

中国科学技术大学本科生课程

量子化学

Quantum Chemistry

李震宇

化学物理系、合肥微尺度物质科学国家研究中心

课程结构

- 量子物理

- 量子力学基础、原子和双原子分子的电子结构 (4学分)

- 量子化学

- 分子对称性、分子轨道与化学键、多原子分子的电子结构 (2学分)

- 应用量子化学

- Hartree-Fock、电子关联、DFT、数值方法 (2学分)

课程内容

- | | |
|-----|------------|
| 第一章 | 绪论 |
| 第二章 | 分子对称性与点群 |
| 第三章 | 群的表示理论 |
| 第四章 | 多原子分子的电子结构 |
| 第五章 | 量子化学计算初步 |

参考书目

1. Ira N. Levine, [Quantum Chemistry](#), Pearson (2009)
2. 李俊清、何天敬、王俭、刘凡镇, [物质结构导论](#), 中国科学技术大学出版社 (1990)
3. 徐光宪, 黎乐民等, [量子化学](#), 科学出版社 (2009)
4. 潘道皑等编, [物质结构](#), 高等教育出版社 (1989)

第一章 绪论

量子化学

Quantum chemistry applies quantum mechanics to problems in chemistry.

1. 无机化学：配位场理论
2. 有机化学：比较分子稳定性、研究反应机理、NMR分析
3. 物理化学：计算热力学性质、解释分子光谱、理解化学键
4. 分析化学：分析谱学数据
5. 生物化学：QM/MM

微观量子世界

1. 宏观经典世界：以牛顿三定律为支柱、具有确定性

2. 微观量子世界：

波粒二象性与量子化

Christiaan Huygens → Isaac Newton → Thomas Young,
Augustin-Jean Fresnel, James Clerk Maxwell, Heinrich
Rudolf Hertz → Max Planck, Albert Einstein, Louis de
Broglie

$$\lambda \cdot p = h \quad (h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})$$

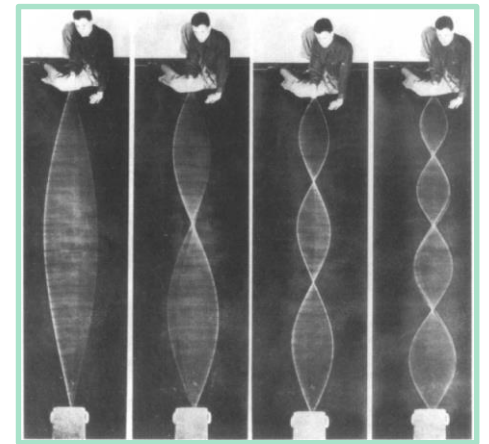
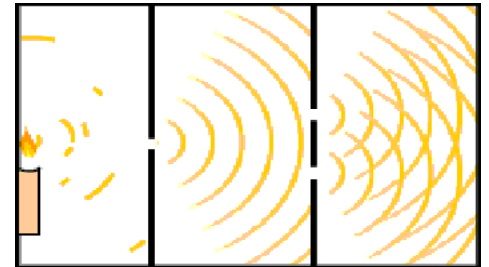
波函数、统计诠释

$$\Psi = \Psi(\vec{r}, t)$$

态叠加原理

测量、波包坍缩、几率分布

量子隧穿



不确定性原理

1. 动量-位置: $\Delta x \Delta p = \hbar$ 能量-时间: $\Delta t \Delta E = \hbar$

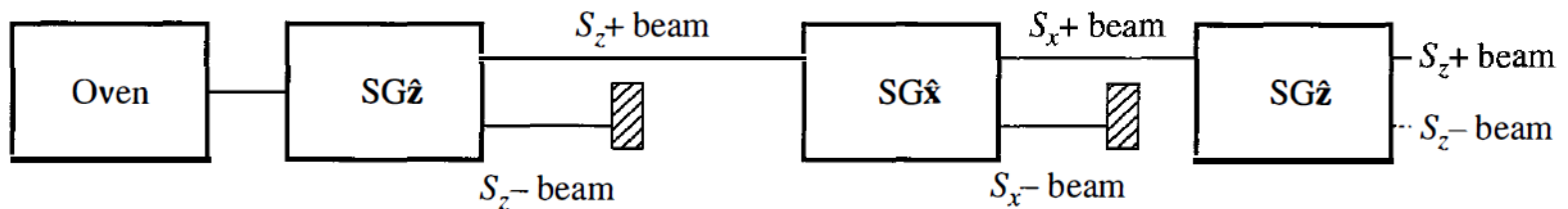
2. 力学量、算符、基函数与测量

$$\langle \hat{F} \rangle = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle = \int \psi^* \hat{F} \psi dr$$

3. 对易子

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle \langle (\Delta B)^2 \rangle \geq \frac{1}{4} | \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle |^2$$

4. Stern-Gerlach 实验



薛定谔方程

1. 含时薛定谔方程:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t)$$

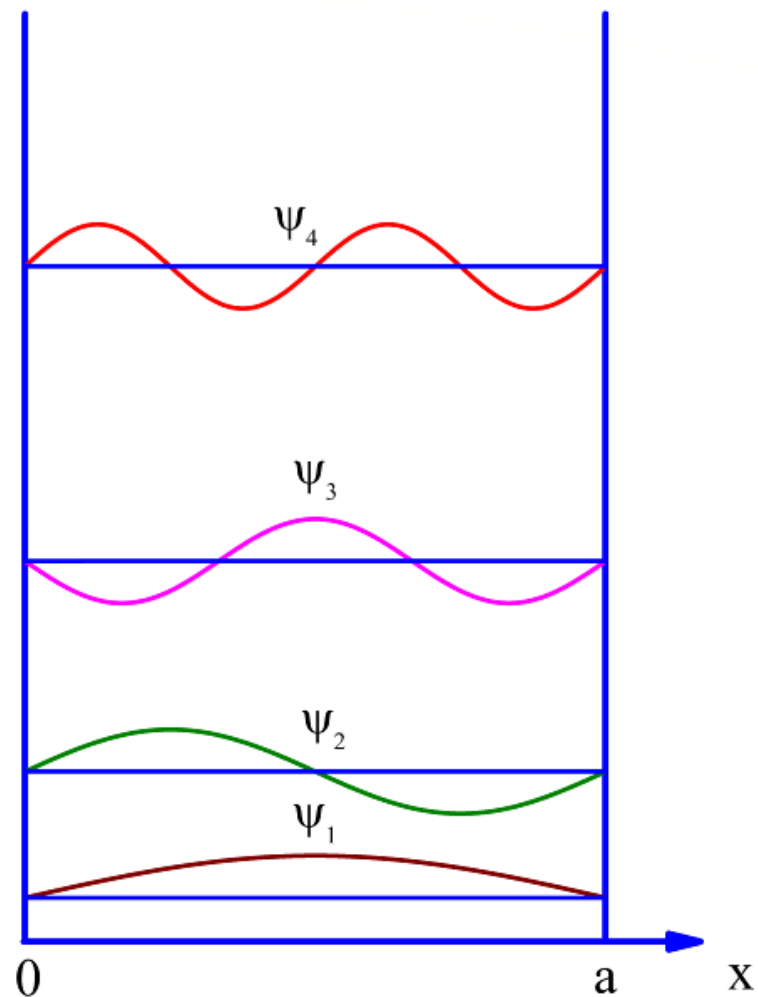
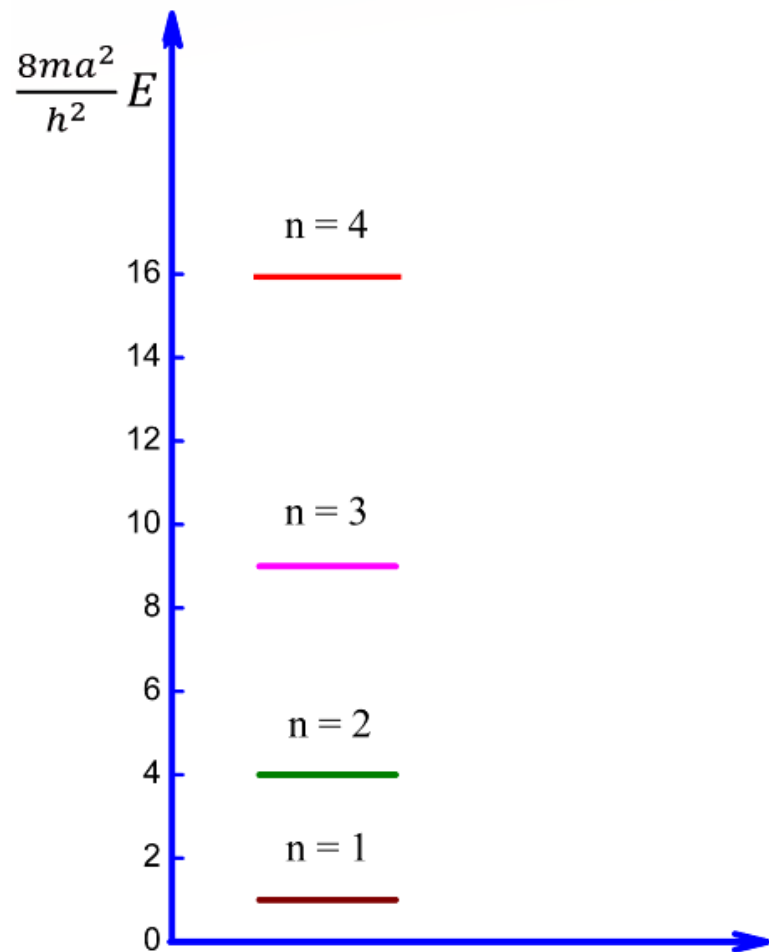
2. 定态薛定谔方程:

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) f(t) \quad i\hbar \frac{\partial f}{\partial t} = E f(t)$$

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \psi(\mathbf{r}) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \psi(\mathbf{r})$$

无限深方势阱



中心势场

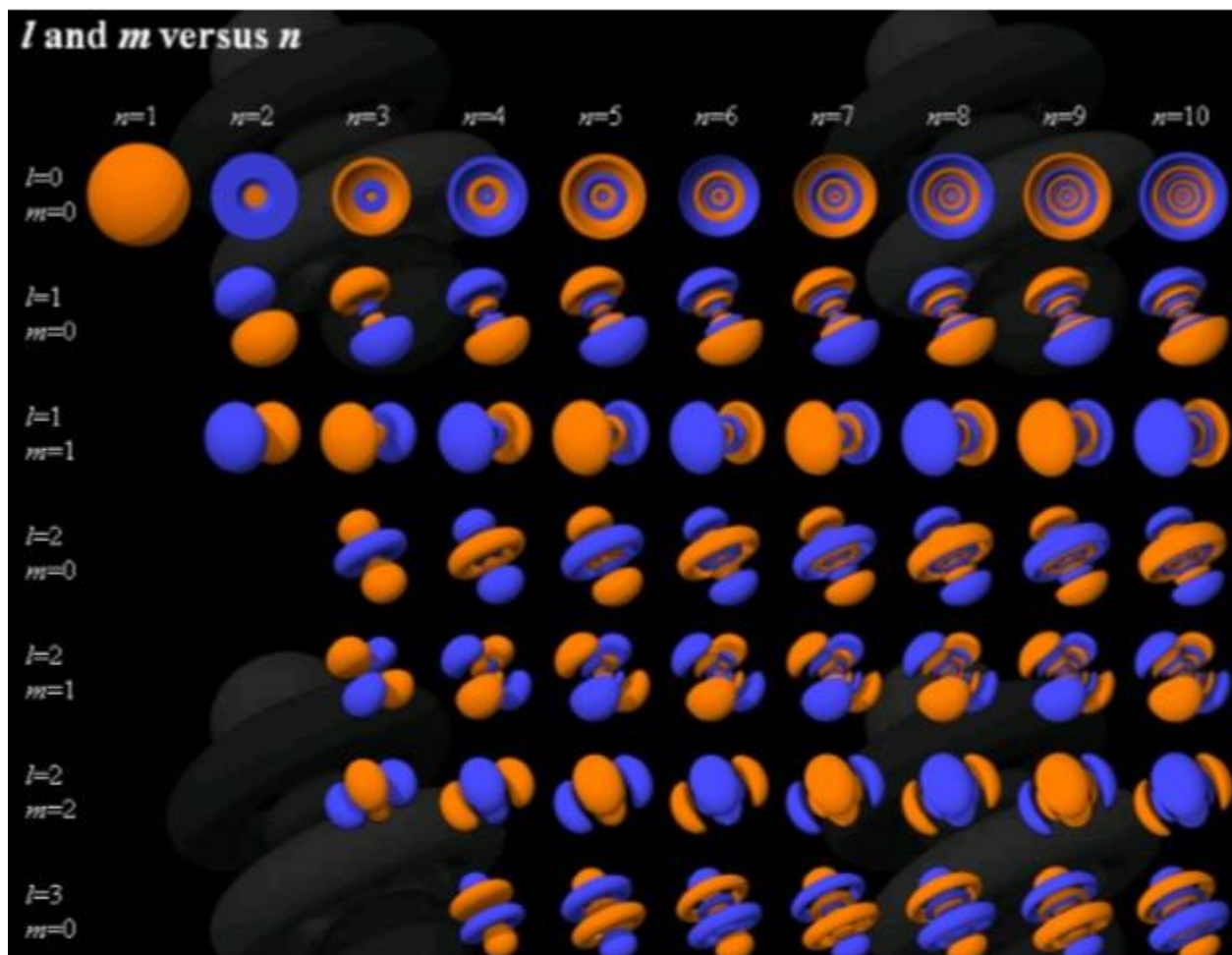
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + V(r)$$

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nlm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad \text{球谐函数}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_{nl}(r) = E_n R_{nl}(r)$$

中心势场

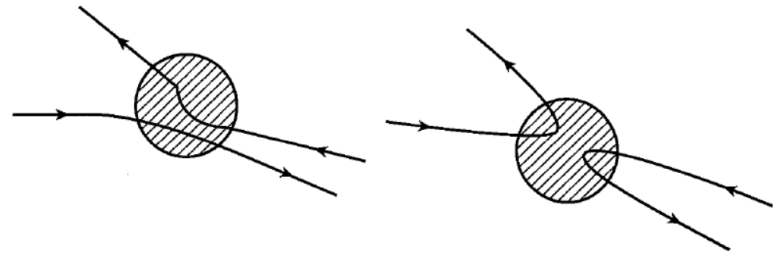


全同粒子与多体波函数

1. 如何识别不同的宏观物体? [课堂问答]

2. 量子世界中的同类粒子是本质上完全不可区分的

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$



3. 多体波函数

“...the full specification of a single wave function of neutral iron is a function of 78 variables. It would be rather crude to restrict to 10 the number of values of each variable at which to tabulate this function, but even so, full tabulation would require 10^{78} entries”

多体波函数的交换对称性

定义交换算符

$$\hat{P}_{ij}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)$$

作用两次

$$\begin{aligned}\hat{P}_{ij}^2\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) &= \hat{P}_{ij}\lambda\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &= \lambda^2\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N)\end{aligned}$$

全同粒子体系的波函数必须是对称或者反对称的

$$\hat{P}_{ij}\psi = -\psi \quad (\lambda = -1) \quad \text{费米子: 泡利不相容原理} \quad \text{周期律}$$

$$\hat{P}_{ij}\psi = \psi \quad (\lambda = 1) \quad \text{玻色子: 玻色-爱因斯坦凝聚}$$

变分法

1. 对任意波函数，有

$$E = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi dr}{\int \Phi^* \Phi dr} \geq E_0$$

2. 构造尝试波函数 $\Phi(\lambda)$ ，对 $E(\lambda)$ 求极小值，定出参数 λ 。

$$\Psi_\alpha = C \exp(-\alpha r) \qquad E_\alpha = \frac{\langle \Psi_\alpha | \hat{H} | \Psi_\alpha \rangle}{\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle} \qquad \text{氢原子}$$

$$\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle = \pi \frac{C^2}{\alpha^3} \qquad \left\langle \Psi_\alpha \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi_\alpha \right\rangle = \pi \frac{C^2}{2\alpha} \qquad \left\langle \Psi_\alpha \left| -\frac{1}{r} \right| \Psi_\alpha \right\rangle = -\pi \frac{C^2}{\alpha^2}$$

3. 线性变分法

$$\Phi = \sum_{k=1}^n a_k \Phi_k \qquad \det(H_{kl} - ES_{kl}) = 0 \qquad \text{久期方程}$$

微扰论

1. 将哈密顿量分成两部分

$$H = H_0 + H' \quad H_0 \psi_k^{(0)} = E_0 \psi_k^{(0)}$$

2. 引入耦合常数 λ

$$H_\lambda = H_0 + \lambda H'$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots$$

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \dots$$

3. 按展开阶数依次求解薛定谔方程

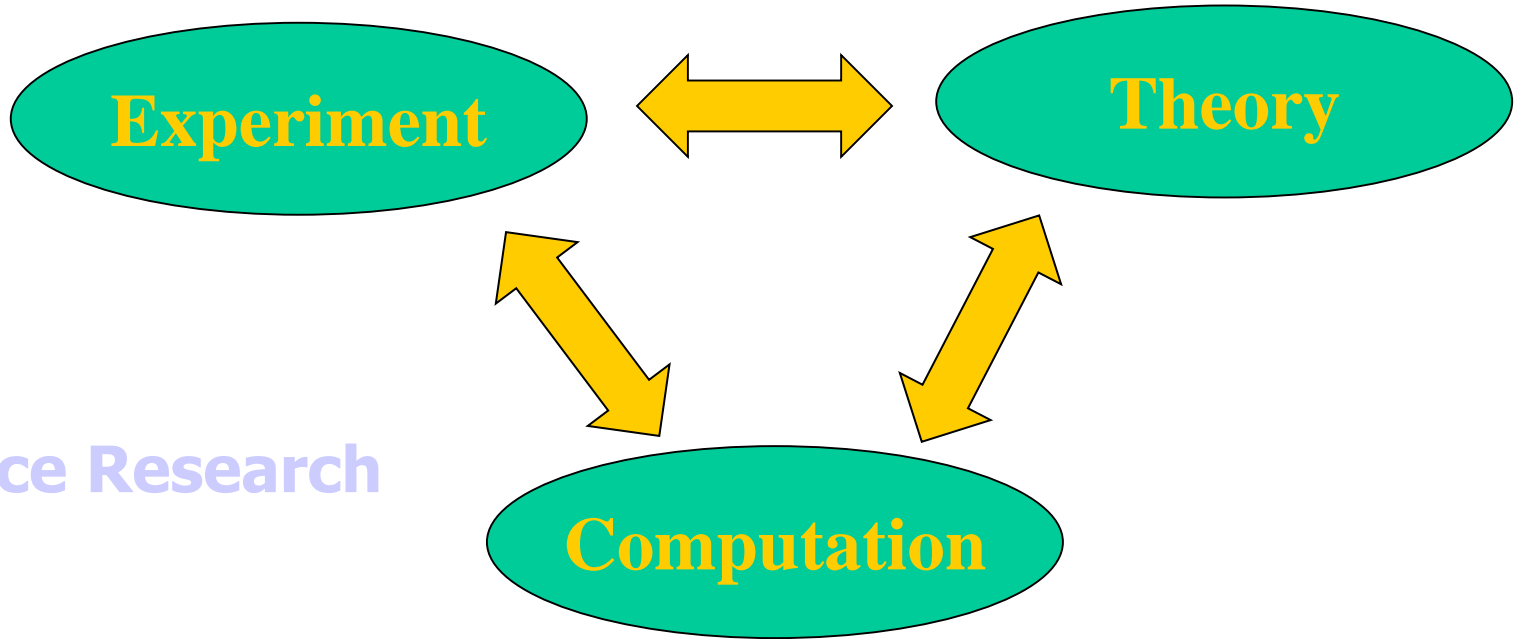
$$\psi_k^{(1)} = \sum_{n \neq k} \frac{H'_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_n^{(0)}$$

$$E_k^{(2)} = \sum_{n \neq k} \frac{|H'_{nk}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

4. 简并微扰

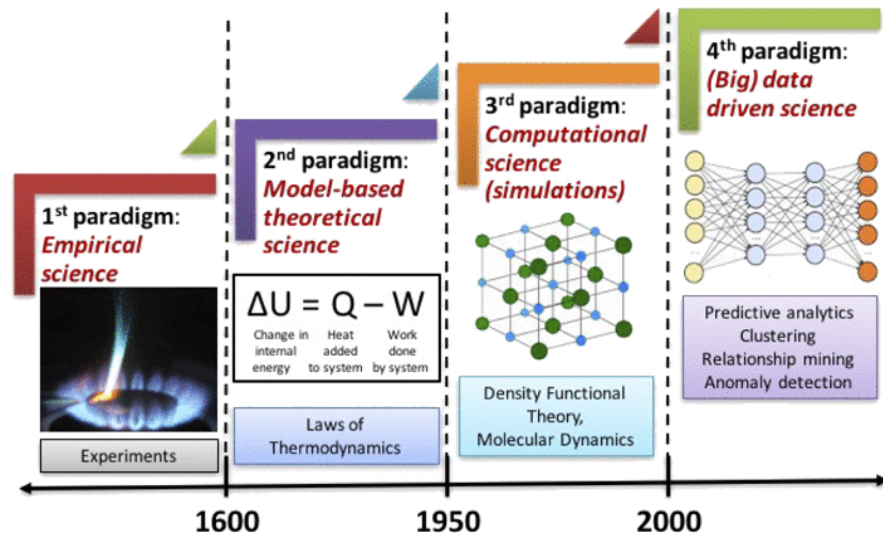
$$\sum_{j=1}^d \left[\langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}' | \psi_j^{(0)} \rangle - E_n^{(1)} \delta_{ij} \right] c_j = 0$$

量子化学计算



一些计算软件:

- Gaussian, Q-Chem, ADF, SIESTA
- VASP, CASTEP, PWSCF, CPMD
- gPAW, Octopus
- BigDFT



习题

1. 假设一宽为 l 的无限深方势阱 ($V=0$) 中的粒子在测量其能量时处于状态: $\psi = (105/l^7)^{1/2}x^2(l-x)$, 其中 $0 \leq x \leq l$ 。
(a) 给出可能的测量结果及对应几率的表达式。(b) 计算量子数 $n=1,2,3$ 时的几率值。
2. 如果对宽为 l 的无限深方势阱采用变分函数 $\phi = (3/l^3)^{1/2}x$, 其中 $0 \leq x \leq l$, 试证明变分积分为0。这意味着变分得到的能量低于真实基态能量, 为什么会出现这种情况?
3. 假设一宽为 l 的无限深方势阱中势能 $V=C$, 以 $V=0$ 的势阱为参考态, 通过微扰论求解该体系。