

附錄二 量子化學理論簡介

背景

西元 1929 年 P. A. M. Dirac 曾表示：『整個化學領域背後的物理定律之數學理論已經全然知曉，困難的地方在於實際應用這些理論時所推衍出的方程式過於複雜而難以求解。』的確，量子化學理論在 1920 年代末期已然成型，但其在化學研究上的廣泛應用卻要等到大約 50 年後，這是因為量化理論中所求解的薛丁格方程式太過複雜，除了最簡單的分子外，在有限的計算資源下，對一般化學系統應用上需要做太大的簡化，所以通常最多也只能提供定性的預測，而且在使用上需要非常專業的量化訓練及計算能力，因此量化計算在 80 年代以前只是非常少數理論物理化學家的研究工具。

80 年代開始，情況有了明顯的改變。由於超大型積體電路的發展，以往大型笨拙而難以操作的大型電腦逐漸被當時所謂的迷你電腦及高速工作站 (Vax, Sun, Digital) 取代，以往冷冰冰深奧的電腦作業系統也逐漸轉成功能強大但較為友善的 Unix 系統並且開始提供圖形化的人機介面。在理論方法上，許多準確度高且有效率的近似方法陸續被開發出來，在計算軟體上，由 John Pople 在 70 年代所開發出的 Gaussian 程式已經包含非常豐富的功能，並被廣泛應用在化學研究上，其他如 AMPAC, MOPAC 等程式包含各種非常有用的 semi-empirical 方法也廣受化學家的歡迎。

到了 90 年代末期，個人電腦的速度大幅的改進 (Pentium II,III)，性能上與傳統的工作站的差距已經非常有限，在作業系統上功能完整的 Window 2000 及 Linux 使得個人電腦開始成為量化計算的利器。同時，許多功能強大容易使用的量化計算的軟體也陸續支援 Window 及 Linux，如 Gaussian, Spartan, Q-Chem, Hyperchem 等。

今天，以台幣約五-六萬元就可以買到一套功能極為強大的個人電腦工作站，包含最新六核心技術的處理器，32 GB 高速記憶體，以及 1 TB 以上的高速硬碟空間，配合 Window 8 (or Window 10) 或基本上是免費的 64 位元 Linux 作業系統，其運算效能遠超過十年前需要上百萬美金的超級電腦。因此，由於近年來高速運算資源的普及以及有效率的理論方法的發展，計算化學已經逐漸成為各種領域化學研究當中不可或缺的一部份，相信在短期內也將成為是當代主修化學相關領域的學生的基本訓練之一。

很多人對量化計算很排斥，因為不少學化學的人覺得量化實在太難了。量子化學的確不容易學的精通，但就如做實驗一樣，你不用完全了解實驗背後的複雜化學理論與儀器原理，只要你能掌握好實驗條件與基本的操作技巧，你一樣可以得到有意義的數據。在現代的量化計算中，由於真正繁瑣複雜的工作都是由電腦軟硬體來完成，你其實也只要對電腦的基本操作熟悉，對量子化學理論以及分子結構有基本的認識，就可以從事有意義的計算工作。當然，對量子化學有比較清楚的認識，對於計算方法的了解以及對計算結果的解讀都會有很大的幫助。以下我針對基礎的量化計算所需具備的量化理論做一個簡要的介紹。

量子力學基本原理

在 1910 年代末期物理學家終於了解所有以古典力學來解釋微觀粒子的運動的嘗試都是無法成功的，顯然的我們需要一套全新的適用於微觀粒子系統的理論。現代量子力學的發展奠基於 1923-1927 年之間。法國物理學家德布洛伊 (Victor de Broglie) 於 1923-1924 年間由愛因斯坦的相對論及光子理論的類比提出物質波的概念：

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4 \quad (1)$$

光子的靜質量 (m_0) 為零，因此

$$E = pc = p\lambda\nu = h\nu \quad (2)$$

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3)$$

德布洛伊認為上式也適用於物質的粒子，這是一個革命性的創見，在此之前歷史上從來沒有人把物質看成是一種波動。德布洛伊的物質波理論於 1927 年藉由美國科學家 Davisson 和 Germer，以及英國物理學家 G. P. Thomson 的電子束的繞射實驗獲得證實。因此，物質也和輻射線一樣同時具有粒子及波動的性質，這個觀念對後來量子力學的發展以及我們對自然界的認識有著深遠的影響。

德國物理學家 Max Born 及 Werner Heisenberg 於 1924-1925 年提出量子矩陣力學，差不多同時英國物理學家 Paul A. M. Dirac 及奧地利物理學家 Erwin Schrödinger (薛丁格) 也以不同的方式提出了他們的量子理論。Schrödinger 後來證明這些看起來不同的方式在數學上都是等效的。在各種化學應用上，Schrödinger 的波動函數使用起來比較方便，因此這部分的介紹將以 Schrödinger 的理論為主。

量子力學是一門最基本的理論，無法由其他理論推導出來。因此我們由量子力學的幾個重要的基本假設出發：

假設一：一個量子系統的性質由其波函數(狀態函數) $\Psi(\mathbf{r},t)$ 完全決定，波函數為系統中所有粒子的位置及時間的函數，其本身的物理意義在於 $\Psi(\mathbf{r},t)^* \Psi(\mathbf{r},t) d\tau$ 正比於粒子在時間 t 出現在 $d\tau$ 空間範圍中的機率。

由此衍生出的對波函數的額外要求是：

1. 波函數必須是單值函數
2. 波函數必須連續
3. 波函數必須可被 Normalized。也就是說可將波函數乘上一個常數可使得它滿足：

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (4)$$

此時波函數的平方等於機率密度。這個條件也隱含了波函數的值必須是有限 (finite) 的要求。

假設二：相對於每一個古典力學可測之物理量，量子力學中都有一個相對的線性運算元 (linear operator)。

所謂的 operator 是一種數學運算，通常是作用在一函數上並將其轉變成另一種函數，如微分運算等。所謂的 linear operator 是指如滿足下式的 operator A

$$\hat{A}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \hat{A}f_1 + c_2 \hat{A}f_2 \quad (5)$$

其中 f_1, f_2 為任意函數， c_1, c_2 為任意線性組合係數。常見的量子力學 operators 如

$$\begin{aligned} \hat{x}f &= xf \\ \hat{p}_x f &= -i\hbar \frac{\partial f}{\partial x} \end{aligned} \quad (6)$$

等都為 linear operators。

假設三：對於物理量測量的結果必定為其相對應的運算元之 eigenvalues。

在滿足下式的條件下

$$\hat{A}f = af \quad (7)$$

a 稱為 operator A 的 eigenvalue 而 f 稱為 operator A 的 eigenfunction。這個假設是量子力學觀念的核心，它告訴我們量子系統中可被測量的量，其測量結果必定為其相對的 operator 之其中一個 eigenvalue。因此，若 eigenvalues 是不連續的，則測量結果將發現此物理量為量子化的。此外，若系統的狀態函數為此 operator 之 eigenfunction 則每次測量的結果將為定值（對應到此 eigenfunction 之 eigenvalue），否則其結果將為包含各種 eigenvalues 的分佈。

假設四：測量物理量 A 許多次所得的平均值為

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau \quad (8)$$

其中 Ψ 為 normalized 狀態函數。

顯然，若狀態函數剛好為 \hat{A} 之 eigenfunction 則平均值等於其對應之 eigenvalue。

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* a \Psi d\tau = a \int \Psi^* \Psi d\tau = a \quad (9)$$

假設五：狀態函數隨著時間的演進遵守薛丁格時間相關 (time-dependent) 方程式

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (10)$$

其中 \hat{H} 為總能量的 operator 或稱為 Hamiltonian，其中包含了系統的動能及位能。對單一粒子一維空間的系統而言

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(x, t) \quad (11)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x, T) \quad (12)$$

第一項代表粒子的動能，第二項代表位能。(11) 式看起來非常抽象而複雜，不過幸好
在一般化學應用中我們並不需要直接使用到它。在大部分情況下，我們可以將它轉換
成一個較容易處理的問題。以單一粒子在一維空間為例，我們先假設的狀態函數可寫成
位置函數與一個時間函數的乘積

$$\Psi(x, t) = \psi(x) f(t) \quad (13)$$

帶入 (11) 式並左右同除上 後可得

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{\psi(x)} \hat{H}\psi(x) \quad (14)$$

若位能 V 中不包含與時間相關的項，則 (14) 式中左邊僅為時間的函數而右邊僅為位
置的函數，因此左右兩邊必須等於一個與位置時間都無關的常數，我們推測其為系統的
總能量 E 。因此

$$f(t) = ce^{\frac{-iEt}{\hbar}} \quad (15)$$

$$\Psi(x, T) = \psi(x) e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \quad (16)$$

而從 (14) 式我們知道 $\psi(x)$ 可由下式求解獲得

$$\hat{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (17)$$

方程式 (17) 通常稱為與時間無關 (time-independent) 之薛丁格方程式。這也就是說在
位能與時間無關且能量固定的系統中，狀態函數可寫成式 (16)，我們稱此為 stationary
state wavefunction，因為系統的能量及其他性質不會隨著時間改變。而我們唯一需要做
的是由 (17) 中解出 $\psi(x)$ 。量子化學中除了光譜原理外，大部分的內容都是在討論
stationary state 的現象。至於多維空間及多粒子系統的情況也非常類似，可由上述各式
直接推演而得。

氫原子

自從 1911 年拉塞福建立了正確的原子模型後，科學家開始嘗試以理論方法來得到
原子的各種性質。波耳在 1913 年提出了一個成功的氫原子模型，但其理論難以推廣至

多電子原子。薛丁格在 1926 以他所提出的量子理論成功的解出了氫原子的波函數，他所提出的薛丁格方程式更可以很直接的應用到多電子原子及分子。

氫原子中質子和電子相對運動的 Hamiltonian 是

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (18)$$

氫原子的薛丁格方程式在 xyz 座標下無法做變數分離，因此我們改用球座標。在球座標下，

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2} \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (19)$$

與三度空間旋轉的薛丁格方程式比較，上式可寫成

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2 \quad (20)$$

因此，氫原子的 Hamiltonian 可寫成

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (21)$$

我們現在假設氫原子的波函數可寫成

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (22)$$

將(4),(5)帶入薛丁格方程式中得

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(Y \frac{d^2}{dr^2} R + Y \frac{2}{r} \frac{d}{dr} R \right) + R \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 Y - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R Y = E R Y \quad (23)$$

等號兩端同除 RY 得

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{R} \frac{d^2}{dr^2} R + \frac{1}{R} \frac{2}{r} \frac{d}{dr} R \right) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 Y - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E \quad (24)$$

上式若成立則首先

$$\frac{1}{Y} \hat{L}^2 Y = \text{constant} \quad (25)$$

由三度空間的旋轉得知

$$Y = Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = \text{spherical harmonics} \quad (26)$$

$$\hat{L}^2 Y_{l,m_l} = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m_l} \quad (27)$$

因此，(23) 式可改寫成

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dr^2} R + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} R \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R = ER \quad (28)$$

(28) 式稱為 radial equation，或可看成是在 r 方向運動的有效位能

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (29)$$

下 r 方向運動的薛丁格方程式， $R(r)$ 需要由 (28) 式求解。求解的過程很繁瑣，我們不詳細介紹，只將結果整理如下。在解 radial equation 時為滿足波函數必須是有限 (finite) 的要求，我們可以得到：

$$E_n = \frac{-e^4 \mu Z^2}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = \frac{-e^2 Z^2}{8\pi\epsilon_0 a n^2} \quad (30)$$

其中 $a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 \mu}$ ，為所謂的波爾半徑 (0.5295 Å)

radial equation (28) 的一般解可寫成

$$R_{nl}(r) = r^l e^{-Zr/na} \sum_{j=0}^{n-l-1} b_j r^j \quad (31)$$

量子數 n 的來源是為了讓 $R(r)$ 中的多項式只需要取到有限項 k (r^k 項, $k = 0, 1, 2, \dots$) 以確保 $R(r)$ 在 r 很大時不會變成無窮大，我們令 $n = k + l + 1$ ，因此

$$n = 1, 2, 3, \dots; l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad (32)$$

以下為 $n = 1 \sim 3$ 完整的 $R_{nl}(r)$ ：

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a} \quad (33)$$

$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a} \right) e^{-Zr/2a} \quad (34)$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{24}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a} e^{-Zr/2a} \quad (35)$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{24}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a} e^{-Zr/2a} \quad (36)$$

$$R_{30}(r) = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a^2} \right) e^{-Zr/3a} \quad (37)$$

$$R_{31}(r) = \frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(6 \frac{Zr}{a} + \frac{Z^2 r^2}{a^2} \right) e^{-Zr/3a} \quad (38)$$

$$R_{32}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(\frac{Z^2 r^2}{a^2} \right) e^{-Zr/3a} \quad (39)$$

而所得到的能量為

綜合上述的結果，氫原子的波函數為

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = R_{nl}(r) \Theta_{l,m_l}(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l \phi} \quad (40)$$

除了波函數的型態外，量子數 n (principal quantum number) 決定總能量，量子數 l (angular momentum quantum number) 決定系統的角動量，量子數 m_l (magnetic quantum number) 決定角動量在 z 軸上的投影。

$$\hat{L}^2 \psi_{n,l,m_l} = l(l+1)\hbar^2 \psi_{n,l,m_l} \quad (41)$$

$$\hat{L}_z \psi_{n,l,m_l} = m_l \hbar \psi_{n,l,m_l} \quad (42)$$

由於能量只跟 n 有關，能階的 degeneracy 為

$$\text{degen} = \sum_0^{n-1} 2l+1 = n^2 \quad (43)$$

習慣上，我們將 $l = 0, 1, 2, 3$ 的波函數分別稱為 s, p, d, f wavefunctions or orbitals：

$$\psi_{100} = \psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a} \quad (44)$$

$$\psi_{200} = \psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a}\right) e^{-Zr/2a} \quad (45)$$

$$\psi_{210} = \psi_{2p_0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a} e^{-Zr/2a} \cos \theta \quad (46)$$

$$\psi_{21\pm 1} = \psi_{2p_{\pm 1}} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a} e^{-Zr/2a} \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad (47)$$

$$\psi_{300} = \psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 \left(21 - 18\frac{Zr}{a} + 2\frac{Z^2 r^2}{a^2}\right) e^{-Zr/3a} \quad (48)$$

$$\psi_{310} = \psi_{3p_0} = \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 \left(6\frac{Zr}{a} - \frac{Z^2 r^2}{a^2}\right) e^{-Zr/3a} \cos \theta \quad (49)$$

$$\psi_{31\pm 1} = \psi_{3p_{\pm 1}} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 \left(6\frac{Zr}{a} - \frac{Z^2 r^2}{a^2}\right) e^{-Zr/3a} \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad (50)$$

$$\psi_{320} = \psi_{3d_0} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-Zr/3a} (3\cos^2\theta - 1) \quad (51)$$

$$\psi_{32\pm 1} = \psi_{3d_{\pm 1}} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-Zr/3a} \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\phi} \quad (52)$$

$$\psi_{32\pm 2} = \psi_{3d_{\pm 2}} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-Zr/3a} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi} \quad (53)$$

以上所有式子適用於只含一個電子而原子核電荷為 Z 的類氫原子。由於波函數包含 r^l 項，除了 s 函數外，其他波函數在原子核處之值為零。 s 函數為一不帶角動量之波函數，從古典力學觀點很難想像為何圍繞原子核運動的粒子可以不帶角動量，在 s 軌域中，電子可以出現在距離原子核很近的地方，這對多電子原子的軌域能量有很大的影響。在 $R_{n,l}$ 中的 exponential 項使得波函數在離原子核較遠處呈現 exponential decay，但 decay 的速度隨 n 值的加大而減慢。(31) 式中的多項式使得波函數在 r 方向有 $n-l-1$ 個節點。由於 $Y_{0,0}$ 為一常數，所以 s 軌域是球型對稱的，也就是說其函數值只跟 r 有關。當 l 不等於零時，波函數則會有其方向性。例如在 ψ_{210} 軌域中， $\cos\theta$ 項使得波函數在 z 軸方向會有最大的絕對值而在 xy 平面上值為零，因此 ψ_{210} 也稱為 $2p_z$ 軌域。由 (16) 式得知，當 $m \neq 0$ 時，波函數為一複數函數。一般化學家為方便起見較喜歡使用實數函數 (real wavefunction)，因此常見的變化為

$$2p_x = \frac{1}{\sqrt{2}} R_{21}(Y_{1,1} + Y_{1,-1}) \quad (54)$$

$$2p_y = \frac{1}{i\sqrt{2}} R_{21}(Y_{1,1} - Y_{1,-1}) \quad (55)$$

類似的處理方式也適用於 $n=3$ ，我們可以得到 3 個實數的 $3p$ 軌域及 5 個實數的 $3d$ 軌域：

$$3d_{z^2} = \psi_{3d_0} = R_{3,2}Y_{2,0} = R_{3,2}\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1) \quad (56)$$

$$3d_{xz} = R_{3,2}\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,1} + Y_{2,-1}) = R_{3,2}\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\cos\phi \quad (57)$$

$$3d_{yz} = R_{3,2}\frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_{2,1} - Y_{2,-1}) = R_{3,2}\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\sin\phi \quad (58)$$

$$3d_{x^2-y^2} = R_{3,2}\frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_{2,2} + Y_{2,-2}) = R_{3,2}\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\cos 2\phi \quad (59)$$

$$3d_{xy} = R_{3,2} \frac{1}{\sqrt{2i}} (Y_{2,2} - Y_{2,-2}) = R_{3,2} \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\phi \quad (60)$$

由薛丁格方程式的解可以看出，電子不像波耳的氫原子模型中有特定的軌道，而是依照機率密度有可能出現在各種可能的位置。另一種估計氫原子大小的方法是計算電子與原子核的平均距離：

$$\langle r \rangle = \int \psi^* r \psi d\tau = \int_0^\infty r^3 R_{nl}^2 dr = \frac{n^2 a}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} \quad (61)$$

對於相同的主量子數 n ， l 值愈大，此平均距離愈小，當然，這只適用於類氫原子。

電子自旋

為了解釋原子光譜的現象，Uhlenbeck 和 Goudsmit 在 1925 年提出電子自旋的概念，也就是說電子本身帶有一定的角動量，且此角動量是獨立於電子的軌道運動。然而與軌道角動量很不同的是，電子自旋純粹是一種量子現象，並沒有對應到任何古典力學的運動。把電子自旋看成是一個球型電子本身的旋轉是不正確的，因為若要吻合實驗的結果，電子的赤道旋轉速度必須超過光速！我們令電子的角動量為 S ，類比於軌道角動量，我們假設

$$\begin{aligned} |S|^2 &= s(s+1)\hbar^2 \\ S_z &= m_s \hbar, m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s \end{aligned} \quad (62)$$

s 為自旋量子數， m_s 為 z 軸分量量子數。實驗結果顯示，電子的 s 值只能是 $1/2$ 。在型態上我們可以假設電子的自旋波函數對應到 $m_s=1/2$ ， $1/2$ 分別為 α 及 β

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \alpha &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \alpha = \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha \\ \hat{S}^2 \beta &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \beta = \frac{3}{4} \hbar^2 \beta \\ \hat{S}_z \alpha &= \frac{1}{2} \hbar \alpha \\ \hat{S}_z \beta &= -\frac{1}{2} \hbar \beta \end{aligned} \quad (63)$$

由於電子自旋並非古典力學的現象，在薛丁格方程式中並不包含自旋，我們需要額外加上

必要的自旋項。1928 年 P.A.M. Dirac 發現在考慮相對論效應的量子力學中，電子自旋很自然的產生；因此，電子自旋可看成是一種量子力學中的相對論效應。電子自旋對類氫原子的能量影響非常小，但卻將 degeneracy 加倍。在多電子原子或分子中，也會有類似 Eqs. (62), (63) 的性質，但總自旋量是所有電子自旋量之和，而自旋量對於電子結構與能階則會有很重大的影響。

Hermitian Operator

量子力學中的 operator 除了要是線性之外還必須是 Hermitian。所謂的 Hermitian operator 是指滿足下式的要求的 operator

$$\int f^* \hat{A} g \, d\tau = \int g (\hat{A} f)^* \, d\tau \quad (64)$$

f, g 為任意 well-behaved 函數。這其實也是物理量平均值為實數的必要條件。除此之外，Hermitian operator 還有兩個重要的性質，第一，Hermitian operator 的 eigenvalue 為實數，這顯然是量子力學中的 operator 所必須要有的性質。在 (64) 中若 $f = g$ 且 f 為 \hat{A} 之 eigenfunction，eigenvalue 為 a ，則

$$\begin{aligned} a \int f^* f \, d\tau &= a^* \int f f^* \, d\tau \\ a &= a^* \end{aligned} \quad (65)$$

因此，eigenvalue a 必須為實數。在 (64) 中我們若假設 f, g 都為 \hat{A} 之 eigenfunctions，eigenvalues 分別為 a, b ，則

$$\begin{aligned} b \int f^* g \, d\tau &= a \int g f^* \, d\tau \\ (b - a) \int g f^* \, d\tau &= 0 \\ \text{if } a \neq b, \int f^* g \, d\tau &= 0 \end{aligned} \quad (66)$$

因此，對應到不同 eigenvalues 之 Hermitian operator 的 eigenfunctions 互為 orthogonal。另外一個比較抽象的性質是：一個 Hermitian operator 的所有 eigenfunctions 構成一個 complete set，也就是說任何一個 well-behaved 函數 F 都可表示成這些 eigenfunctions f_i 的線性組合：

$$F = \sum_i c_i f_i \quad (67)$$

而係數 c_i 可由下式求得

$$c_i = \int f_i^* F d\tau \quad (68)$$

以上這些性質在高等量子力學理論及量化計算中扮演著非常重要的角色。

Variational Principle

大部分量子化學系統的薛丁格方程式非常複雜，我們通常需要使用一些近似法來求解。一種非常重要的方法稱為 Variational Method，它所根據的理論是對任意 well-behaved 函數 ϕ

$$W = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_0 \quad (69)$$

E_0 為基態能量。也就是說我們可以任意變換我們所猜測的波函數，由 (69) 式所得之能量 W 永遠比真正的基態能量為低。通常的做法是將一些可調的參數置於我們所猜測的波函數 ϕ 中，然後藉著有系統的變化這些參數使得 (69) 式所得之值最小，此時之 W 為系統基態能量之估計值，而 ϕ 則為此系統之近似波函數。式 (69) 看來很神奇，但其實很容易證明。由上述 Hermitian Operator 的性質 Eq.(67) 我們理論上可將 ϕ 以真正的靜態波函數展開

$$\begin{aligned} H\psi_i &= E_i\psi_i \\ \phi &= \sum_i c_i\psi_i \end{aligned} \quad (70)$$

將 (70) 帶入 (69) 並應用 Hermitian Operator 的性質 Eq.(66)，我們發現當基態函數是唯一時 (nondegenerate)

$$\begin{aligned}
W &= \frac{\int \sum_i c_i^* \psi_i^* \hat{H} \sum_j c_j \psi_j d\tau}{\int \sum_i c_i^* \psi_i^* \sum_j c_j \psi_j d\tau} \\
&= \frac{\int \sum_i c_i^* \psi_i^* \sum_j c_j E_j \psi_j d\tau}{\int \sum_i c_i^* \psi_i^* \sum_j c_j \psi_j d\tau} \\
&= \frac{\sum_i c_i^* c_i E_i}{\sum_i c_i^* c_i} \geq \frac{\sum_i c_i^* c_i E_0}{\sum_i c_i^* c_i} = E_0
\end{aligned} \tag{71}$$

當 $\phi = \psi_0$ 時等號成立。因此， W 永遠大於等於系統之最低能量。

Perturbation Theory

另一個常用的近似法稱為 **perturbation theory**。其精神在於若有一個相似但較簡單的系統的解是已知的

$$\begin{aligned}
\hat{H}^0 \psi_n^{(0)} &= E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \\
\hat{H} &= \hat{H} + \hat{H}'
\end{aligned} \tag{31}$$

此系統與真實系統的差別為 \hat{H}' ，則我們可藉由此已知的解以及這兩個系統的差異去逼近較複雜的系統之解

$$\begin{aligned}
\hat{H} \psi_n &= E_n \psi_n \\
E_n &= E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \\
\psi_n &= \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \dots
\end{aligned} \tag{32}$$

其中能量及波函數的各次修正項理論上均可藉由 **zeroth-order** 之解及 \hat{H}' 求得。比如說

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \tag{33}$$

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\int \psi_m^{(0)*} \hat{H} \psi_n^{(0)} d\tau}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (34)$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\left| \int \psi_m^{(0)*} \hat{H} \psi_n^{(0)} d\tau \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (35)$$

高次校正量的運算更為複雜，在此省略。在實際應用上，一次及二次修正量的使用最為常見。

量化計算理論簡介

對於大部分的基態 (electronic ground-state) 獨立的 (free) 化學分子，理論上我們可以藉著解下列與時間無關的薛丁格方程式 (time-independent Schrödinger Equation) 而得到分子的所有性質：

$$\hat{H} \psi_0 = E_0 \psi_0 \quad (1)$$

其中 \hat{H} 為分子系統的總能量運算元 operator，對任意分子系統而言其總能量 operator (Hamiltonian) 可寫成

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{i,A}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{i,j}} - \sum_A \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{A,B}} \quad (2)$$

等號右邊分別為電子的動能，電子與原子核之間的位能，電子間的排斥位能，原子核的動能，以及原子核之間的排斥位能。在 Born-Oppenheimer 假設下 (原子核靜止)，我們可以忽略倒數第二項，而最後一項在固定原子核位置下則是常數，通常以 V_{NN} 來代表。因此，只包含電子座標的薛丁格方程式可寫成

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ele} \psi_{ele} &= E_{ele} \psi_{ele} \\ E_{total} &= E_{ele} + V_{NN} \end{aligned} \quad (3)$$

其中 \hat{H}_{ele} 為 (2) 式中的前三項， E_{total} 又稱為 Born-Oppenheimer energy。Eq. (3) 對一般化學分子而言還是太複雜，無法求得解析解，因此我們必須對薛丁格方程式做一些簡化或提出一些額外的假設來求得 Eq. (3) 的近似解。

在下一單元中我們將介紹目前化學家常用的幾種來求解 Eq. (3) 計算方法，由解出的近似能量與波函數去求得研究所需要的化學性質。原則上方法中假設愈少，結果愈準確，但通常所需要的計算資源非常多；方法愈簡單，所需的計算資源愈少，但結果的可信度也愈差，有時慎選計算方法不但是一門大學問，甚至是一種藝術。

胡維平

國立中正大學

化學暨生物化學系

© Copyright 2014