



# 基于 DFT 的第一原理计算方法简介

E-mail: [czjiangjun@yeah.net](mailto:czjiangjun@yeah.net)

2021.12



## 1 量子力学基础

# 黑体辐射与能量量子化



基于 DFT 的  
第一原理计算  
方法简介

量子力学基础

1900 年, 为了解释黑体辐射 (black-body radiation) 的能量密度与辐射频率的关系, M. Planck 引入**能量量子化**的假设, 利用统计物理推导出与实验符合得非常好的黑体辐射 Planck 公式:

$$\rho_{\nu} d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{C^3} \left( \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) d\nu$$

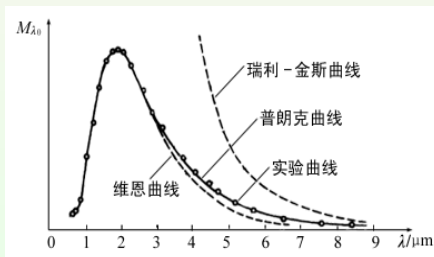
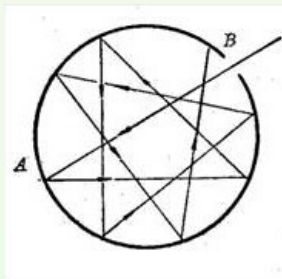


Fig.: The black-body radiation and the curve

# 能量量子化: 从驻波方程到 Schrödinger 方程



基于 DFT 的  
第一原理计算  
方法简介

量子力学基础

- L. de Broglie 提出物质波的概念

$$\lambda = h/p$$

- Schrödinger 受到物质波概念的启发提出 Schrödinger 方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

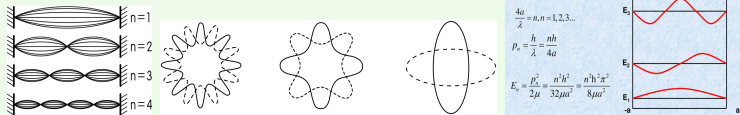


Fig.: The Standing-wave and energy.

# 量子力学的奠基人



基于 DFT 的第一原理计算方法简介

量子力学基础

INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY  
CINQUIÈME CONFÉRENCE DE PHYSIQUE — BRUXELLES, 1927



A. PICCARD E. HENRIOT P. EHRENFEST Ed. HERZEN Th. de DONDER S. SCHRÖDINGER E. VERSCHAFFELT W. PAULI W. HEISENBERG R.H. FOWLER L. BRILLIOUIN  
P. DEBYE M. KNUDSEN W.L. BRAGG H.A. KRAMERS PAUL DIRAC A.H. COMPTON L. de BROGLIE M. BORN N. BOHR  
I. LANGMUIR M. PLANCK MARIE CURIE H.A. LORENTZ A. EINSTEIN P. LANGEVIN CH. E. GUYE E.T.A. WILSON O.W. RICHARDSON  
Photo: Dr. WILF BRAGG, H. DESLANDRES et S. YVET JULIS

Fig.: The Fifth Solvay International Conference, Brussels, Belgium, Oct. 1927

前排左起: I.Langmuir(朗缪尔) M.Planck(普朗克) Marie Curie(居里夫人) H.Lorentz(洛伦兹) A.Einstein(爱因斯坦) P.Langevin(朗之万) Ch.E.Guye(古伊) C.T.R.Wilson(威尔逊) O.W.Richardson(理查森)  
中排左起: P.Debye(德拜) M.Knudsen(克努森) W.L.Bragg(布拉格) H.A.Kramers(克莱默) P.A.M.Dirac(狄拉克) A.H.Compton(康普顿) L.de Broglie(德布罗意) M.Born(玻恩) N.Bohr(玻尔)  
后排左起: A.Piccard(皮卡尔德) E.Henriot(亨利厄特) P.Ehrenfest(埃伦费斯特) Ed.Herzen(赫尔岑) Th.de Donder(德唐德) E.Schrödinger(薛定谔) E.Verschaaffelt(费尔夏费尔特) W.Pauli(泡利) W.Heisenberg(海森堡) R.H.Fowler(富勒) L.Brillouin(布里渊)

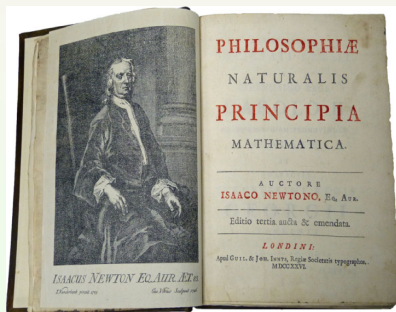
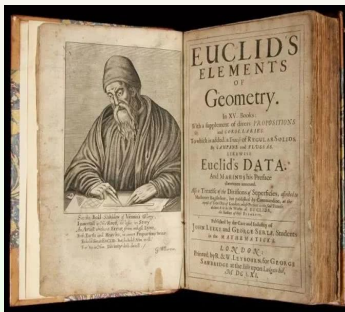
# 量子力学基本假设 (公理体系)



基于 DFT 的  
第一原理计算  
方法简介

## 公理化方法的典型

量子力学基础



# 量子力学基本假设 (公理体系)



基于 DFT 的  
第一原理计算  
方法简介

量子力学基础

- 全同粒子假设  
全同粒子组成的体系中，两个全同粒子相互调换不改变体系的状态  
全同粒子是指**内禀性质完全相同的一类微观粒子**：  
例如，所有的电子是全同粒子
- 波函数假设  
微观体系的运动状态可由波函数  $\Psi$  完全描述，波函数包含体系的所有性质  
波函数  $\Psi$  一般要求满足**连续**、**有限**和**单值**三个条件
- 态叠加原理  
如果  $\Psi_1$  是体系的一个本征态，对应的本征值为  $A_1$ ， $\Psi_2$  也是体系的一个本征态，对应的本征值为  $A_2$ ，则

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2$$

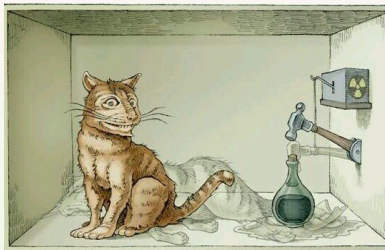
**也是体系一个可能的存在状态**

# Schrödinger's cat



基于 DFT 的  
第一原理计算  
方法简介

量子力学基础



## Schroedinger's Cat

There's a cat in a box, that has like a 50/50 chance of living, because there's a vial of poison, that's also in the box. so regular physics would say that it's one or the other, the cat is either alive or dead. but the quantum physics says that both realities exist simultaneously. it's only when you open the box that they collapse into a single event.



# 量子力学基本假设 (续)



基于 DFT 的  
第一原理计算  
方法简介

量子力学基础

- 力学量算符假设  
经典力学中的物理量对应到量子力学中，要用线性 Hermite 算符表示 (Hermite 算符的本征函数构成完备空间)  
如动量算符

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$$

位置算符

$$\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}$$

力学量算符之间有确定的对易关系 (量子条件)

$$[\hat{\mathbf{F}}, \hat{\mathbf{G}}] = \hat{\mathbf{F}}\hat{\mathbf{G}} - \hat{\mathbf{G}}\hat{\mathbf{F}}$$

- 微观体系的运动状态波函数随时间变化的规律:  
遵从 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle = \hat{\mathbf{H}} |\Psi\rangle$$

# Paul Dirac's Commandments<sup>[1]</sup>



基于 DFT 的  
第一原理计算  
方法简介

量子力学基础

714

## *Quantum Mechanics of Many-Electron Systems.*

By P. A. M. DIRAC, St. John's College, Cambridge.

(Communicated by R. H. Fowler, F.R.S.—Received March 12, 1929.)

### § 1. *Introduction.*

The general theory of quantum mechanics is now almost complete, the imperfections that still remain being in connection with the exact fitting in of the theory with relativity ideas. These give rise to difficulties only when high-speed particles are involved, and are therefore of no importance in the consideration of atomic and molecular structure and ordinary chemical reactions, in which it is, indeed, usually sufficiently accurate if one neglects relativity variation of mass with velocity and assumes only Coulomb forces between the various electrons and atomic nuclei. The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation.

# 王守竞先生与量子力学



基于 DFT 的  
第一原理计算  
方法简介

量子力学基础



Fig.: 王守竞先生 (1904-1984)

# 王守竞先生与量子力学



基于 DFT 的  
第一原理计算  
方法简介

量子力学基础

## 王守竞先生的工作

### ■ 计算氢分子的电子结构

王守竞的博士论文《新量子力学下的常态氢分子问题》

$$\Psi = C \{ \exp[ Z(r_1 + p_2)/a ] + \exp[ Z(r_2 + p_1)/a ] \}$$

其中  $r_1$ 、 $p_1$  是第一个电子到两个原子核的距离， $r_2$ ， $p_2$  是第二个电子到两个原子核的距离， $a$  是 Bohr 半径

得到的数值结果  $Z = 1.666$ ， $E_0 = 86.6 \text{ kcal}$ ， $R_0 = 0.78 \text{ \AA}$

### ■ 不对称陀螺 (不对称转动) 的能谱

不对称陀螺的能级公式 ( “王氏公式” )

$$E = (hc8\pi)[Aj(j+1) + W]$$

# 王守竞先生与量子力学



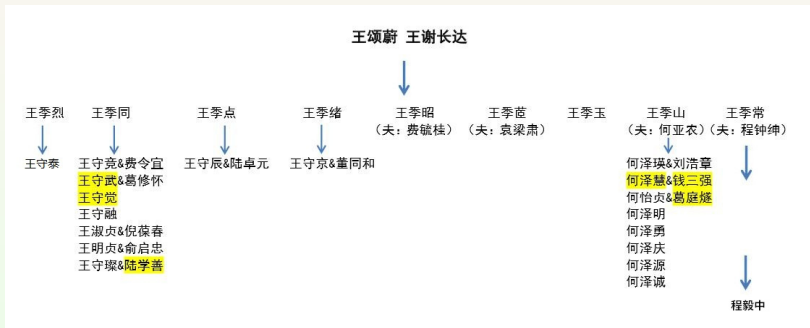
基于 DFT 的  
第一原理计算  
方法简介

量子力学基础



Fig.1 左 1: 王守竞, 左 2: Ralph Kronig 右 1: I. I. Rabi(1944 年诺贝尔物理学奖获得者)

# 苏州王氏家族与中国的科学事业



# 主要参考文献



基于 DFT 的  
第一原理计算  
方法简介

量子力学基础

- [1] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (London) Series A* **123**, 714 (1929).