

分子建模与模拟导论

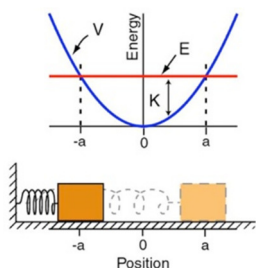
王延颢

2012 年 9 月 15 日

1. 量子力学初步

此章通过比较一维的经典谐振子和一维的量子谐振子的求解为例，简单地介绍一些量子力学的基本概念以及不含时薛定谔方程。

1.1. 一维经典谐振子



一维经典谐振子满足以下关系：

$$F(x) = -\frac{dV}{dx} = -kx \quad (1.1)$$

其中 F 为作用力， x 为粒子的坐标， V 为作用势， k 为谐振子系数。
牛顿定律：

$$F = ma \quad (1.2)$$

$$a(x) = \frac{d^2x}{dt^2} \quad (1.3)$$

由以上三式可得

$$-kx = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (1.4)$$

如果给定初始条件 $x(t=0) = x_0$ ，可得

$$x(t) = x_0 \cos(\omega t), \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1.5)$$

1.2. 德布罗意波和测不准原理

经典图像直观但不完全准确。任何粒子都有波粒二象性：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.6)$$

其中 λ 是粒子的固有波长， p 是粒子的动量， m 是粒子的质量， v 是粒子的速度，

$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{Kg} / \text{s}$ 是普朗克常数。

对于 1 Kg 以 1 m/s 的速度运动的宏观物体，其固有波长为 $\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{Kg} / \text{s}}{1 \text{ Kg} \cdot 1 \text{ m/s}} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ m}$ ，所以其波动性可以忽略不计。而对于能量

$E = 10 \text{ eV}$ 的电子（质量为 $9.1 \times 10^{-31} \text{ Kg}$ ），动量 $p = \sqrt{2mE} = 4.2 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{s} / \text{m}$ ，波长为

$\lambda = \frac{h}{p} = 1.6 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，比电子等效半径 $2.82 \times 10^{-15} \text{ m}$ 大得多！所以电子的波动性不可忽略。

波粒二象性的表现之一为测不准关系

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.7)$$

其中 x 为粒子的位置， p 为粒子的动量， $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 。另一常见的测不准关系为

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.8)$$

两个共轭的物理量都应该满足测不准关系。因此经典确定性轨道的概念不适用于微观粒子。对粒子位置的描述需要引入几率波的概念，即位置不唯一确定，但其几率分布在恒定势场下是确定的。

如果粒子位置波函数记为 $\psi(x)$ ，则粒子在位置 x 出现的几率为 $|\psi(x)|^2$ ，且满足归一化条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx = 1 \quad (1.9)$$

粒子的平均位置

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) x \psi(x) dx \quad (1.10)$$

平均势能

$$\langle V(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) V(x) \psi(x) dx \quad (1.11)$$

所以位置算符就是 x ，势能算符就是 $V(x)$ 。

粒子的动量几率波为

$$\varphi(p) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx \quad (1.12)$$

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(p) p \varphi(p) dp = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) (-i\hbar \nabla) \psi(x) dx \quad (1.13)$$

根据上式，可以定义算符 $\hat{p} = -i\hbar \nabla$ ，则动能算符 $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ ，哈密顿量

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$ 。普遍意义上，任一力学量 A 的平均值

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \hat{A} \psi(x) dx = \langle \psi(x) | \hat{A} | \psi(x) \rangle \quad (1.14)$$

非相对论近似下，微观粒子的运动规律用薛定谔方程描述：

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (1.15)$$

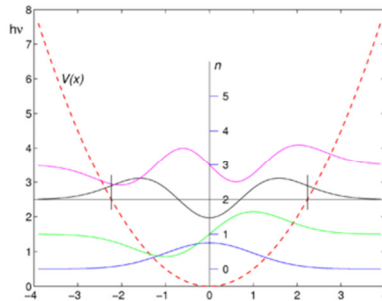
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi = E \psi \quad (1.16)$$

对于两个力学量，定义对易算符 $[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ 。经典力学中对易算符的值恒为 0，

量子力学中则不一定为 0。例如位置和动量对易 $[\hat{x}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar \delta_{\alpha\beta}$ ；对于角动量 $\hat{l} = \hat{r} \times \hat{p}$ ，

$$[\hat{l}_\alpha, \hat{l}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar \hat{l}_\gamma, \quad [\hat{l}^2, \hat{l}_\alpha] = 0。$$

1.3. 一维量子谐振子



一维量子谐振子势

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega_0^2x^2, \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1.17)$$

求解薛定谔方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega_0^2x^2\right)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.18)$$

最终解得

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0, n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.19)$$

$$\psi_n(x) = N_n \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2x^2\right)H_n(\alpha x) \quad (1.20)$$

其中 $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}}$, $N_n = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!}\right)^{\frac{1}{2}}$, $H_n(\alpha x)$ 为 Hermite 多项式。

1.4. 氢原子

氢原子（即一个质子外面围绕着一个电子）的哈密顿量为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\bar{\nabla}^2 + V(\bar{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\bar{\nabla}^2 - \frac{e^2}{r} \quad (1.21)$$

其中 $\bar{\nabla}^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r - \frac{\hat{l}^2}{\hbar^2 r^2}$ 。最终解为

$$E_n = -\frac{e^2}{2a}\frac{1}{n^2}, n = 1, 2, 3, \dots, a = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (1.22)$$

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.23)$$

其中 a 为玻尔半径。对于实际的材料体系，多于一个电子就已经没有严格解了，需要用数值近似求解。