 而且不能用于固体能带计算. 曾有人试图对归一化矩阵 $\mathbf{R}_+$ (134)也采取类似的原子近似^[88-90]. 然而, $\mathbf{R}_+$ 的局域性比 $\mathbf{X}$ 差得多, 这种近似必然引入一定的误差^[91]. 虽然如此, 相对于计算效率的大幅提高(尤其是对解析梯度和二阶导数^[86]), 这些误差是勉强可以接受的. 很显然, 当重原子间距很近时(<1.5 Å), 对 $\mathbf{X}$ (以及 $\mathbf{R}_+$)的原子近似可以推广到双原子(分子片)近似^[38,41]. 有意思的是, 对 $\mathbf{X}$ 和 $\mathbf{R}_+$ 的原子/分子片近似允许我们将X2C解释为Dirac方程和Schrödinger方程之间的“无缝桥梁”^[25], 因为它可以自动区分哪些是重原子, 哪些是轻原子, 并对其分别进行相对论和非相对论计算, 而不是像Dirac (Schrödinger)方程那样对整个体系进行相对论(非相对论)计算.

像其他二分量相对论理论一样, X2C也必须考虑绘景变化^[4,2]带来的影响, 但因为显式对应关系 $\mathbf{A}_+ = \mathbf{R}_+ \mathbf{C}_+$ 、 $\mathbf{B}_+ = \mathbf{X} \mathbf{A}_+$ 的存在, 这是很容易做到的. 另外, Q4C中采用的MSCA^[41]也可以用于X2C, 从而简化计算. 一个更大的简化是对 f_+^{X2C} 中的双电子旋轨耦合项进行原子近似, 并忽略所有的分子相对论积分^[92]. 无论怎样, 绘景变化矫正过的二次量子化X2C哈密顿量可以写为^[38]

$$H_+^{\text{X2C}} = E_{\text{ref}}^{\text{X2C}} + f_{pq}^{\text{X2C}} \left\{ a_q^p \right\} + \frac{1}{2} g_{pq}^{rs} \left\{ a_{rs}^{pq} \right\}. \quad (154)$$

如果一开始就将有效势 Q (95)的模型谱形式^[31,32]加进四分量哈密顿量 $\mathbf{h}$ (131)之中, 我们将得到QED@X2C方法^[27].

至此我们可以清楚地看到, Q4C和X2C使无虚对近似下的四分量、二分量相对论计算在简洁性、计算精度、计算效率等所有方面都完全统一起来^[38].

3.2.4 自旋分离的二分量

旋轨耦合(spin-orbit coupling, SOC)作用对于化学和物理中的很多过程十分重要, 但只需微扰处理. 例

如, “系间穿越”、“多态反应”、“磷光”等概念本身就是基于SOC微扰理论. 问题是如何从X2C哈密顿量中分离出SOC项, 以便对其进行微扰处理. 我们首先要面临的问题是, f_+^{X2C} (144) 只是一个矩阵形式, 从而不能直接应用Dirac算符恒等式

$$(\sigma \cdot A)B(\sigma \cdot C) = A \cdot (BC) + i\sigma \cdot [A \times (BC)] \quad (155)$$

进行SOC分离. 然而, 我们可以先把Dirac矩阵(67)分解为一个标量项和一个SOC项^[93]:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{T} \\ \mathbf{T} & \frac{\alpha^2}{4}\mathbf{W} - \mathbf{T} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{T} \\ \mathbf{T} & \frac{\alpha^2}{4}\mathbf{W}_{sf} - \mathbf{T} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \frac{\alpha^2}{4}\mathbf{W}_{sd} \end{pmatrix}, \quad (156)$$

其中

$$\begin{aligned} (W_{sf})_{\mu\nu} &= \left\langle g_\mu \left| \mathbf{p} \cdot V \mathbf{p} \right| g_\nu \right\rangle, \\ (W_{sd})_{\mu\nu} &= \left\langle g_\mu \left| i\sigma \cdot (\mathbf{p} \nabla \times \mathbf{p}) \right| g_\nu \right\rangle. \end{aligned} \quad (157)$$

对(156)式中第一个标量项进行与 U_X (133)同构的 U_0 酉变换即得sf-X2C哈密顿量:

$$\mathbf{h}_{+,sf}^{X2C} = \mathbf{R}_{+,0}^+ \left[\mathbf{V} + \mathbf{T}\mathbf{X}_0 + \mathbf{X}_0^+ \mathbf{T} + \mathbf{X}_0^+ \left[\frac{\alpha^2}{4}\mathbf{W}_{sf} - \mathbf{T} \right] \mathbf{X}_0 \right] \mathbf{R}_{+,0} \quad (158)$$

其中 p, q, r, s 是实数自旋轨道. 对(156)式中第二项进行 U_0 变换得到

$$\begin{pmatrix} \frac{\alpha^2}{4}\mathbf{R}_{+,0}^+ \mathbf{X}_0^+ \mathbf{W}_{sd} \mathbf{X}_0 \mathbf{R}_{+,0} & \frac{\alpha^2}{4}\mathbf{R}_{+,0}^+ \mathbf{X}_0^+ \mathbf{W}_{sd} \mathbf{R}_{-,0} \\ \frac{\alpha^2}{4}\mathbf{R}_{-,0}^+ \mathbf{W}_{sd} \mathbf{X}_0 \mathbf{R}_{+,0} & \frac{\alpha^2}{4}\mathbf{R}_{-,0}^+ \mathbf{W}_{sd} \mathbf{R}_{-,0} \end{pmatrix}, \quad (159)$$

其中左上块即是一阶单电子SOC算符(记为so-DKH1):

$$\mathbf{h}_{SO,1e}^{(1)} = \frac{\alpha^2}{4}\mathbf{R}_{+,0}^+ \mathbf{X}_0^+ \mathbf{W}_{SO} \mathbf{X}_0 \mathbf{R}_{+,0} \quad (160)$$

高阶SOC项可以根据矩阵微扰理论获得^[93], 在这里不再复述. 对于一阶SOC的双电子项, 可采用平均场近似^[74]:

$$\mathbf{f}_{SO,2e}^{(1)} = \frac{\alpha^2}{4}\mathbf{R}_{+,0}^+ [\mathbf{G}_{SO}^{LL} + \mathbf{G}_{SO}^{LS}\mathbf{X}_0 + \mathbf{X}_0^+ \mathbf{G}_{SO}^{SL} + \mathbf{X}_0^+ \mathbf{G}_{SO}^{SS}\mathbf{X}_0] \mathbf{R}_{+,0} \quad (161)$$

其中 $\mathbf{G}_{SO}^{XY}$ ($X, Y \in \{L, S\}$)是有效单电子算符 G_{SO}^{XY} 的矩阵表示:

$$\mathbf{G}_{SO}^{XY} = i\sigma \cdot \mathbf{g}^{XY} = i \sum_l \sigma_l g^{XY,l},$$

$$X, Y \in \{L, S\}, l \in \{x, y, z\}, \quad (162)$$

$$g_{\mu\nu}^{LL,l} = -\sum_{\lambda\kappa} 2K_{\lambda\mu,\kappa\nu}^l P_{\lambda\kappa}^{SS}, \quad (163)$$

$$g_{\mu\nu}^{LS,l} = -\sum_{\lambda\kappa} (K_{\mu\lambda,\kappa\nu}^l + K_{\lambda\mu,\kappa\nu}^l) P_{\lambda\kappa}^{LS}, \quad (164)$$

$$g_{\mu\nu}^{SS,l} = -\sum_{\lambda\kappa} 2(K_{\mu\nu,\kappa\lambda}^l + K_{\mu\nu,\lambda\kappa}^l - K_{\mu\lambda,\nu\kappa}^l) P_{\lambda\kappa}^{LL}, \quad (165)$$

$$K_{\mu\nu,\kappa\lambda}^l = \sum_{mn} \varepsilon_{lmn} (\mu_m \nu_n \left| \kappa_n \lambda \right\rangle) = -K_{\kappa\lambda,\mu\nu}^l, \quad (166)$$

$$\mu_m = \partial_m \mu, l, m, n \in \{x, y, z\},$$

$$\mathbf{P}^{LL} = \mathbf{R}_{+,0} \mathbf{P} \mathbf{R}_{+,0}^\dagger, \mathbf{P}^{LS} = \mathbf{P}^{LL} \mathbf{X}_0^\dagger, \mathbf{P}^{SS} = \mathbf{X}_0 \mathbf{P}^{LL} \mathbf{X}_0^\dagger \quad (167)$$

这里, κ, λ, ν 标记原子基函数, ε_{lmn} 是Levi-Civita符号,

而 $\mathbf{P} = \frac{1}{2}(\mathbf{P}^\alpha + \mathbf{P}^\beta)$ 是自旋平均的分子密度矩阵. (164)式中的所有项和(165)中的前两项是源于Coulomb相互作用的“自旋同轨”(spin-same-orbit)耦合, 而(163)式和(165)中的第三项则是源于Gaunt相互作用的“自旋异轨”(spin-other-orbit)耦合. 由于SOC是短程的, 对积分 $K_{\mu\nu,\kappa\lambda}^l$ (166)可以采用单中心近似, 此时分子密度矩阵 $\mathbf{P}^{XY}$ 的非原子对角块对 $\mathbf{G}_{SO}^{XY}$ 没有贡献, 但 $\mathbf{f}_{SO,2e}^{(1)}$ 依然是个满矩阵. 对标量相对论效应正到无穷阶、对SOC正到一阶的X2C哈密顿量为

$$H_+^{X2CSOC} = E_{\text{ref}} + H_{sf} + H_{sd}, \quad (168)$$

$$H_{sf} = [\mathbf{h}_{+,sf}^{X2C}]_p^q \left\{ a_q^p \right\} + \frac{1}{2} \mathbf{g}_{pq}^{rs} \left\{ a_{rs}^{pq} \right\}, \quad (169)$$

$$H_{sd} = [\mathbf{h}_{SO,1e}^{(1)} + \mathbf{f}_{SO,2e}^{(1)}]_p^q \left\{ a_q^p \right\}. \quad (170)$$

这是自旋分离X2C哈密顿量家族(sf-X2C+sd-DKHn/BSSn/X2Cn)^[36]中最简单的一个, 已与自旋匹配含时密度泛函理论^[94~96]和运动方程耦合簇方法相结合, 高效计算电子激发态的精细结构^[81,82].

简单分析即可发现, 如果在 $\mathbf{h}_{SO,1e}^{(1)}$ (160)和 $\mathbf{f}_{SO,2e}^{(1)}$ (161) (即so-DKH1)中将去耦合矩阵 $\mathbf{X}_0$ (132)和归一化矩阵 $\mathbf{R}_{+,0}$ (134)都设为单位矩阵, H_{sd} (170)将退化为著名的Breit-Pauli旋轨耦合哈密顿量(so-BP). 也就是说, so-DKH1可以理解成“包裹”的so-BP. 虽然so-BP只能非相对论的基础上做一阶微扰计算, so-DKH1是以无穷阶标量相对论为零阶的, 而且是变分稳定的. 因

此也可以说so-DKH1是“稳定化”的so-BP. 另一方面, 如果在 $\mathbf{h}_{SO,1e}^{(1)}$ 和 $\mathbf{f}_{SO,2e}^{(1)}$ 中将 $\mathbf{X}_0$ 和 $\mathbf{R}_{+,0}$ 都设为自由粒子所对应的量, H_{sd} (170)将退化为原始的so-DKH1哈密顿量^[97].

上述所有相对论哈密顿量, 包括 H_a^{QED} (100), H_+^{PI-QED} (122), H_+^{QED} (119), H_+^{PI-DCB} (123), H_+^{DCB} (124), H_+^{Q4C} (129), H_+^{X2C} (154), H_+^{X2CSOC} (168), 以及那些A2C^[43-46,98-102]和非相对论(NR)哈密顿量, 都可以写成如下标准形式:

$$H = E_{\text{ref}} + f_p^q \left\{ a_q^p \right\} + \frac{1}{2} g_{pq}^{rs} \left\{ a_{rs}^{pq} \right\}. \quad (171)$$

它们之间的差别主要源于Fock算符 f . 至此我们可以建立^[18,27]一个连续、完整的“哈密顿量梯子”(图3), 今后人们只需根据要研究的物理问题和要达到的计算

图 3 哈密顿量梯子. 文献中的哈密顿量: Schrödinger-Coulomb (SC)、近似一份量(A1C)、近似二分量(A2C)、无虚对Dirac-Coulomb-Breit (DCB); 本文作者发展的相对论哈密顿量: 精确一份量(X1C)或精确二分量的标量部分(sf-X2C)、 n 阶类Douglass-Kroll-Hess旋轨耦合算符(2C-DKHn)、精确二分量(X2C)、准四分量(Q4C)、不依赖势场的无虚对Dirac-Coulomb-Breit (PI-DCB)、有效量子电动力学(eQED). 每一个哈密顿量都比所有台阶低的哈密顿量精度高(网络版彩图)

Figure 3 Hamiltonian Ladder. The *ab initio* Hamiltonians from the literature include Schrödinger-Coulomb (SC), approximate one-component (A1C), approximate two-component (A2C), and no-pair Dirac-Coulomb-Breit (DCB), etc., whereas those by the author's group include exact one-component (X1C) or equivalently spin-free part of X2C (sf-X2C), n th-order Douglass-Kroll-Hess type of spin-orbit coupling (2C-DKHn), exact two-component (X2C), quasi-four-component (Q4C), potential-independent no-pair DCB but with one-body correction (PI-DCB), and effective quantum electrodynamics (eQED). Each Hamiltonian is strictly more accurate than all the ones below it (color online).

精度, 从中选择合适的哈密顿量即可.

最后, 我们想再次强调以下几点:

(1) 只有基于二次量子化的Fock空间才是构造相对论多电子哈密顿量的正确理论框架^[12,103], 所有一次量子化、组态空间的相对论哈密顿量(包括ZORA (zeroth order regular approximation)^[45,46]、DPT (direct perturbation theory)^[98,99]等)都存在负能态污染的问题.

(2) H_a^{QED} (100)^[11,14]是最精确的相对论多电子哈密顿量, 它一方面将量子电动力学计算推广到多体体系, 另一方面拓展了相对论量子化学的研究范畴. 可以预计, “分子量子电动力学”这一新兴的领域^[27]将很快取得丰硕成果.

(3) 在无虚对近似下, 四分量、二分量相对论方法可以做到, 而且已经做到^[38]在简洁性、计算精度、计算效率等诸方面都达到完全统一. 因此应该说^[25]“四分量、二分量同样好”, 而不是“四分量好, 二分量差”或“二分量好, 四分量差”.

(4) 无论是从概念上还是从技术上讲, X2C都是Schrödinger方程与Dirac方程之间的“无缝桥梁”^[25], 而eQED则是Dirac方程与QED之间的“无缝桥梁”^[34].

(5) X2C (143)^[55,56]在计算效率上与A2C相同, 但比A2C更准. 因此可以说, A2C已经成为历史.

(6) sf-X2C+so-DKH1 (168)^[74,93]在计算效率上与NR+so-BP相同, 但比NR+so-BP更准. 因此可以说, NR+so-BP已经成为历史.

4 电子相关

与相对论效应、量子电动力学效应相比, 多体效应(电子相关)更难处理. 相对论效应/量子电动力学效应与多体效应的非加和性进一步加剧了问题的复杂性. 在此我们只讨论一些共性的问题, 希望对读者有所启发.

首先, 鉴于正、负能态之间巨大的能隙, 对负能态的二阶微扰处理((114)式)已经足够. 因此, 真正需要解决的是正能态空间的“无虚对电子相关”. 在这方面, 与非相对论一样, 相对论电子相关计算也面临两个共性的问题: 缓慢的基函数收敛速度和强相关问题. 对于前者, 所谓的显相关方法(即采用明显依赖电子间距 r_{12} 的试探波函数)是非常有效的^[104]. 然而, 相对论显相关面临两大概念上的难题: (1) 正能态投影的或二次量子

化的相对论哈密顿量与显相关方法根本就不匹配^[8]. 原因是, 显相关的目的是模拟有限基函数空间的补空间, 从而加速电子相关能的收敛速度, 但正能态投影的或二次量子化的相对论哈密顿量仅在有限基函数空间上有定义, 因此显相关因子 f_{12} 的效应为零; (2) $c \rightarrow \infty$ 和 $r_{12} \rightarrow 0$ 这两个极限是不对易的^[105], 即相对论多电子波函数的渐近行为与这两个极限的顺序紧密相关(比如, 先取 $r_{12} \rightarrow 0$ 时会发现^[106], 双电子波函数的小-小分量 $\Psi^{SS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 与大-大分量 $\Psi^{LL}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 具有相同的 c^0 量级, 而不是预期的 c^{-2} 量级; 反之, 如果从 $c \rightarrow \infty$ 出发, 我们将会假定 $\Psi^{SS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$). 这意味着我们没有充足的理由来判断“先 $c \rightarrow \infty$ 后 $r_{12} \rightarrow 0$ ”的方案和“先 $r_{12} \rightarrow 0$ 后 $c \rightarrow \infty$ ”的方案哪个更好. 对于这些问题更深入的讨论, 请参见文献^[106~109]. 值得一提的是, Giner等^[110~112]最近提出来的用短程密度泛函校正波函数理论基函数截断误差的方法, 是一个非常有效的方法. 与显相关方法不同, 该方法只校正电子相关能, 而不改变波函数本身, 因此计算量很小. 该方法植根于二次量子化, 因此与相对论哈密顿量是匹配的, 但如何构造合适的相对论短程密度泛函, 以及如何处理电子激发态, 是亟待解决的问题, 虽然已经有了初步的进展^[113].

与基函数收敛问题相比, 电子相关问题更具挑战性. 电子相关可以分为静态相关(static correlation)和动态相关(dynamic correlation)两部分, 前者源于电子之间的长程相互作用(大致与轨道伸展范围相当的区域), 而后者则源于电子之间的瞬时、短程相互作用(主要是反自旋电子之间的库仑排斥). 根据相关能的这一划分, 我们可以将化学体系分为四大类: (1) 既无静态相关, 又无动态相关; (2) 只有动态相关, 而无静态相关; (3) 只有静态相关, 而无动态相关; (4) 既有静态相关, 又有动态相关. 其中第一类是非常罕见的“幸运”体系; 第二类为弱相关体系, 可以采用单参考态方法; 第三类可称为“超相关”体系, 在热力学极限下才可能存在; 第四类就是人们常说的强相关体系, 其中最典型的例子是单分子磁体——由于多个磁中心(未配对电子)的存在, 以及它们之间弱的相互作用, 在两万个波数能量范围内可能存在上百个磁量子态. 另外, 过渡金属(尤其是稀土与铜系)化合物、多自由基、化学键的形成和断裂、避免交叉、锥形交叉等也属于这一类强相关体系. 其共同特征是单粒子模型(轨道图像)失效: 由于准

简并轨道之间的强相互作用(静态相关), 在总的多电子波函数中没有一个是占据主要成分的, 并且静态相关与动态相关是相互纠缠、相互转化的. 因此其核心问题是如何实现对静态相关、动态相关的均衡甚至自适应处理. 根据静态相关、动态相关的划分, 我们可以将所有波函数理论方法分为三大类^[114]: (1) “先静态再动态”(static-then-dynamic). 这里的问题是静态相关没有“看到”动态相关(即动态相关没有对参考态系数进行校正), 从而增大活性空间不见得能提高计算精度. (2) “先动态再静态”(dynamic-then-static). 这里的问题是动态相关没有“看到”静态相关(即参考态系数没有用于动态相关), 而且饱受入侵态(intruder state)的困扰. (3) “先静态再动态又静态”(static-dynamic-static, SDS), 即静态相关与动态相关相互“看到”了对方, 并进行了信息反馈. 理论上讲, 只有这类方法才能做到对静态相关、动态相关的均衡处理, 但问题是这些方法(详见文献^[114])采用的主态数目 N_p (primary states, 静态相关)、外态数目 N_q (external states, 动态相关)和次态数目 N_s (secondary states, 静态相关在动态相关影响下的变化)都远远大于目标态的数目 N_w , 即要对角化一个 $N_p+N_q+N_s$ 维的超大矩阵以得到 N_w 个电子态. 为了解决这一问题, 我们提出了一个限制性的SDS方案^[115], 即无论多少电子、多少轨道, 我们都用相同数目的主态、外态、次态来描述 N_p 个电子态($N_w=N_p=N_q=N_s$). 也就是说, 只需构造并对角化一个 $3N_p \times 3N_p$ 的小矩阵即可得到 N_p 个电子态. 很显然, 这是一个“最小多参考态组态相互作用”(minimal multireference configuration interaction)方法, 我们称之为SDSCI. 与其他非限制性SDS方案相比, 即使是哈密顿量矩阵元的计算量是一样的, SDSCI也完全避免了大矩阵对角化的问题. 如果将SDSCI中对应外态的矩阵块 QH_0Q 替换为 QH_0Q (H_0 为零阶哈密顿量), 即可获得一个二阶微扰理论SDSPT2^[115,116]. 大量试算表明, 当存在多个准简并的电子态时, SDSPT2明显优于其他多参考态微扰理论. 这是因为SDSPT2明显考虑了静态相关在动态相关的影响下所发生的变化. 如果以SDSCI的本征态为参考态, 继续进行动态相关和再次静态相关(即对SDSCI进行迭代), 我们将得到iCI (iterative configuration interaction)方法^[114]. 理论分析和数值计算都表明, 即使从一个非常差的初始猜测出发, iCI也可以很快而且单调地收敛到有限基组下的精确解

图 4 以 $\text{H}_2\text{O}/\text{ccp-VDZ}$ 为例考察iCI与FCI的差别. 水分子的平衡结构(R_e): 氧原子在坐标原点, 两个氢原子坐标为(0, ± 1.515263 , -1.049898) a.u. xR_e 代表把两个OH键同时拉长 x 倍的结构. HF: 以HF为初始猜测; CAS(4,4): 以4个电子、4个活性轨道的完全活性空间自洽场为初始猜测. 更详细的细节参见文献[114](网络版彩图)

Figure 4 Deviations of iCI from FCI for $\text{H}_2\text{O}/\text{ccp-VDZ}$. Equilibrium geometry (R_e) of H_2O has oxygen at the origin and the hydrogens at (0, ± 1.515263 , -1.049898) a.u. xR_e means that the two OH bonds are elongated simultaneously by x times. HF: Hartree-Fock as initial guess; CAS(4,4): complete active space with four electrons in four orbitals as initial guess. For more details see Ref. [114] (color online).

FCI (full configuration interaction), 见图4. 更有意思的是, iCI(M, m)中每一步通过单双激发扩展组态空间的宏迭代 M 和每一步对主态、外态、次态收缩系数进行弛豫的微迭代 m 都是有意义的. 比如, 从HF出发, iCI(1,0)对应SR-CISD (single-reference configuration interaction with singles and doubles), iCI(2,0)对应收缩的SR-CISDTQ, 而iCI(2, ∞)则对应未收缩的SR-CISDTQ. 以此类推, 通过控制宏迭代和微迭代的次数, 可以产生系列收缩/未收缩的单/多参考态CISD...2M. 这一特点对于计算相对能量特别有意义: 只要达到了预设精度就可以立刻终止迭代. 总而言之, 像DMRG (density matrix renormalization group)^[117]、FCIQMC (quantum Monte Carlo)^[118]等方法一样, iCI也是FCI的一个特殊求解器. 其特殊性在于, 每一步宏/微迭代只需要构造并对角化一个 $3N_p \times 3N_p$ 的小矩阵. 值得特别指出的是, iCI可以用于显相关, 但DMRG、FCIQMC却不行, 因为它们都是基于二次量子化的. 当然, iCI的计算量非常大(因为没做任何近似). 解决这一问题的唯一出路是预先屏蔽掉那些贡献非常小的多电子基函数. 这就

是我们最近发展的iCIPT2方法^[119], 它将iCI与组态筛选和二阶微扰理论(PT2)相结合, 大大提高了计算效率. iCIPT2具有以下特点:

(1) 以组态函数(configuration state function, CSF)为基, 从而自动保持自旋对称性.

(2) 先筛选轨道组态(orbital configuration, oCFG), 再筛选每一oCFG的CSF.

(3) 对于给定的CI系数阈值 $C_{\min}$ (决定变分空间的大小), 通过微扰-迭代的方式筛选出重要的oCFG/CSF, 直至收敛.

(4) 在每一步迭代过程中将一阶相互作用空间(first-order interacting space, FOIS)分解为独立的子空间 Q_k , 以降低内存需求, 并提高并行化效率.

(5) 在计算CSF一阶系数之前先通过双激发oCFG矩阵元上限来预先筛分每一个FOIS子空间 Q_k .

(6) CSF筛选完成后对动态相关进行二阶微扰处理.

上述算法表明, iCIPT2只有一个参数 $C_{\min}$ 来控制组态筛选的过程和最终的计算精度($C_{\min}$ 越小精度越高. $C_{\min}=0$ 时iCIPT2=iCI). 通过对系列 $C_{\min}$ 进行(线性)外推即可获得接近FCI的计算结果^[120], 因此可以认为iCIPT2是近乎精确(near-exact)的电子结构方法. 很显然, iCIPT2可以自动适应所研究体系/电子态的内禀性质(强相关、弱相关).

iCIPT2及其他类似的方法^[121~126]非常适合相对论计算, 原因如下: (1) 通过筛选组态构造非常紧凑的变分空间可以避免完全活性空间(complete active space, CAS)的诸多问题^[119]. 例如, 考虑旋轨耦合作用后CAS的大小将扩大一倍, 从而严重限制了基于CAS的二分量或四分量相对论方法的应用范围. 这一问题只有通过筛选组态才能化解. (2) 组态选择对于旋轨耦合计算尤其有效, 因为旋轨耦合效应是短程的. 如果一开始就采用局域表示^[127~130], 效果将会更好. (3) 可以很容易地通过自旋酉群理论实现波函数的对称化. (4) 旋轨耦合算符主要以单电子项为主((170)式), 因此基于紧凑变分空间的二阶微扰理论已经足够准确^[131].

在这里还值得一提的是, 经过简单修改就可以将iCI推广到一般矩阵的部分对角化. 我们将该方法称为iVI (iterative vector interaction)^[132]. 从数学上讲, iVI是一个Krylov子空间迭代方法, 其搜索子空间的维数由所需解的数目自动确定. 与其他Krylov子空间迭代方法相比, iVI的一个明显优势是可以直接计算任意给定

窗口的解(即矩阵的内部解), 虽然事先并不知道该窗口有多少解、解的成分是什么^[133]. 反过来, 这一特点也可以用于iCI和iCIPT2, 以直接计算能量很高、与低激发态几乎没有重叠的电子激发态.

5 电子性质

在Dirac理论框架下, 描述电子性质的算符 O 可分为偶算符与奇算符两大类, 即

$$O = \begin{pmatrix} O_{11} & 0 \\ 0 & O_{22} \end{pmatrix} \text{ 或 } O = \begin{pmatrix} 0 & O_{12} \\ O_{21} & 0 \end{pmatrix}. \quad (172)$$

比如, 诱导电子激发的微扰算符 $(-\mathbf{e}\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}t))$ 就属于前者(关于电子激发态的相对论含时密度泛函理论(TD-DFT), 参见文献[78~81,83,134~136]), 而与核磁共振(NMR)屏蔽常数有关的微扰算符则属于后者. 严格地说, 任何涉及原子核自由度的物理性质都要通过体坐标系下的相对论哈密顿量来描述^[137~139], 但本文只是对NMR屏蔽常数的相对论理论进行简单介绍, 所以忽略这一点. 如果对应均匀外磁场 $\mathbf{B}^{10}$ 和原子核磁偶极矩 $\boldsymbol{\mu}_N^{01}$ 的矢势分别为 $\mathbf{A}^{10}$ 和 $\mathbf{A}^{01}$, 则Dirac方程为

$$D\psi_i = E_i\psi_i, \quad (173)$$

$$D = D^{00} + D^{10} + D^{01}, \quad (174)$$

$$D^{00} = (\beta - 1)c^2 + c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + V, \quad (175)$$

$$D^{10} = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}^{10}, \quad \mathbf{A}^{10} = \frac{1}{2}\mathbf{B}^{10} \times \mathbf{r}_g, \quad \mathbf{r}_g = \mathbf{r} - \mathbf{R}_g, \quad (176)$$

$$D^{01} = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}^{01}, \quad \mathbf{A}^{01} = \frac{\boldsymbol{\mu}_N^{01} \times \mathbf{r}_N}{c^2 r_N^3}, \quad \mathbf{r}_N = \mathbf{r} - \mathbf{R}_N. \quad (177)$$

其中 $\mathbf{R}_N$ 和 $\mathbf{R}_g$ 分别为原子核坐标和规范原点. 根据微扰理论可得混合二阶能量

$$E_D^{11} = \langle \psi_i^{00} | D^{01} | \psi_i^{10} \rangle + c.c. \quad (178)$$

$$= \sum_{a \neq i} \left[\frac{\langle \psi_i^{00} | D^{01} | \psi_a^{00} \rangle \langle \psi_a^{00} | D^{10} | \psi_i^{00} \rangle}{E_i^{00} - E_a^{00}} + c.c. \right], \quad (179)$$

其中对 a 的加和包括所有未占据的零阶正能态和负能态. 为了比较, 我们引入非相对论混合二阶能量 E_S^{11} :

$$E_S^{11} = \langle \psi_i^{00} | h^{11} | \psi_i^{00} \rangle + [\langle \psi_i^{00} | h^{01} | \psi_i^{10} \rangle + c.c.], \quad (180)$$

$$h^{11} = \mathbf{A}^{01} \cdot \mathbf{A}^{10}, \quad (181)$$

$$h^{01} = \mathbf{A}^{01} \cdot \mathbf{p} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}^{01}, \quad (182)$$

$$h^{10} = \mathbf{A}^{10} \cdot \mathbf{p} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}^{10}. \quad (183)$$

E_S^{11} (180)的第一项俗称抗磁项(二阶算符、零阶波函数), 可解释为电子云在磁场作用下的刚性运动, 而第二项则为顺磁项(一阶算符、一阶波函数), 对应电子云在磁场作用下发生的极化变形^[140]. 按此定义, E_D^{11} (178)只有顺磁项而没有抗磁项. 有意思的是, 对于球形对称自由原子, E_S^{11} 的顺磁项为零, 即“Schrödinger原子是完全抗磁的”, 但“Dirac原子是完全顺磁的”. 这是绘景变化(picture change)的一个极端例子. 需要强调的是, Dirac理论中抗磁项的“缺失”不仅仅是一个概念上的问题, 还导致计算量巨大(例如, 直接用(179)式计算He原子的屏蔽常数需要100多个基函数才能得到接近收敛的结果^[141]). 为了理解这一问题, 我们考察一下负能态对 E_D^{11} (179)的贡献:

$$E_{D,+}^{11} = \sum_a \left[\frac{\langle \psi_i^{00} | D^{01} | \psi_a^{00} \rangle \langle \psi_a^{00} | D^{10} | \psi_i^{00} \rangle}{E_i^{00} - E_a^{00}} + c.c. \right] \quad (184)$$

$$\approx \sum_a \left[\frac{\langle \psi_i^{L00} | c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}^{01} | \psi_a^{S00} \rangle \langle \psi_a^{S00} | c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}^{10} | \psi_i^{L00} \rangle}{E_i^{00} - E_a^{00}} + c.c. \right]. \quad (185)$$

从(184)到(185)式, 我们用到了 $\psi_i^{L00} \sim \mathcal{O}(c^0)$, $\psi_i^{S00} \sim \mathcal{O}(c^{-1})$, $\psi_a^{S00} \sim \mathcal{O}(c^0)$, $\psi_a^{L00} \sim \mathcal{O}(c^{-1})$. (185)式的分子和分母都是 $\mathcal{O}(c^2)$, 从而 $E_{D,+}^{11} \sim \mathcal{O}(c^0)$. 也就是说, 即使是在非相对论极限, 负能态对NMR屏蔽常数也有重要贡献. 这显然是不合理的, 因为非相对论极限下根本不存在负能态. 这也是标准相对论线性响应理论(179)之所以计算量很大的原因. 我们知道, Schrödinger方程只是Dirac方程的一个近似, 因此 E_D^{11} (178)必定以某种形式隐含了抗磁项. 问题是如何很自然地找出这一项. 最早的尝试是Sternheim^[142]于1962年提出的“抗磁近似”, 即用非相对论抗磁项算符(181)对相对论基态波函数求平均. 这相当于在(184)式中先取同分母

图 5 卤素原子的绝对屏蔽常数. (a) 非相对论(NRKS)、相对论(ZORA、4C/X2C)计算值与“实验”值((b)中的 $\sigma_{\text{old exp}}$)之间的差别; (b) 非相对论(σ_{NR})、相对论(4C/X2C σ_{rel} 、ZORA σ_{ZORA})、“实验”值($\sigma_{\text{old exp}}$)与根据相对论映射关系^[151]修订的实验值之间的差别(网络版彩图)

Figure 5 Absolute shielding constants of halogens. (a) Deviations of nonrelativistic (NRKS) and relativistic (ZORA and 4C/X2C) NMR shieldings of halogens from “experiments” ($\sigma_{\text{old exp}}$ in (b)); (b) deviations of nonrelativistic (σ_{NR}), relativistic (4C/X2C σ_{rel} and ZORA σ_{ZORA}), and “experimental” ($\sigma_{\text{old exp}}$) NMR shieldings of halogens from the revised experiments according to the relativistic mapping [151] (color online).

近似 $E_i^{00} - E_a^{00} \approx 2c^2$, 再取完备性近似

$$\sum_a \left| \psi_a^{00} \right\rangle \left\langle \psi_a^{00} \right| \approx 1,$$

从而得到 $E_{D,+}^{11} \approx \langle \psi_i^{00} | \mathbf{A}^{01} \cdot \mathbf{A}^{10} | \psi_i^{00} \rangle$. 很显然, 这两个近似都过于粗略. Sternheim之后又有许多人对相对论抗磁性进行了研究, 但所得理论结果要么是近似的, 要么是数值不稳定的(详见文献[140]). 直到2007年我们提出了“轨道分解”的概念(orbital decomposition approach, ODA)^[143], 才彻底解决了这一问题. 简单地说, 我们将一阶轨道 ψ_i^{10} 分解为已知部分 $\psi_{i,m}^{10}$ 和残余部

分 $\psi_{i,r}^{10}$, 并对后者进行零级展开, 即

$$\psi_i^{10} = \psi_{i,m}^{10} + \psi_{i,r}^{10}, \quad \psi_{i,m}^{10} = Z_m^{10} \psi_i^{10}, \quad \psi_{i,r}^{10} = \psi_p^{00} C_{pi}^{10}. \quad (186)$$

该方案给出

$$E_D^{11} = \langle \psi_i^{00} | D^{01} Z_m^{10} + h.c. | \psi_i^{00} \rangle + [\langle \psi_i^{00} | D^{01} | \psi_p^{00} \rangle C_{pi}^{10} + c.c.], \quad (187)$$

其中第一项即是抗磁项, 而第二项则为修改的顺磁项. 这是自Sternheim^[142]之后45年间首次从完全相对论NMR理论中自然地分解出显式抗磁项, 并且减小了顺磁项对高角动量基函数的依赖性, 从而大大降低了计算量. 很显然, (186)式是普适的(generic), 因为 Z_m^{10} 可以采取不同的形式^[27,139,140,144~147], 这就像有无穷多的方式把一个数分解为两个数之和一样.

更一般地, 在有外磁场时我们可以把RKB (60)推广到如下形式^[27,140]:

$$\mathbf{Z} = \begin{pmatrix} Z_{11} & Z_{12} \\ Z_{21} & Z_{22} \end{pmatrix}, \quad (188)$$

从而将四分量轨道 ψ_p 展开为

$$\psi_p = \mathbf{Z} \tilde{\psi}_p, \quad \tilde{\psi}_p = \begin{pmatrix} g_\mu A_{\mu p} \\ g_\mu B_{\mu p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Z_{11} g_\mu A_{\mu p} + Z_{12} g_\mu B_{\mu p} \\ Z_{21} g_\mu A_{\mu p} + Z_{22} g_\mu B_{\mu p} \end{pmatrix}. \quad (189)$$

这是对Dirac方程最一般的离散化, 对强、弱磁场都适用. 值得一提的是, 采用与3.2.3节相同的酉变换, 即可获得精确二分量相对论NMR理论^[84,85].

诚然, 绝大多数NMR实验工作往往只关心相对论屏蔽常数(化学位移), 但绝对屏蔽常数本身也是一个非常重要的物理可观测量. 不幸的是, 现有仪器分辨率不足以准确测量NMR绝对屏蔽常数, 所谓的“实验屏蔽常数”是通过实验核自旋-转动(nuclear spin-rotation, NSR)耦合常数“映射”过来的. 但这一映射关系^[148]只有在非相对论极限下才成立, 也就是说, 完全相对论的实验观测(NSR耦合常数)被翻译成了非相对论的理论结果(NMR屏蔽常数), 导致非相对计算与这样的“实验屏蔽常数”符合得很好, 但相对论计算“误差”却很大(图5(a)). 问题是, 如何建立实验NSR与NMR之间的“相对论映射关系”? 这里要解决两个问题, 一是建立NMR、NSR的严格相对论理论, 二是建

立二者之间的直接映射关系. 鉴于篇幅限制, 在这里我们不再详细介绍相对论NSR理论^[137,138,149,150], 只指出NSR与NMR之间确实存在一个简单的相对论映射关系^[137,151]: 将实验NSR耦合常数作为输入, 再加上理论计算的相对论修正项 Δ_R , 即可得到更准确的NMR绝对屏蔽常数. 例如, 对于HF(HI)中的F(I)原子, 由相对论映射关系得到的屏蔽常数为425.1(5830.0) ppm^[151], 这比原来的“实验屏蔽常数”大4.5(1276) ppm (图5(b)). 由此可见, 即使对F原子, 相对论效应也是不可忽略的(比实验NSR的不确定性导致的对NMR屏蔽常数的误差大一个量级). 理论分析与数据验证都表明, 这个相对论修正项 Δ_R 对基函数和电子相关都不敏感, 所以这个新的相对论映射关系^[137,151]非常健壮(robust), 必将取代已沿用了60余年的非相对论映射关系^[148].

6 总结与展望

在过去的15年间, 相对论量子化学领域取得了长足发展, 其中最主要的标志是X2C理论的建立及其在众多计算软件中的实现. 可以预计, X2C与新一代强相关方法的结合将是今后的一个重要课题. 如何实现eQED的高效率化, 从而实现对原子/分子体系超高精度电子光谱的理论计算, 是另一个重要问题. 另外, 虽然NMR、NSR等内禀相对论性质中的基本问题已经得到解决, 但如何进一步考虑电子相关和量子电动力学效应依然是没有解决的问题. 概言之, 将相对论哈密顿量与电子相关方法相结合, 并用于电子激发态和物理性质的高效、高精度计算, 将是相对论量子化学领域永恒的主题.

参考文献

- 1 Dirac PAM. *Proc Roy Soc A*, 1928, 117: 610–624
- 2 Dirac PAM. *Proc Roy Soc A*, 1928, 118: 351–361
- 3 Lévy-Leblond JM. *Commun Math Phys*, 1967, 6: 286–311
- 4 Dirac PAM. *Proc Roy Soc A*, 1930, 126: 360–365
- 5 Dirac PAM. *Proc Roy Soc A*, 1931, 133: 60–72
- 6 Anderson CD. *Phys Rev*, 1932, 41: 405–421
- 7 Kragh H. *Dirac: A Scientific Biography*. Cambridge: Cambridge University Press, 1990
- 8 Liu W. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 35–48
- 9 Liu W. With-pair relativistic hamiltonians. In: *Handbook of Relativistic Quantum Chemistry*. Liu W, ed. Berlin: Springer-Verlag, 2017. 345–373
- 10 Saue T. private communication
- 11 Liu W. *Int J Quantum Chem*, 2015, 115: 631–640
- 12 Liu W. *J Chem Phys*, 2020, 152: 180901
- 13 Schwinger J. *Phys Rev*, 1951, 82: 664–679
- 14 Liu W, Lindgren I. *J Chem Phys*, 2013, 139: 014108
- 15 Dyal KG, Bauschlicher Jr. CW, Schwenke DW, Pyykkö P. *Chem Phys Lett*, 2001, 348: 497–500
- 16 Pašteka L, Eliav E, Borschevsky A, Kaldor U, Schwerdtfeger P. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 023002
- 17 Niskanen J, Jänkälä K, Huttula M, Föhlich A. *J Chem Phys*, 2017, 146: 144312
- 18 Liu W. *Int J Quantum Chem*, 2014, 114: 983–986
- 19 Talman JD. *Phys Rev Lett*, 1986, 57: 1091–1094
- 20 Dolbeault J, Esteban MJ, Séré E. *J Funct Anal*, 2000, 174: 208–226
- 21 Stanton RE, Havriliak S. *J Chem Phys*, 1984, 81: 1910–1918
- 22 Ishikawa Y, Binning Jr. RC, Sando KM. *Chem Phys Lett*, 1983, 101: 111–114
- 23 Shabaev VM, Tupitsyn II, Yerokhin VA, Plunien G, Soff G. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 130405
- 24 Sun Q, Liu W, Kutzelnigg W. *Theor Chem Acc*, 2011, 129: 423–436
- 25 Liu W. *Mol Phys*, 2010, 108: 1679–1706
- 26 Kutzelnigg W. *J Chem Phys*, 2007, 126: 201103
- 27 Liu W. *Phys Rep*, 2014, 537: 59–89

- 28 Dyall KG, Fægri K Jr. *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 2007
- 29 Almoukhalalati A, Knecht S, Jensen HJA, Dyall KG, Saue T. *J Chem Phys*, 2016, 145: 074104
- 30 Shabaev VM. *J Phys B-At Mol Opt Phys*, 1993, 26: 4703–4718
- 31 Shabaev VM, Tupitsyn II, Yerokhin VA. *Phys Rev A*, 2013, 88: 012513
- 32 Shabaev VM, Tupitsyn II, Yerokhin VA. *Comput Phys Commun*, 2018, 223: 69
- 33 Liu W. *Prog Chem*, 2007, 19: 833–851
- 34 Liu W. *Natl Sci Rev*, 2016, 3: 204–221
- 35 Liu W. No-pair relativistic hamiltonians: Q4C and X2C. In: *Handbook of Relativistic Quantum Chemistry*. Liu W, ed. Berlin: Springer-Verlag, 2017. 375–393
- 36 Li Z, Liu W. Spin separation of relativistic hamiltonians. In: *Handbook of Relativistic Quantum Chemistry*. Liu W, ed. Berlin: Springer-Verlag, 2017. 411–447
- 37 Sapirstein J, Cheng KT, Chen MH. *Phys Rev A*, 1999, 59: 259–266
- 38 Peng D, Liu W, Xiao Y, Cheng L. *J Chem Phys*, 2007, 127: 104106
- 39 Dyall KG, Enevoldsen T. *J Chem Phys*, 1999, 111: 10000–10007
- 40 Liu W, Hong G, Dai D, Li L, Dolg M. *Theor Chem Acc*, 1997, 96: 75–83
- 41 Liu W, Peng D. *J Chem Phys*, 2006, 125: 044102
- 42 Kellö V, Sadlej AJ. *Int J Quant Chem*, 1998, 68: 159–174
- 43 Hess BA. *Phys Rev A*, 1986, 33: 3742–3748
- 44 Jansen G, Hess BA. *Phys Rev A*, 1989, 39: 6016–6017
- 45 Chang C, Pelissier M, Durand P. *Phys Scr*, 1986, 34: 394–404
- 46 van Lenthe E, Baerends EJ, Snijders JG. *J Chem Phys*, 1993, 99: 4597–4610
- 47 Kutzelnigg W, Liu W. *Mol Phys*, 2006, 104: 2225–2240
- 48 Dyall KG. *J Chem Phys*, 1997, 106: 9618–9626
- 49 Barysz M, Sadlej AJ. *J Chem Phys*, 2002, 116: 2696–2704
- 50 Kędziera D, Barysz M. *Chem Phys Lett*, 2007, 446: 176–181
- 51 Jensen HJA. *Proceedings of the International Conference on Relativistic Effects in Heavy Element Chemistry and Physics*. Mülheim/Ruhr, 6–10 April, 2005
- 52 Reiher M, Wolf A. *J Chem Phys*, 2004, 121: 2037–2047
- 53 Reiher M, Wolf A. *J Chem Phys*, 2004, 121: 10945–10956
- 54 Peng D, Hirao K. *J Chem Phys*, 2009, 130: 044102
- 55 Kutzelnigg W, Liu W. *J Chem Phys*, 2005, 123: 241102
- 56 Liu W, Peng D. *J Chem Phys*, 2009, 131: 031104
- 57 Kutzelnigg W, Liu W. *J Chem Phys*, 2006, 125: 107102
- 58 The acronym “X2C” (pronounced as “ecstasy”) for exact two-component Hamiltonians was proposed by W. Liu after intensive discussions with H. J. A. A. Jensen, W. Kutzelnigg, T. Saue and L. Visscher during the Twelfth International Conference on the Applications of Density Functional Theory (DFT-2007), Amsterdam, August 26–30, 2007. Note that the “exact” here emphasizes that all the solutions of the matrix Dirac equation can be reproduced up to machine accuracy. It is particularly meaningful compared with the approximate two-component Hamiltonians
- 59 Liu W, Wang F, Li L. *J Chem Theory Comput*, 2003, 02: 257–272
- 60 Liu W, Wang F, Li L. Relativistic density functional theory: The BDF program package. In: Hirao K, Ishikawa Y, eds. *Recent Advances in Computational Chemistry*. Vol. 5. Singapore: World Scientific, 2004. 257–282
- 61 Zhang Y, Suo B, Wang Z, Zhang N, Li Z, Lei Y, Zou W, Gao J, Peng D, Pu Z, Xiao Y, Sun Q, Wang F, Ma Y, Wang X, Guo Y, Liu W. *J Chem Phys*, 2020, 152: 064113
- 62 DIRAC, a relativistic *ab initio* electronic structure program written by Gomes ASP, Saue T, Visscher L, Jensen HJA, Bast R, with contributions from Aucar IA, Bakken V, Dyall KG, Dubillard S, Ekström U, Eliav E, Enevoldsen T, Faßhauer E, Fleig T, Fossgaard O, Halbert L, Hedegård ED, Heimlich-Paris B, Helgaker T, Henriksson J, Iliaš M, Jacob CR, Knecht S, Komorovský S, Kullie O, Lærdahl JK, Larsen CV, Lee YS,

- Nataraj HS, Nayak MK, Norman P, Olejniczak G, Olsen J, Olsen JMH, Park YC, Pedersen JK, Pernpointner M, di Remigio R, Ruud K, Salek P, Schimmelpfennig B, Senjean B, Shee A, Sikkema J, Thorvaldsen AJ, Thyssen J, van Stralen J, Vidal ML, Villaume S, Visser O, Winther T, Yamamoto S. (see <http://www.diracprogram.org>)
- 63 Repisky M, Komorovsky S, Kadek M, Konecny L, Ekström U, Malkin E, Kaupp M, Ruud K, Malkina OL, Malkin VG. *J Chem Phys*, 2020, 152: 184101
- 64 Williams-Young DB, Petrone A, Sun S, Stetina TF, Lestrangle P, Hoyer CE, Nascimento DR, Koulias L, Wildman A, Kasper J, Goings JJ, Ding F, DePrince III AE, Valeev EF, Li X. *WIREs Comput Mol Sci*, 2020, 10: e1436
- 65 COLOGNE, a quantum chemical electronic structure program. Release COLOGNE15, written by Kraka E, Zou W, Filatov M, Gräfenstein J, Izotov D, Gauss J, He Y, Wu A, Polo V, Olsson L, Konkoli Z, He Z, Cremer D. Dallas: Southern Methodist University, 2015
- 66 Sun Q, Berkelbach TC, Blunt NS, Booth GH, Guo S, Li Z, Liu J, McClain JD, Sayfutyarova ER, Sharma S, Wouters S, Chan GKL. *WIREs Comput Mol Sci*, 2018, 8: e1340
- 67 Smith DGA, Burns LA, Simmonett AC, Parrish RM, Schieber MC, Galvelis R, Kraus P, Kruse H, Di Remigio R, Alenaizan A, James AM, Lehtola S, Misiewicz JP, Scheurer M, Shaw RA, Schriber JB, Xie Y, Glick ZL, Sirianni DA, O'Brien JS, Waldrop JM, Kumar A, Hohenstein EG, Pritchard BP, Brooks BR, Schaefer Iii HF, Sokolov AY, Patkowski K, DePrince AE Iii, Bozkaya U, King RA, Evangelista FA, Turney JM, Crawford TD, Sherrill CD. *J Chem Phys*, 2020, 152: 184108
- 68 Aprà E, Bylaska EJ, de Jong WA, Govind N, Kowalski K, Straatsma TP, Valiev M, van Dam HJJ, Alexeev Y, Anchell J, Anisimov V, Aquino FW, Atta-Fynn R, Autschbach J, Bauman NP, Becca JC, Bernholdt DE, Bhaskaran-Nair K, Bogatko S, Borowski P, Boschen J, Brabec J, Bruner A, Cauët E, Chen Y, Chuev GN, Cramer CJ, Daily J, Deegan MJO, Dunning Jr. TH, Dupuis M, Dyll KG, Fann GI, Fischer SA, Fonari A, Früchtl H, Gagliardi L, Garza J, Gawande N, Ghosh S, Glaesemann K, Götz AW, Hammond J, Helms V, Hermes ED, Hirao K, Hirata S, Jacquelin M, Jensen L, Johnson BG, Jónsson H, Kendall RA, Klemm M, Kobayashi R, Konkov V, Krishnamoorthy S, Krishnan M, Lin Z, Lins RD, Littlefield RJ, Logsdail AJ, Lopata K, Ma W, Marenich AV, Martin del Campo J, Mejia-Rodriguez D, Moore JE, Mullin JM, Nakajima T, Nascimento DR, Nichols JA, Nichols PJ, Nieplocha J, Otero-de-la-Roza A, Palmer B, Panyala A, Pirojsirikul T, Peng B, Peverati R, Pittner J, Pollack L, Richard RM, Sadayappan P, Schatz GC, Shelton WA, Silverstein DW, Smith DMA, Soares TA, Song D, Swart M, Taylor HL, Thomas GS, Tipparaju V, Truhlar DG, Tsemekhman K, Van Voorhis T, Vázquez-Mayagoitia Á, Verma P, Villa O, Vishnu A, Vogiatzis KD, Wang D, Weare JH, Williamson MJ, Windus TL, Woliński K, Wong AT, Wu Q, Yang C, Yu Q, Zacharias M, Zhang Z, Zhao Y, Harrison RJ. *J Chem Phys*, 2020, 152: 184102
- 69 Balasubramani SG, Chen GP, Coriani S, Diedenhofen M, Frank MS, Franzke YJ, Furche F, Grotjahn R, Harding ME, Hättig C, Hellweg A, Helmich-Paris B, Holzer C, Huniar U, Kaupp M, Marefat Khah A, Karbalaeei Khani S, Müller T, Mack F, Nguyen BD, Parker SM, Perl E, Rappoport D, Reiter K, Roy S, Rückert M, Schmitz G, Sierka M, Tapavicza E, Tew DP, van Wüllen C, Voora VK, Weigend F, Wodyński A, Yu JM. *J Chem Phys*, 2020, 152: 184107
- 70 Werner HJ, Knowles PJ, Knizia G, Manby FR, Schütz M, *et al.* Molpro, version 2019.2, a package of *ab initio* programs, 2019. see <http://www.molpro.net>
- 71 Fdez. Galván I, Vacher M, Alavi A, Angeli C, Aquilante F, Autschbach J, Bao JJ, Bokarev SI, Bogdanov NA, Carlson RK, Chibotaru LF, Creutzberg J, Dattani N, Delcey MG, Dong SS, Dreuw A, Freitag L, Frutos LM, Gagliardi L, Gendron F, Giussani A, González L, Grell G, Guo M, Hoyer CE, Johansson M, Keller S, Knecht S, Kovačević G, Källman E, Li Manni G, Lundberg M, Ma Y, Mai S, Malhado JP, Malmqvist PÅ, Marquetand P, Mewes SA, Norell J, Olivucci M, Oppel M, Phung QM, Pierloot K, Plasser F, Reiher M, Sand AM, Schapiro I, Sharma P, Stein CJ, Sørensen LK, Truhlar DG, Ugandi M, Ungur L, Valentini A, Vancoillie S, Veryazov V, Weser O, Wesolowski TA, Widmark PO, Wouters S, Zech A, Zobel JP, Lindh R. *J Chem Theory Comput*, 2019, 15: 5925–5964
- 72 Stanton JF, Gauss J, Cheng L, Harding ME, Matthews DA, Szalay PG. CFOUR, Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program package, 2019, with contributions from Auer AA, Bartlett RJ, Benedikt U, Berger C, Bernholdt DE, Bomble YJ, Christiansen O, Engel F, Faber R, Heckert M, Heun O, Hilgenberg M, Huber C, Jagau TC, Jonsson D, Jusélius J, Kirsch T, Klein K, Lauderdale WJ, Lipparini F, Metzroth T, Mück LA, O'Neill DP, Price DR, Prochnow E, Puzzarini C, Ruud K, Schiffmann F, Schwalbach W, Simmons C, Stopkowicz S, Tajti A, Vázquez J, Wang F, Watts JD and the integral packages MOLECULE (Almlöf J, Taylor PR), PROPS (Taylor PR), ABACUS (Helgaker T, Jensen HJA, Jørgensen, P, Olsen J), ECP routines by Mitin AV, van Wüllen C. For the current version, see <http://www.cfour.de>
- 73 Filatov M. *J Chem Phys*, 2006, 125: 107101

- 74 Li Z, Xiao Y, Liu W. *J Chem Phys*, 2014, 141: 054111
- 75 Iliáš M, Saue T. *J Chem Phys*, 2007, 126: 064102
- 76 Liu W, Kutzelnigg W. *J Chem Phys*, 2007, 126: 114107
- 77 Dyall KG. *J Chem Phys*, 2001, 115: 9136–9143
- 78 Xu W, Ma J, Peng D, Zou W, Liu W, Staemmler V. *Chem Phys*, 2009, 356: 219–228
- 79 Xu WH, Zhang Y, Liu WJ. *Sci China Ser B-Chem*, 2009, 52: 1945–1953
- 80 Zhang Y, Xu W, Sun Q, Zou W, Liu W. *J Comput Chem*, 2010, 31: 532–551
- 81 Li Z, Suo B, Zhang Y, Xiao Y, Liu W. *Mol Phys*, 2013, 111: 3741–3755
- 82 Cao Z, Li Z, Wang F, Liu W. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 3713–3721
- 83 Liu W, Xiao Y. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 4481–4509
- 84 Sun Q, Liu W, Xiao Y, Cheng L. *J Chem Phys*, 2009, 131: 081101
- 85 Sun Q, Xiao Y, Liu W. *J Chem Phys*, 2012, 137: 174105
- 86 Zou W, Guo G, Suo B, Liu W. *J Chem Theory Comput*, 2020, 16: 1541–1554
- 87 Zhao R, Zhang Y, Xiao Y, Liu W. *J Chem Phys*, 2016, 144: 044105
- 88 Peng D, Reiher M. *J Chem Phys*, 2012, 136: 244108
- 89 Seino J, Nakai H. *J Chem Phys*, 2012, 136: 244102
- 90 Seino J, Nakai H. *J Chem Phys*, 2012, 137: 144101
- 91 Tamukong PK, Hoffmann MR, Li Z, Liu W. *J Phys Chem A*, 2014, 118: 1489–1501
- 92 Liu J, Cheng L. *J Chem Phys*, 2018, 148: 144108
- 93 Li Z, Xiao Y, Liu W. *J Chem Phys*, 2012, 137: 154114
- 94 Li Z, Liu W. *J Chem Phys*, 2010, 133: 064106
- 95 Li Z, Liu W, Zhang Y, Suo B. *J Chem Phys*, 2011, 134: 134101
- 96 Li Z, Liu W. *J Chem Phys*, 2011, 135: 194106
- 97 Heß BA, Marian CM, Wahlgren U, Gropen O. *Chem Phys Lett*, 1996, 251: 365–371
- 98 Rutkowski A. *J Phys B-At Mol Phys*, 1986, 19: 149–158
- 99 Kutzelnigg W. *Z Phys D-Atoms Mol Clust*, 1989, 11: 15–28
- 100 Kutzelnigg W, Liu W. *Chem Phys*, 2008, 349: 133–146
- 101 Kutzelnigg W, Liu W. *J Chem Phys*, 2000, 112: 3540–3558
- 102 Liu W, Kutzelnigg W, van Wüllen C. *J Chem Phys*, 2000, 112: 3559–3571
- 103 Liu W. *Handbook of Relativistic Quantum Chemistry*. Berlin: Springer, 2017
- 104 Kutzelnigg W. *Theor Chim Acta*, 1985, 68: 445–469
- 105 Kutzelnigg W. In: *Aspects of Many-Body Effects in Molecules and Extended Systems*. Heidelberg: Springer, 1989. 353–366
- 106 Li Z, Shao S, Liu W. *J Chem Phys*, 2012, 136: 144117
- 107 Shao S, Li Z, Liu W. Basic structures of relativistic wave functions. In: *Handbook of Relativistic Quantum Chemistry*. Liu W, ed. Berlin: Springer-Verlag, 2017. 481–496
- 108 Shao S, Li Z, Liu W. Coalescence conditions of relativistic wave functions. In: *Handbook of Relativistic Quantum Chemistry*. Liu W, ed. Berlin: Springer-Verlag, 2017. 497–530
- 109 Liu W, Shao S, Li Z. Relativistic explicit correlation: problems and solutions. In: *Handbook of Relativistic Quantum Chemistry*. Liu W, ed. Berlin: Springer-Verlag, 2017. 531–545
- 110 Giner E, Pradines B, Ferté A, Assaraf R, Savin A, Toulouse J. *J Chem Phys*, 2018, 149: 194301
- 111 Giner E, Scemama A, Toulouse J, Loos PF. *J Chem Phys*, 2019, 151: 144118
- 112 Loos PF, Pradines B, Scemama A, Toulouse J, Giner E. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 2931–2937
- 113 Paquier J, Giner E, Toulouse J. *J Chem Phys*, 2020, 152: 214106
- 114 Liu W, Hoffmann MR. *J Chem Theory Comput*, 2016, 12: 1169–1178
- 115 Liu W, Hoffmann MR. *Theor Chem Acc*, 2014, 133: 1481
- 116 Lei Y, Liu W, Hoffmann MR. *Mol Phys*, 2017, 115: 2696–2707

- 117 Chan GKL, Sharma S. *Annu Rev Phys Chem*, 2011, 62: 465–481
- 118 Booth GH, Thom AJW, Alavi A. *J Chem Phys*, 2009, 131: 054106
- 119 Zhang N, Liu W, Hoffmann MR. *J Chem Theory Comput*, 2020, 16: 2296–2316
- 120 Eriksen JJ, Anderson TA, Deustua JE, Ghanem K, Hait D, Hoffmann MR, Lee S, Levine DS, Magoulas I, Shen J, Tubman NM, Whaley KB, Xu E, Yao Y, Zhang N, Alavi A, Chan GKL, Head-Gordon M, Liu W, Piecuch P, Sharma S, Ten-no SL, Umrigar CJ, Gauss J. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 8922–8929
- 121 Schriber JB, Evangelista FA. *J Chem Phys*, 2016, 144: 161106
- 122 Tubman NM, Lee J, Takeshita TY, Head-Gordon M, Whaley KB. *J Chem Phys*, 2016, 145: 044112
- 123 Tubman NM, Freeman CD, Levine DS, Hait D, Head-Gordon M, Whaley KB. *J Chem Theory Comput*, 2020, 16: 2139–2159
- 124 Tubman NM, Levine DS, Hait D, Head-Gordon M, Whaley KB. arXiv: 1808.02049
- 125 Holmes AA, Tubman NM, Umrigar CJ. *J Chem Theory Comput*, 2016, 12: 3674–3680
- 126 Li J, Otten M, Holmes AA, Sharma S, Umrigar CJ. *J Chem Phys*, 2018, 149: 214110
- 127 Wu F, Liu W, Zhang Y, Li Z. *J Chem Theory Comput*, 2011, 7: 3643–3660
- 128 Liu J, Zhang Y, Liu W. *J Chem Theory Comput*, 2014, 10: 2436–2448
- 129 Li Z, Li H, Suo B, Liu W. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 2758–2767
- 130 Li H, Liu W, Suo B. *J Chem Phys*, 2017, 146: 104104
- 131 Mussard B, Sharma S. *J Chem Theory Comput*, 2017, 14: 154–165
- 132 Huang C, Liu W, Xiao Y, Hoffmann MR. *J Comput Chem*, 2017, 38: 2481–2499
- 133 Huang C, Liu W. *J Comput Chem*, 2019, 40: 1023–1037
- 134 Gao J, Liu W, Song B, Liu C. *J Chem Phys*, 2004, 121: 6658–6666
- 135 Gao J, Zou W, Liu W, Xiao Y, Peng D, Song B, Liu C. *J Chem Phys*, 2005, 123: 054102
- 136 Peng D, Zou W, Liu W. *J Chem Phys*, 2005, 123: 144101
- 137 Xiao Y, Liu W. *J Chem Phys*, 2013, 138: 134104
- 138 Xiao Y, Liu W. *J Chem Phys*, 2013, 139: 034113
- 139 Xiao Y, Liu W, Autschbach J. Relativistic theories of NMR shielding. In: Liu W, ed. *Handbook of Relativistic Quantum Chemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 2017. 657–692
- 140 Xiao Y, Sun Q, Liu W. *Theor Chem Acc*, 2012, 131: 1080
- 141 Vaara J, Pyykkö P. *J Chem Phys*, 2003, 118: 2973–2976
- 142 Sternheim MM. *Phys Rev*, 1962, 128: 676–677
- 143 Xiao Y, Peng D, Liu W. *J Chem Phys*, 2007, 126: 081101
- 144 Xiao Y, Liu W, Cheng L, Peng D. *J Chem Phys*, 2007, 126: 214101
- 145 Cheng L, Xiao Y, Liu W. *J Chem Phys*, 2009, 130: 144102
- 146 Kutzelnigg W, Liu W. *J Chem Phys*, 2009, 131: 044129
- 147 Cheng L, Xiao Y, Liu W. *J Chem Phys*, 2009, 131: 244113
- 148 Ramsey NF. *Phys Rev*, 1950, 78: 699–703
- 149 Xiao Y, Zhang Y, Liu W. *J Chem Phys*, 2014, 141: 164110
- 150 Xiao Y, Liu W, Ruud K. Relativistic theory of nuclear spin-rotation tensor. In: *Handbook of Relativistic Quantum Chemistry*. Liu W, ed. Berlin: Springer-Verlag, 2017. 693–723
- 151 Xiao Y, Zhang Y, Liu W. *J Chem Theory Comput*, 2014, 10: 600–608

Relativistic quantum chemistry: today and tomorrow

Wenjian Liu^{*}

Qingdao Institute for Theoretical and Computational Sciences, Shandong University, Qingdao 266237, China

**Corresponding author (email: liuwj@sdu.edu.cn)*

Abstract: The fundamental concepts, principles, theories, and methodologies in relativistic quantum chemistry are summarized, focusing on the three elements of the quantum mechanical equation $H\Psi=E\Psi$ (i.e., the Hamiltonian H that determines the physics, the wave function Ψ that describes the distribution of electrons, and the energy/observable $E[H, \Psi]$ that is a function of H and Ψ). Future developments of the growing field of relativistic quantum chemistry are also highlighted.

Keywords: relativistic quantum mechanics, quantum electrodynamics, relativistic quantum chemistry, strong correlation, relativistic properties

doi: [10.1360/SSC-2020-0120](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0120)