

量子力学可视化的计算机辅助表述*

——电子云、壳层结构以及共价键的三维重构

卢志恒 费义艳 李雪春

(北京师范大学物理系 北京 100875)

摘要 文章简要说明如何应用计算机三维重构技术,以 MATLAB 为开发工具研制成一个量子力学可视化的教学软件包中的一个重要组成部分——氢原子和多电子系统电子云、壳层结构和分子共价键的三维重构.软件中所有形象表述都以量子力学的严格理论计算为基础,并且注意到量子力学不同寻常的基本概念的贯彻.它们涉及到了单电子和多电子系统波函数的计算及其近似处理、密度矩阵的概念、斯莱特(Slater)行列式等比较深入的数学物理问题.

关键词 量子力学可视化,三维重构

VISUALIZATION OF QUANTUM MECHANICS WITH COMPUTER AIDED REPRESENTATION

—— 3-DIMENSIONAL RECONSTRUCTIONS OF THE ELECTRON CLOUD, SHELL STRUCTURES AND COVALENT BOND

LU Zhi-Heng FEI Yi-Yan LI Xue-Chun

(Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract Computerized 3-dimensional reconstruction has been used to visualize quantum mechanics, particularly to realize 3-dimensional reconstructions of the electron cloud, shell structures of hydrogen and multi-electron atoms, and the covalent bonds of molecules. All this has based on exact theoretical calculations of quantum mechanics, and involved the calculation of the wave functions of single electron and multi-electron systems and their approximation methods, the density matrix concept, the Slater determinant wave function etc were involved.

Key words visualization of quantum mechanics, 3-dimension reconstruction

1 引言

早在 20 世纪 40 年代,前苏联出版的一本经典的《原子物理学》教科书中就曾经采用了一幅用机械装置模拟的氢原子核外电子云的照片^[1].它可能是量子力学形象化、可视化的初创.然而量子力学毕竟是以抽象思维为基础的.它所服从的互补原理和不确定关系又使得量子力学的通俗表述遇到了极大困难.因此很少有人敢于进一步问津量子力学的形象化问题.

随着计算机的普及和发展,两位德国人 S. Brandt 和 H. D. Dahmen 于 90 年代初,在 PC 机的 DOS

操作系统下编制完成了量子力学辅助教学软件,名为 IQ(interactive quantum mechanics).在这个软件的基础上出版了一本书,名为《The Picture Book of Quantum Mechanics》(中文译为《图解量子力学》)^[2].他们采用了大量的二维网格图形和动画技术,试图形象地表述量子力学的基本内容. S. Brandt 和 H. D. Dahmen 出版物的广泛传播,推动着我们进一步工作的展开.

注意到最近几年 PC 机运算速度的迅速提高和存储器容量的大幅度扩充.在 PC 机上采用三维重

* 教育部《量子力学》名牌课程项目

2000-07-06 收到初稿,2000-08-21 修回

构技术已有可能,同时将专业的计算物理学的基础方法之一的蒙特卡罗随机模拟和计算机的动画技术相结合也成为可能,我们开始尝试将这两项基本技术应用到量子力学教学的辅助表述上.很明显,这两项技术比起二维网格的图形技术,在计算机技术水平上已经提高了一个层次,在形象表述上也更加逼真.

本文着重说明氢原子和多电子系统电子云、壳层结构和分子共价键的三维重构.

2 计算与可视化工具 MATLAB 简介

MATLAB(matrix laboratory)软件是由美国 Mathworks 公司开发的适合多学科、多种工作平台的功能强劲的数学软件.它由两大部分组成:核心部分和工具箱.其主要特点如下^[3]:

(1)有很强的数值矩阵计算能力,缩短了程序的长度,提高了程序的执行效率;

(2)丰富的库函数避开了繁杂的子程序编程,提供了简洁的编程环境;

(3)数据可视化功能强大,提供曲线、曲面、图像、三维重构及动画制作等多种数据表述手段;

(4)较强的图形界面编辑能力,容易生成高质量的图形界面;

(5)具有功能强劲的各类工具箱,适合于各个领域及学科;

(6)可与外部的 C 语言和 FORTRON 语言程序链接,并可在各种系统上运行.

总之, MATLAB 是具有强大的数值计算能力和功能齐备的可视化能力的数学软件.我们的量子力学可视化软件开发工作正是在它的基础上完成的.

3 原子电子波函数的数据生成及可视化

3.1 数据的生成

根据薛定谔方程,氢原子径向波函数 $\chi(r)$ 满足

$$\chi^{(2)}(r) + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) - \frac{\kappa(l+1)}{r^2} \right] \chi(r) = 0 \quad (1)$$

从而,可以解出归一化的径向波函数

$$R_n(r) = N_{nl} e^{-\frac{\zeta}{2} r} \zeta^l F(-n+l+1, 2l+2, \zeta r), \quad (2)$$

其中

$$\zeta = \frac{2r}{na}, \quad N_{nl} = \frac{2}{a^{\frac{3}{2}} n^2 (2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+1)!}{(n-l-1)!}}, \quad (3)$$

而合流超几何函数

$$F(\alpha, \gamma, \zeta) = 1 + \frac{\alpha}{\gamma} \zeta + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)} \frac{\zeta^2}{2!} + \frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)}{\gamma(\gamma+1)(\gamma+2)} \frac{\zeta^3}{3!} + \dots, \quad (4)$$

在 n 从 1 到 4 的情形下是有限级数的和.用以下程序段实现合流超几何函数的计算:

```
function fs = far(a, r, z)
    fs = 1;
    ak = 1;
    rk = 1;
    kk = 1;
    for k = 0 : -a - 1
        ak = ak * (a + k);
        rk = rk * (r + k);
        kk = kk * (1 + k);
        fs = fs + ak * [z.^ (k + 1)]. / (rk * kk);
    end
```

考虑了角分布,就可进一步得到三维空间上的电子概率密度分布,

$$W_{nlm}(r, \theta, \varphi) = r^2 R_{nl}^2(r) |Y_{lm}|^2, \quad (5)$$

式中球谐函数形式如下:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}, \quad (6)$$

$$\theta = \arctg\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}\right). \quad (7)$$

由 MATLAB 提供的命令可以计算出连带勒让德(Legendre)函数和球谐函数,最后根据(5)式计算出空间上任意一点的电子概率密度.

为了便于显示,我们需要将(5)式的空间极坐标下电子概率密度分布转换空间直角坐标,并且进一步在全空间 x, y 和 z 三个方向都取 51 个点,计算出 $51 \times 51 \times 51$ 个点的 W_{nlm} 之值组成密度数组 $\text{der}(51, 51, 51)$.

对于每一组量子数 n, l, m 我们都进行了上述计算,求得相应的密度数组 $\text{der}(51, 51, 51)$.下面分别说明基于这个三维数组可以实现氢原子的各种视图.

3.2 氢原子电子云的表观视图

如果我们将得到的密度数组 $\text{der}(51, 51, 51)$ 沿某一个方向(比如 x)相加,可以得到一个二维数组.经图像上的归一化处理,就可以显示出电子云的表观视图.图 1 就是氢原子量子数为 $[4, 2, 0]$ 的激发态的电

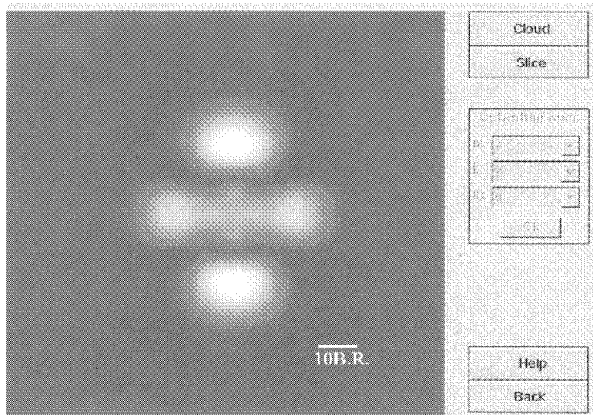


图1 氢原子量子数为[4 2 0]的激发态电子云的表现视图

子云视图.图中亮度最大之处表示电子概率值最高.

在界面上,可以对氢原子的量子数 n, l, m 进行选择.对于每一组量子数可以显示出相应的电子云.

3.3 氢原子电子云断层切片图

电子云的表现视图可以给出整体分布状态,但是内部细节被掩盖了.如果我们在 $den(51, 51, 51)$ 中取出某个平面(如 x 轴的中心平面),作成一個 51×51 的二维数组,经归一化后显示出来的就是垂直于 x 轴的中心平面的断层切片图,如图2所示.在界面上可以选择不同的断层方向和位置,随之显示出所需要的断层上电子概率密度分布.

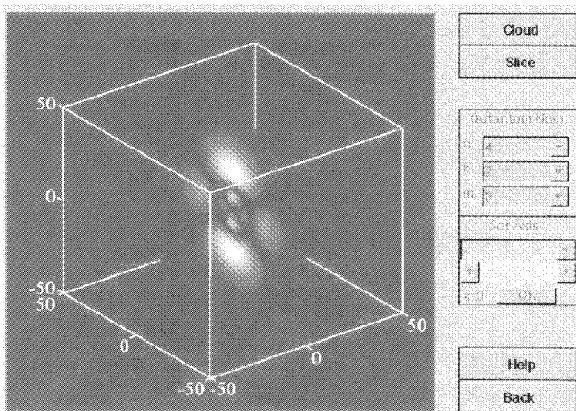


图2 氢原子[4 2 0]激发态的断层切片图

3.4 电子的壳层结构

如果我们设定一个密度值作为阈值,凡是密度数组 $den(51, 51, 51)$ 中任何一个元素,只要是数值小于阈值的就取为零,其余的元素保持不变.作这样的处理后,我们得到一个新的密度数组 $den^*(51, 51, 51)$.由图1可以看出,电子云外部,即远离原子核的部分,概率密度小,在上述处理中,它们都被设置为

零.根据这样一个数组可以显示出轮廓分明的外壳结构.图3是氢原子量子数为[4 2 0]的外壳结构.为了看清内部结构,界面设置有剖面(cross section)功能按钮.按下这个按钮就可以得到通过中心的剖面视图.为了更加醒目,我们对强度进行色彩编码.从红到黄表示密度从低到高的变化方向.图4是量子数为[4 2 0]的剖面图.

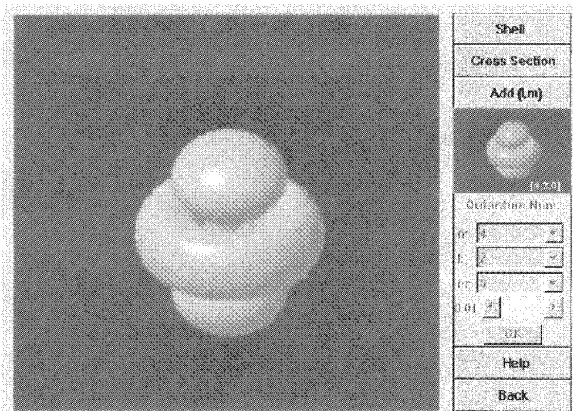


图3 氢原子[4 2 0]的等值面

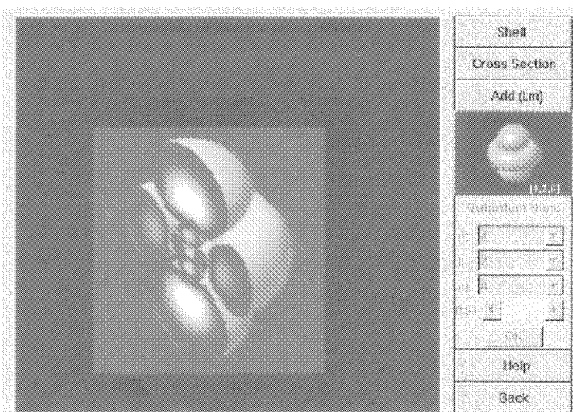


图4 氢原子[4 2 0]的剖面图

在软件界面中还设置有叠加(add)按钮,可以得到不同量子数的两种(或多种)状态电子的概率密度的叠加.图5表示[4 2 0]和[4 2 1]两个电子的叠加状态.右侧小窗口画出了被叠加上去的[4 2 1]电子概率分布外壳的形状.图6表示它的剖面图.图7表示 $n=4, l=2$ 的所有5个p电子[4 2 0]+[4 2, 1]+[4 2, -1]+[4 2, 2]+[4 2, -2]叠加以后的概率密度分布.图8是它的剖面图.所有的p电子加在一起,是一种在p电子的子壳层意义下的满壳层.它的概率密度分布应该是完全球对称的.这一点无论从球壳的外观(如图7),还是从内部圆对称的层

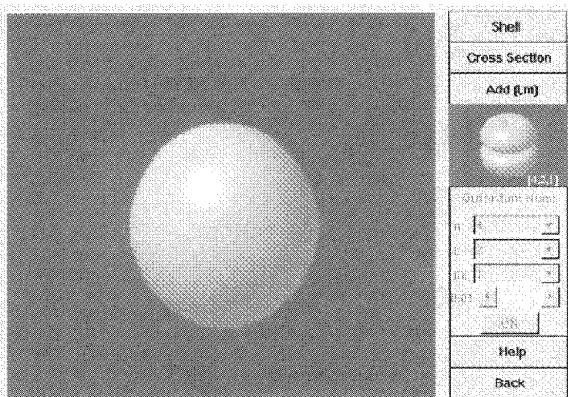


图5 氢原子 $[4, 2, 0] + [4, 2, 1]$ 的等值面图

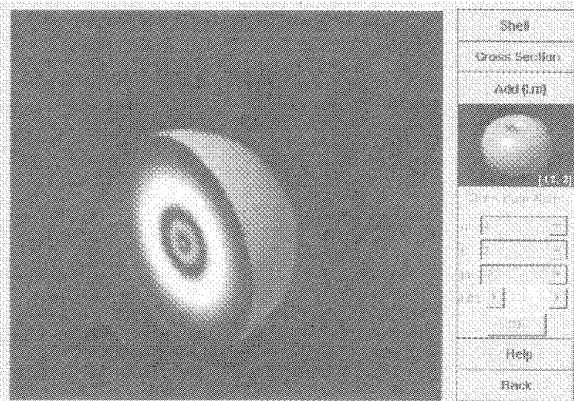


图8 氢原子 $n=4, l=2$ 满壳层剖面图

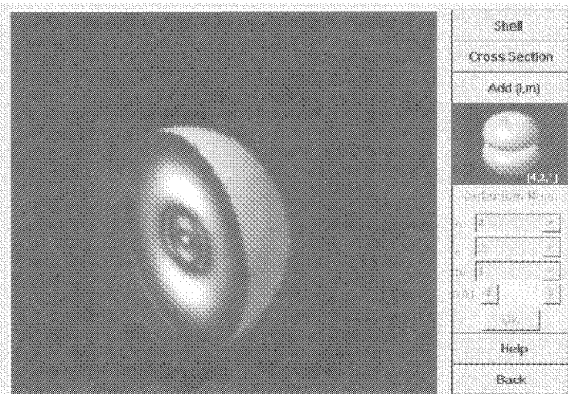


图6 氢原子 $[4, 2, 0] + [4, 2, 1]$ 的剖面图

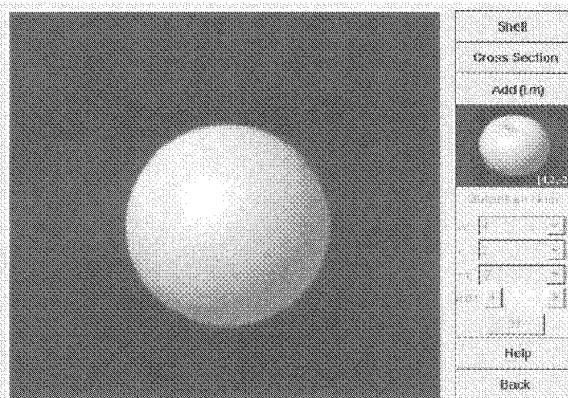


图7 氢原子 $n=4, l=2$ 的满壳层

次结构(如图8)来看都清晰可见。

不仅 p 电子有这种结构, s 电子, d 电子都有类似的壳层结构。事实上,对于每一个主量子数 n ,也同样可以观察到各种层次的壳层结构。

这里我们研究了氢原子系统中不同状态的电子概率密度叠加所形成的壳层结构。



4 多电子系统的三维重构

现在我们进一步研究多电子原子的电子云的三维重构和分子共价键的形成和三维重构。真正的多电子系统,不仅要考虑采用统一的多电子波函数进行描述,还要考虑电子是费米子,要服从泡利不相容原理。对于费米子,需用反对称的波函数进行描写:

$$\begin{aligned} \Psi^A(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) \\ = N_A \sum_P (-1)^P \psi_1(\mathbf{q}_1) \psi_2(\mathbf{q}_2) \dots \psi_N(\mathbf{q}_N), \end{aligned} \quad (8)$$

式中 $(-1)^P$ 当 P 为偶置换时取正号, P 为奇置换时取负号, $N_A = \frac{1}{\sqrt{N!}}$ 。(8)式右边也可以写成行列式

的形式:

$$\begin{aligned} \Psi^A(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) \\ = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{q}_1) & \psi_1(\mathbf{q}_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{q}_N) \\ \psi_2(\mathbf{q}_1) & \psi_2(\mathbf{q}_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{q}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\mathbf{q}_1) & \psi_N(\mathbf{q}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (9)$$

这就是有名的斯莱特(Slater)行列式波函数,是研究多电子系统的出发点。

4.1 多电子原子

对于多电子原子,注意到单粒子态 $\{\psi(\mathbf{q}_i)\}$ 正交归一的性质,总的电子概率密度分布 $\rho(r)$ 可以近似地简化为单个电子的概率密度分布之和,即

$$\rho(r) = \sum_i |\psi_i(r_i)|^2, \quad (10)$$

我们应用哈特里-福克(Hartree-Fock)近似,研究了从 He 到 Ne 的 10 个原子的电子云和壳层结构的三维重构^[4]。由于篇幅所限,有关视图从略。

4.2 氢分子

氢分子是由两个最简单的中性原子构成. 通过它可以讨论分子共价键的基本性质. 氢分子含有两个原子核和两个电子. 考虑到另一个原子核以及另一个电子的影响, 氢分子的两个单电子波函数不正交 (10) 式不能应用. 但由于问题本身不复杂, 采用变分法就可以得到氢分子的基态波函数, 并得到氢分子基态时两原子核间距为 $R = 1.458 \text{ a. u.}$, $\lambda \approx 1.066^{[5]}$. 从而可以求得氢分子电子云的三维重构, 如图 9 所示.

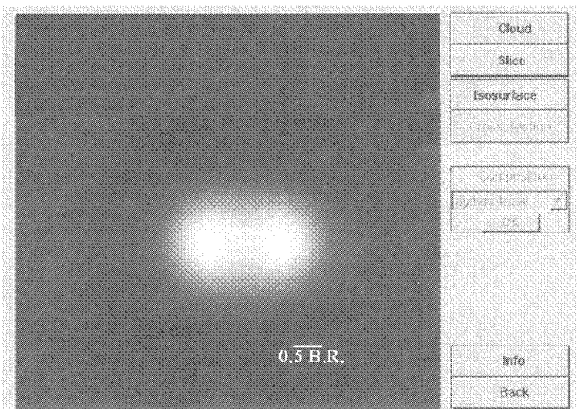


图 9 氢分子的电子云图象

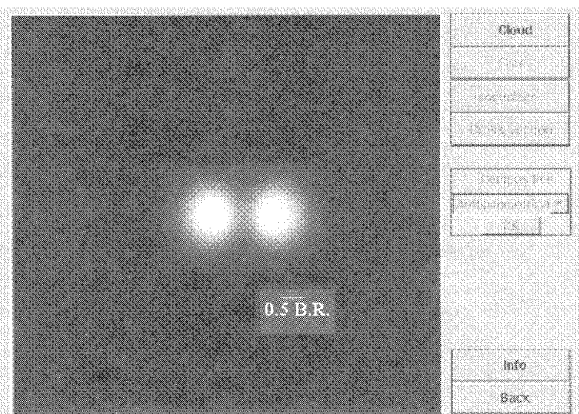


图 10 两个自旋对称空间反对称的波函数构成的电子云图象

氢分子中含有两个电子. 考虑到是费米子, 两个电子的整体波函数必须是反对称的. 当自旋部分是反对称时, 空间部分必须是对称的. 反之亦然. 图 9 中, 两个电子的波函数的自旋部分是反对称时, 空间部分是对称的. 可以看出, 两个原子核之间的空间区域中“电子云”有较大的密度分布. 而在此区域中的电子分布形成了对两个原子核的较强的吸引力, 从而把两个原来中性的原子结合在一起. 这样, 为两个氢原子共有的、自旋取向反平行的配对电子结构, 形成了共价键. 就这样, 由两个中性原子形成一个稳定的束缚态, 构成氢分子.

如果两个原子中的电子的自旋平行, 空间波函数是反对称的, 如图 10 所表明的, 两个原子核之间的“电子云”的密度近于零, 两个原子核之间不能形成束缚态, 所以不能构成氢分子.

这样, 我们形象地表述了量子力学的理论预言^[6].

4.3 氮分子

氮分子作为一个分子体系 (10) 式所表示的粒子近似同样不能应用. 为了解决计算上的困难, 将分子的电子概率分布按某一个选定的完全基函数集合 (简称基组) 展开, 适当选取基组, 可以用有限项展开式按一定精度进行逼近. 氮分子的数据是根据 E. Clementi 等发表的原子数据中获得的^[7].

通过三维重构技术, 获得了共价键结构的三维外形图. 如图 11, N 原子的三个 p 电子分别与一个 H 原子的基态电子进行交换形成三个哑铃状的共价键. N 原子的四个 s 电子则由于我们应用了哈特里-福克 (Hartree-Fock) 近似, 失去了原有的构形, 在 N 原子表面原有位置形成某种堆积. 我们的界面可以实现氮分子的转动, 如图 12 所示, 表现得更清楚.

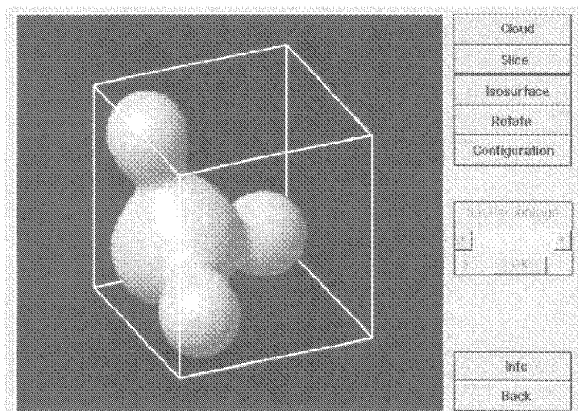


图 11 氮分子的共价键结构

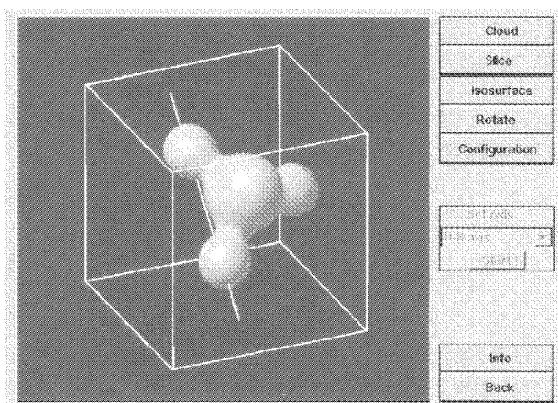


图 12 氮分子的转动

5 总结

本文首先应用三维重构技术实现了氢原子基态和各个激发态电子云的外观图.应用断层切片技术可以表现内部的细节.等密度面的立体显示和剖面图可以呈现电子壳层、子壳层的结构及形成.

本文还研究多电子原子的核外电子云的三维体视图.对于从 He 到 Ne 的 10 个原子,通过等密度面的外形体视图,可以观察到各种原子的外形、原子半径以及化学反应的活性与电子云结构的关系等.

最后还研究了氢分子和氨分子的共价键的形成和表现.

上述结果是日前广为传播的《图解量子力学》所没有实现的.

致谢 史天一教授和斐寿镛教授从本项目的立题开始直到最后完成在物理概念的把握上进行了多次的指导和帮助.喀兴林教授在百忙之中抽时间对本项工作作了重要的指导和帮助.在多电子系统和分子共价键的计算与表述方面得到了北京大学黎乐民院士和我校陈光巨副教授的指导和帮助.此外,还得到

Mathworks 公司的销售代理 World Express Computer System Ltd. 公司的帮助.借此机会一并表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- [1] 史包尔斯基.原子物理学(周同庆译).北京:高等教育出版社,1954[Translated from 'Shpol'ski E.V. Atomic Physics. Moscow: Technical-Theoretical Literature Press,1944(in Russian)]
- [2] Brandt S.,Dahmen H.D. The Picture Book of Quantum Mechanics. New York: Springer-Verlag,1998
- [3] 张宜华.精通 MATLAB5.北京:清华大学出版社,1999 [ZHANG Yi-Hua. Study of MATLAB5. Beijing: Tsinghua University Press,1999(in Chinese)]
- [4] 徐光宪,黎乐民,王德民.量子化学——基本原理和从头计算法.北京:科学出版社,1999[XU Guang-Xian,LI Le-Min, WANG De-Min. Quantum Chemistry——Basic Principle and Algorithm. Beijing:Academic Press,1999(in Chinese)]
- [5] 曾谨言.量子力学(第二版).北京:科学出版社,1997[ZENG Jin-Yan. Quantum Mechanics(2nd ed). Beijing:Academic Press,1997(in Chinese)]
- [6] 喀兴林.量子力学与原子世界.太原:山西科学技术出版社,2000[Ka Xing-Lin. Quantum Mechanics and Atomic World. Tai Yuan Shanxi Science&Technology Press,2000(in Chinese)]
- [7] Clementi E.,Roetti C. Atomic Data and Nuclear Data Tables,1974, 14:177

评述文章扫描

- 1 **Sound waves deliver a faster pin**(Valerie Jamieson. Phys. World,2001, No.1)
- 2 **Sensors reveal the secrets of car tyres**(Franz Dollinger. Phys. World,2001, No.1)
- 3 **On the road to two-proton radioactivity**(Bertram Blank. Phys. World,2001, No.1)
- 4 **Organic magnetism finally demystified**(Kazuyoshi Tanaka. Phys. World,2001, No.1)
- 5 **Extrasolar planets**(Andrew Collier Cameron. Phys. World,2001, No.1)
- 6 **Revival of the Kondo effect**(Leo Kouwenhoven, Leonid Glazman. Phys. World,2001, No.1)
- 7 **Atomic clocks**(Pierre Lemonde. Phys. World,2001, No.1)
- 8 **Science with soft X rays**(Neville Smith. Phys. Today,2001, No.1)
- 9 **Does accelerator-based particle physics have a future?**(Maury Tigner. Phys. Today,2001, No.1)
- 10 **The intriguing superconductivity of strontium ruthenate**(Yoshiteru Maeno, T. Maurice Rice, Manfred Sigrist. Phys. Today,2001, No.1)
- 11 **Criticality and superfluidity in liquid ^4He under nonequilibrium conditions**(Peter B. Weichman, Alexa W. Harter, David L. Goodstein. Rev. Mod. Phys.,2001,73:1—15)
- 12 **Femtosecond X-ray crystallography**(Antoine Rousse, Christian Rischel, Jean-Claude Gauthier. Rev. Mod. Phys.,2001,73:17—31)
- 13 **Quantum Monte Carlo simulations of solids**(W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, G. Rajagopal. Rev. Mod. Phys.,2001,73:33—83)
- 14 **Observation of atmospheric neutrinos**(Takaaki Kajita, Yoji Totsuka. Rev. Mod. Phys.,2001,73:85—118)
- 15 **Aspects of chiral symmetry and the lattice**(Michael Creutz. Rev. Mod. Phys.,2001,73:119—150)
- 16 **Muon decay and physics beyond the standard model**(Yoshitaka Kuno, Yasuhiro Okada. Rev. Mod. Phys.,2001,73:151—202)