利用 excel 軟體繪製氫原子的 3d 軌域等高線圖

邱智宏

壹、前言

初學原子軌域時，總是從最簡單的氫原子開始，但是光看由薛丁格方程式(Schrödinger equation)所解出各軌域的波函數(wave function)，便令人退避三舍，遑論依據波函數來畫出軌域的形狀。然而，理解原子軌域的形狀，卻是通曉混成軌域、分子軌域，有機化學及光譜學的基礎。另外，高中教科書所繪製的軌域圖形，均為立體的模型，將含電子機率約 90%的範圍，利用專業軟體繪如 Maple V、Mathmatica 等將其繪製出來。此方式亦有其不利之處，其一是只能觀其外表，其內部電子的分部情形為何？卻難以得知，其二為專業軟體較為昂貴，如何使用也必須學習。因此若能親自嘗試探究波函數的特徵，並利用常見的 excel 軟體畫出軌域的等高線圖(contour map)，將可獲得很高的回報及好處，對軌域內部電子的分佈情形，也能有更深刻的認識。本文試著以 3d 軌域為例，分析其軌域的特性，並利用 excel 所含的程式指令，敘述其演算法則(algorithm)，並繪製出軌域波函數的等高線圖。

貳、極座標及氫原子 3d 軌域的波函數

在解氫原子的薛丁格方程式時，經常會使用座標軸轉換的方法，將直角座標轉換成極座標，以利於求解，其解出的波函數分成徑向(radial)部分及角度(angular)部分，兩者相乘則為完整的波函數，有關 3d 軌域的波函數詳如表一所示。

有關直角座標和極座標的轉換方式，如圖一所示，(x,y,z)轉成(r,θ,ϕ)可透過下列公式完成：

$$x = r\sin\theta\cos\phi$$

$$y = r\sin\theta\sin\phi$$

$$z = r\cos\theta$$

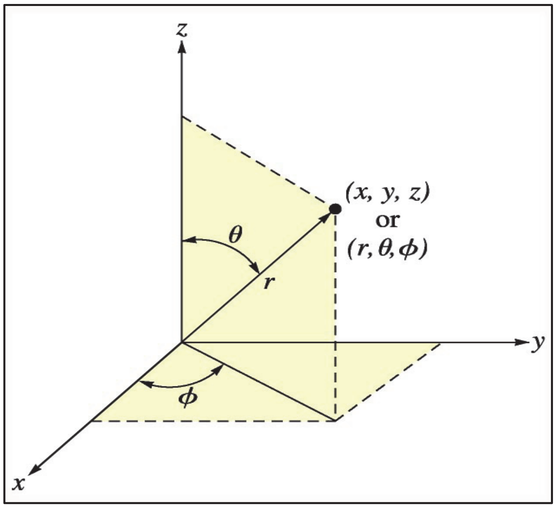
其中 ϕ 角為 r 在 xy 平面上的投影，其繞 z 軸旋轉和 x 軸間的夾角，θ 角為 r 和 z 軸間的夾角。經由上列公式的轉換可將表一中第二欄 3d 的波函數，轉換成第三欄的直角座標表示法，其中將 r^2 以前的常數項均省略，因為它們並不會影響軌域的形狀，另外為了簡化起見，將波耳半徑 a 也以 1 表示。例如 $\varphi_{3d_{z^2}}$ 的波函數 $[\frac{1}{81\pi^{1/2}}(\frac{1}{a})^{7/2}]r^2\theta^{-r/3a}(3\cos^2\theta-1)$，將中括弧的部分省略，$r^2(3\cos^2\theta-1)$ 以 $3z^2-\left(x^2+y^2+z^2\right)$ 代換，指數部分中的 r 等

於 $(x^2+y^2+z^2)^{1/2}$，但為了簡潔起見仍以 r 書寫，唯計算時方以直角座標代入，因此簡化後的 $\varphi_{3d_{z^2}}$ 可表示為 $(2z^2-x^2-y^2)e^{-r/3}$。

其他 3d 軌域的轉換也是類似，唯有些須使用到三角函數的倍角公式，請自行嘗試。

表一、氫原子各 3d 軌域的波函數及其簡化後的表示法

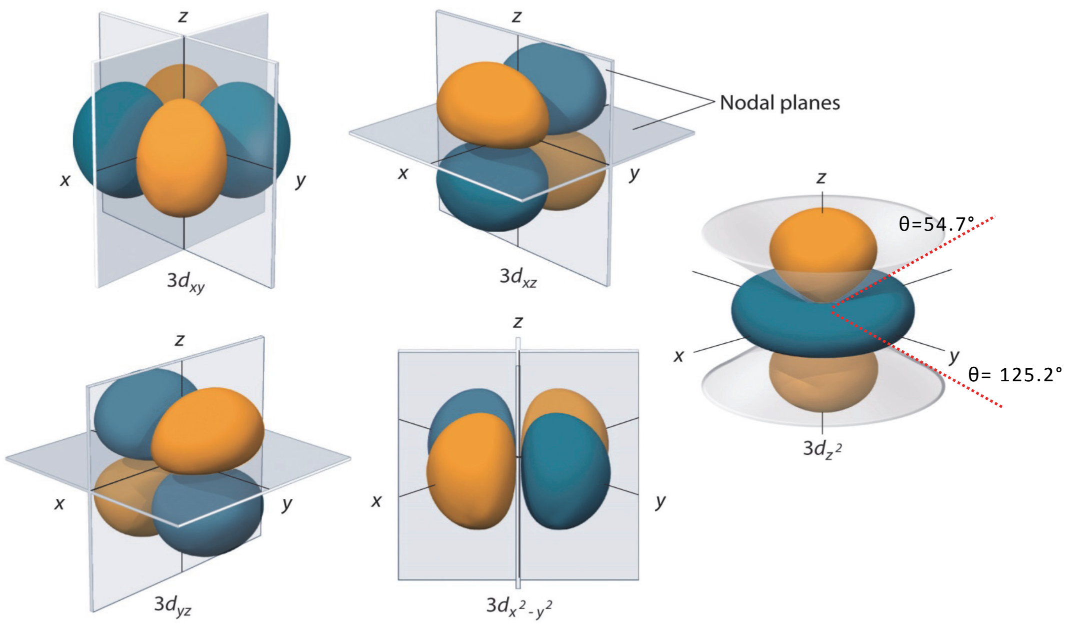
類型	極座標表示的波函數	簡化後的波函數
$\varphi_{3d_{yz}}$	$\frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}}(\frac{1}{a})^{7/2}r^2e^{-r/3a}\sin\theta\cos\theta\sin\phi$	$yze^{-r/3}$
$\varphi_{3d_{xz}}$	$\frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}}(\frac{1}{a})^{7/2}r^2e^{-r/3a}\sin\theta\cos\theta\cos\phi$	$xze^{-r/3}$
$\varphi_{3d_{xy}}$	$\frac{1}{81\pi^{1/2}}(\frac{1}{a})^{7/2}r^2e^{-r/3a}\sin^2\theta\sin2\phi$	$xye^{-r/3}$
$\varphi_{3d_{x^2-y^2}}$	$\frac{1}{81\pi^{1/2}}(\frac{1}{a})^{7/2}r^2e^{-r/3a}\sin^2\theta\cos2\phi$	$(x^2-y^2)e^{-r/3}$
$\varphi_{3d_{z^2}}$	$\frac{1}{81\pi^{1/2}}(\frac{1}{a})^{7/2}r^2e^{-r/3a}(3\cos^2\theta-1)$	$(2z^2-x^2-y^2)e^{-r/3}$



圖一、直角座標和極座標間的關係圖

由簡化後的波函數可看出 $\varphi_{3d_{yz}}$ 、$\varphi_{3d_{xz}}$ 、 $\varphi_{3d_{xy}}$ 三者在指數部分相同，另外，只須將 y 軸換成 x 軸，或 z 軸換成 y 軸，則三者便完全一樣。這意味著其軌域的形狀完全相同，只是呈現的方位不同而已。至於 $\varphi_{3d_{x^2-y^2}}$ 軌域的表示法 $(x^2-y^2)e^{-r/3}$，看起來和前三者相差頗多，但事實上只要將 xy 平面的座標軸逆時鐘旋轉 45 度，進行座標轉換後則 xy 便能輕易轉換成 $x'^2-y'^2$，因此其軌域的形狀，僅須將 $\varphi_{3d_{xy}}$ 的軌域逆時針旋轉 45 度即可，對於不熟悉座標軸轉換的讀者，可以參閱參考資料 6。由專業軟體繪製的五種 3d 軌域詳如圖二所示，其中確實可以看出，此二者的軌域形狀，只是以 z 軸為中心，將垂直於 z 軸的 xy 平面，逆時鐘旋轉 45 度，兩者便完全一樣。由上述說明可知，表一中的軌域形狀可分成二種類型，前 4 種 3d 軌域的形狀幾乎相同，只是方位不同而已，唯一不一樣的就是 $\varphi_{3d_{z^2}}$ 軌域。

接下來分析一下函波數的特性和軌域形狀的關係，依據量子化學的推導，只要得知角動量量子數(ℓ)的數值，即可以得知軌域中節面(nodal plane)的數目，3d 軌域的角動量量子數為 2，所以各種 3d 軌域均應各有 2 個節面，以 $\varphi_{3d_{xy}}$ 為例，由其波函數可知，當 x=0 及 y=0 時波函數的值為 0，代表在這個區域找不到電子，因此在三度空間，x=0 代表 yz 平面，y=0 代表 xz 平面，在此二平面上找不到電子，即為其節面，由圖二左上角的第一個圖形亦可看出其節面所在，即為兩個互相垂直的透明平面。



圖二、五種 3d 軌域的圖示，其中透明的部分為節面，有平面及角錐二種形狀，黃色區域和藍色區域分別代表波函數的+、−號。

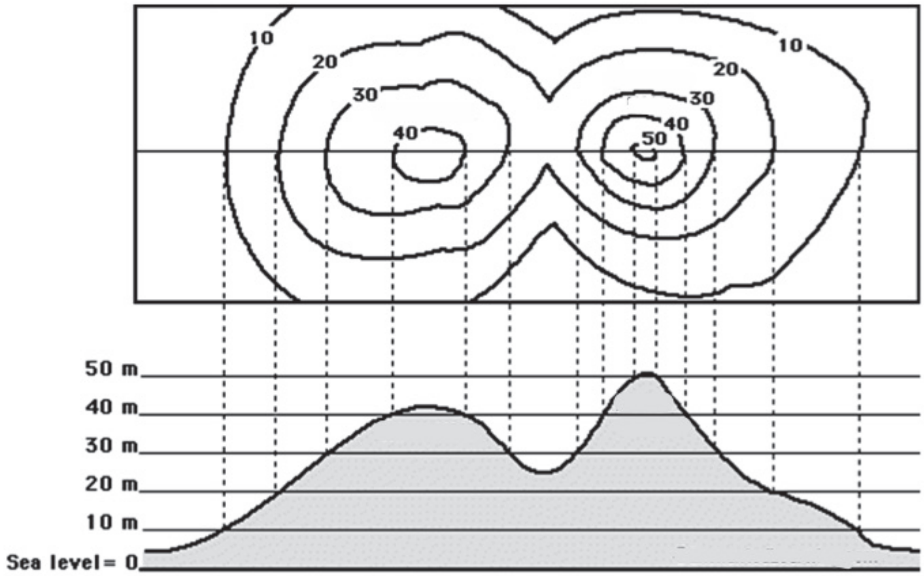
但若在 2 度空間觀察，在 xy 平面上雖可觀察到軌域的圖形，但在 x 軸(y=0)及 y 軸(x=0)上當然是找不到電子。此現象亦可由圖二中的相對應圖形觀察，將 xy 平面垂直切過 z 軸為 0 的位置，此平面和兩個透明平面相交的位置即為 x 軸及 y 軸。其他軌域也有類似的情形，唯一不同的是 $\varphi_{3d_{z^2}}$ 軌域，其極座標的波函數中，有關角度的部分為 $(3\cos^2\theta-1)$，當其等於 0 時，即為節面產生的位置，其 θ 角度分別為 54.7 及 125.2 度，如圖二最右側的圖形所列。此時發揮一下想像力，當 r 和 z 軸的夾角為 54.7 度時，繞著 z 將 ϕ 角旋轉 360 度即得到一個角錐，詳如圖二 $\varphi_{3d_{z^2}}$ 軌域的上半部的角錐節面，相同的若 θ 角為 125.2 度時，即為下半部的角錐節面。

另外，圖二中軌域不同的顏色代表波函數的正負號，正號以黃色表示，負號以藍色表示。從函數中也可以了解，以 $\varphi_{3d_{xy}}$ 軌域的波函數 $(xye^{-r/3})$ 為例，指數部分恒為正值，x 及 y 同號時波函數為正值，異號時為負值，因此在圖二中其軌域在 x、y 同時大於 0 或小於 0 時為黃色，其餘則為藍色，正負號和 z 軸無關。至於不同類型的 $\varphi_{3d_{z^2}}$ 軌域，則和 z 軸有關，因為其波函數中的 $(2z^2-x^2-y^2)$ 和 z 軸有關，由於 x、y、z 均為平方，因此正 z 和$-z$ 部分的圖形應為對稱，當 $2z^2$ 大於 x^2+y^2 時為正值，即 z 的絕對值約大於 x 及 y 時為正值，因此其上下對稱的球瓣(lobe)為正值的黃色，而接近 xy 平面的環形區域，由於 z 值小於 x 及 y 值故為負值，以藍色表示。

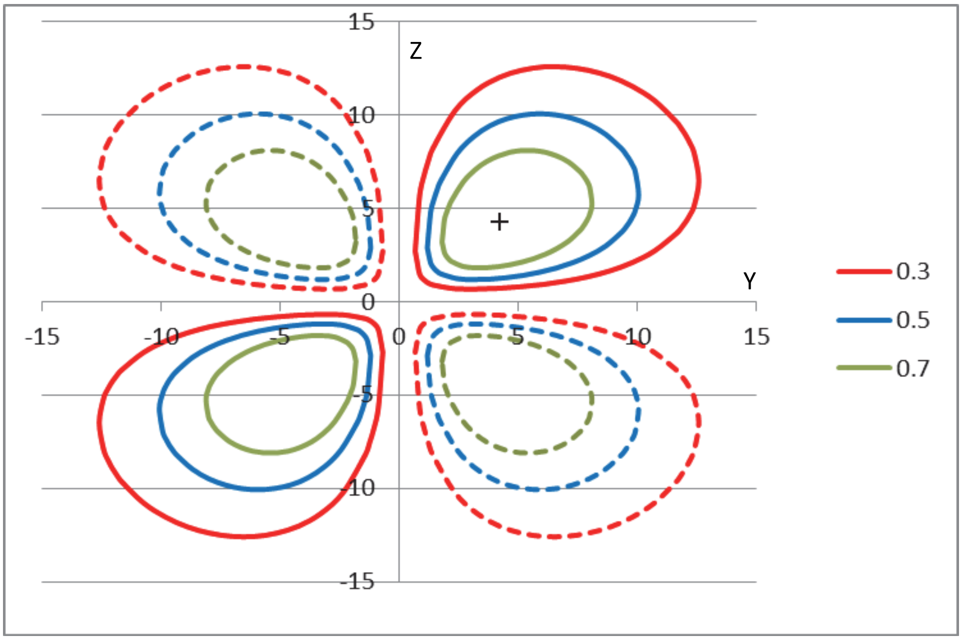
參、$\varphi_{3d_{yz}}$ 及 $\varphi_{3d_{z^2}}$ 軌域等高線圖的畫法

圖二的軌域形狀雖然能告訴我們很多訊息，但是其內部的電子分部情形，究竟是均勻分佈？還是逐漸變大或變小？卻無法表示出來。另外有一種常用的表達方式稱為等高線圖，恰能補其不足。想像一下，如何在二度空間，表示一座高山的地形圖？首先要標示出(x,y)的座標位置，接下來如何表示該點的高度呢？我們可以在平面座標上，將高度相同為 10 公尺的各座標點連接起來，高度相同為 20、30、40 公尺的座標點也依次連接起，如圖三所示。由畫出的等高線圖中，可以了解此座山有二個山峰，右邊的山峰較左邊的高，另外，兩等高線愈窄的地方，其地勢愈陡。

回到「軌域」等高線的主題，如何在平面上表示波函數的分佈情形？首先 4 個類似的軌域，僅以 $\varphi_{3d_{yz}}$ 為例，先觀察在圖二中相對應的立體圖形，若以 yz 平面剖切開來，單看平面上波函數的分佈情形。由圖二可預知其 yz 平面上的等高線圖在四個象限必然相互對稱，因此只要畫出第一象限，便能完成其他象限。接下來要如何畫等高線？第一必須先求出 yz 平面上波函數的極大值，並以此數值當成基準(圖四中以+號標示該點位置)，再分別找出波函數之數值為基準 0.3 倍的各點座標，將其連結在一起，以紅色線表示詳如圖四，另外，波函數數值為基準 0.5、0.7 倍的各點座標也分別連接起來，分別以藍色及綠色線標示出來。



圖三、等高線圖畫法的示意圖，上半部為下半部高山的等高線圖。



圖四、軌域的等高線圖，以 excel 軟體實作的範例，實線部分波函數為正值，虛線部分為負值。

由上面的敘述，好像輕易的就能繪製出圖形，事實上，要透過波函數來處理卻不是那麼容易。首先我們將常數項省略後的極座標波函數表示如下：

$$\varphi_{3d_{yz}} = r^2 e^{-r/3} \sin\theta \cos\theta \sin\phi$$

波函數的極大值，可由徑向和角度二部分的極大值相乘得出。角度部分 $\sin\phi = 1$ 為極大值所以 $\phi = 90^{\circ}$，即此點在 yz 平面上。θ 的部分，因為 $\sin 2\theta = 2\sin\theta\cos\theta$，所以在 $\theta = 45^{\circ}$ 時有極大值，即在 yz 平面上，y 軸和 z 軸間的夾角為 45 度時有極大值。徑向部分則對 r 求導數，其值為 0 時有極值：

$$\frac{\partial(r^2 e^{-r/3})}{\partial r} = 2re^{-r/3} - \frac{r^2}{3}e^{-r/3}$$

$$(2 - \frac{r}{3})re^{-\frac{r}{3}} = 0$$

由上式可知極值出現在 r=6，並將 $\theta = 45^{\circ}$、$\phi = 90^{\circ}$ 代入下式：

$$\varphi_{3d_{yz}} = r^2 e^{-r/3} \sin\theta \cos\theta \sin\phi$$

$$\varphi_{3d_{yz}} = 6^2 e^{-6/3} \sin 45^\circ \cos 45^\circ \sin 90^\circ = 2.44$$

接下來要在第一象限中尋找波函數值為極大值 0.3 倍(即 0.732)的各個座標點，並將其連結在一起。一般只要找出 40 個點，畫出的圖形便能符合要求。這個部分就可以利用 excel 的軟體來完成，其演算邏輯如下：

1. 首先將圖四中第一象限紅色線圈的軌域波函數，在 y 軸的最大位置及最小位置（即 ymax=12.60 和 ymin=0.68，請注意此數值和波函數的極大值不同）分別找出來，同樣的也找出 z 軸上波函數的最大位置(zmax=12.58)及最小位置(zmin=0.68)找出來。可利用 excel 的巨集指令，以內含的培基語言應用程式(Visual Basic Application)撰寫一段小程式，其流程圖如圖五，便能求出其值。在此解說時雖然使用圖四的圖形，實際求解時沒有圖形的輔助也可以得到相同的結果
2. 波函數均有指數的部分，$e^{-r/3} = e^{-\sqrt{y^2+z^2}/3}$，其等高線的圖形基本上是圓形，其實由數學式子或 s 軌域的圖形即可得知，但是 3d 軌域尚須乘上 $\sin\theta$、$\cos\theta$ 的原因，呈現極化的現象，因而呈現類似橢圓的形狀。
3. 有了 y 軸的最大、最小位置（即兩邊端點）後，將二者的長度差分為任意 20 個間隔（每一間隔以一個 ystep 表示），靠近端點的部分間隔較小，中間的部分間隔較大，然後將第一個 y 及 z 值代入 $yze^{-r/3}$ 中，若不等於波函數極大值的 0.3 倍，則進行 z=z+0.01 的迴圈，再代回上式，一直到相等為止，找到第一點後繼續找第二個等高點。當找到第二個等高點或 z>zmax 時，停止迴圈，進行下一個 y 值(y=y+ystep，z=zmin)的迴圈，重復上述步驟，再找下二個等高點，一直到 y>ymax 為止。另外，由於二個端點只有一個等高點，即在(ymin，z)及

(ymax，z)，其他 19 個(y,z)座標各有 2 個等高點，因此總共會有 40 個等高點。

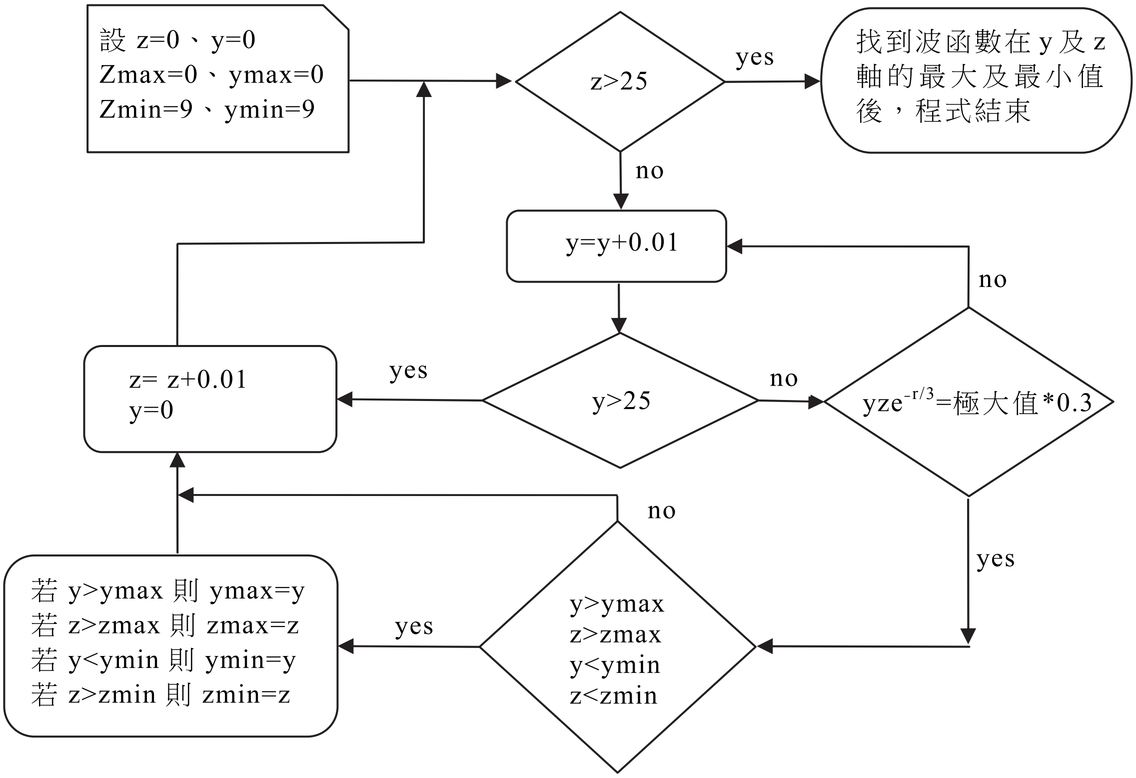
4. 將這 40 個等高點座標(y,z)，分別放至 excel 的工作表的 A3、B3 到 A42、B42，如圖六所示，其中欄位固定在 A～F，列位固定在 3～42 僅為說明方便，並無強制性可自行改變，接著利用 excel 內建的繪圖功能對這二欄數據作散佈圖處理。
5. 對於會寫程式或巨集的讀者，只要依照上述邏輯寫一小段程式或巨集，便能快速的完成如圖六的圖表，至於不會寫巨集的讀者，也可依據上述方法，在圖六中的 excel 工作表中依次演算出各個等高點，首先由圖六可知其波函數在 z 軸上的極小、極大位置分別為 0.68 及 12.60，將二者的差分成 20 個間隔，填入 A3～A23，如圖六第 A 欄所顯示。此時將 A3 格中的 y 值固定為 0.68，選定 z=0 並在 B3 儲存格中輸入公式：$yze^{-r/3}$，判斷其值是否等於該波函數極大值的 0.3 倍，若不是則持續改變 z 值由小而大，直至其值等於波函數極大值的 0.3 倍時停止(因為存在有效數字的關係，兩者的差值小於 0.1%，即可視為相等)，此時可算出 z 值等於 2.71，將其存入 B3 儲存格中。A4～A23 依照相同的方式處理，便可得圖六左半部的圖表。
6. 該波函數因為除了端點以外，每一個 y 值均會對應二個 z 值，因此圖六右半部的表格，即為處理第二個 z 值，其方式和上列方法相同，例如 A24 的 y 值為 12.41 和 A22 的相同，但是選定代入公式的 z 值，為了增進效率，便可從第一個等高點 B22 的 5.18 加 0.5 開始，逐步加大並測試其值是否等於波函數極大值的 0.3 倍，其餘方式均與上述相同。
7. 改變等高線的數值等於極大值的 0.5 及 0.7 倍，重複上述步驟，將各等高點的座標，分別放在工作表的 C、D、E、F 欄中並作圖。
8. 將第一象限的圖形以對稱的方式，將座標轉換至其他象限並據此作圖，所得圖形即為圖四。

圖四中波函數極大值出現的位置以+號標示，圖中紅色、藍色及綠色之等高線分別為其波函數數值為極大值的 0.3、0.5 及 0.7 倍，另外實線部分波函數為正值，虛線部分為負。由圖中亦可看出，接近原點的區域，等高線的較密集，代表電子的分佈密度較大，周邊的區域則較寬鬆，可見其電子並非呈均勻分佈。

$\varphi_{3d_{z^2}}$ 軌域等高線圖的畫法和上述方法相同，在 yz 平面上先求波函數的極值，依據其簡化的波函數：

$$\varphi_{3d_{z^2}} = r^2 e^{-r/3}(3\cos^2\theta - 1)$$

角度部分 $\cos\theta = 1$ 時為極大等於+2 此時 $\theta = 0°$，即此點在 z 軸上。$\cos\theta = 0$ 時為極小等於－1，此時 θ =90°，即此點在 y 軸上。



圖五、尋找軌域在 y 軸及 z 軸座標位置之最大、最小值的流程圖

	A	B	C	D
1	極大值*0.3		極大值*0.5	
2	y座標	z座標	y座標	z座標
3	0.68	2.71	1.19	2.89
4	0.87	1.49	1.33	2.08
5	1.05	1.17	1.47	1.79
6	1.24	1.00	1.61	1.62
7	1.42	0.90	1.74	1.50
8	2.36	0.70	2.44	1.24
9	3.29	0.68	3.13	1.19
10	4.22	0.72	3.83	1.21
11	5.15	0.81	4.52	1.29
12	6.08	0.93	5.21	1.41
13	7.01	1.11	5.91	1.58
14	7.94	1.34	6.60	1.80
15	8.87	1.66	7.29	2.09
16	9.81	2.10	7.99	2.47
17	10.74	2.72	8.68	2.98
18	11.67	3.67	9.38	3.75
19	11.85	3.94	9.51	3.96
20	12.04	4.26	9.65	4.20
21	12.23	4.65	9.79	4.50
22	12.41	5.18	9.93	4.90
23	12.60	6.48	10.07	5.72
24	12.41	7.92	9.93	6.96
25	12.23	8.50	9.79	7.37
26	12.04	8.94	9.65	7.69
27	11.85	9.30	9.51	7.94
28	11.67	9.62	9.38	8.17
29	10.74	10.78	8.68	8.97
30	9.81	11.54	7.99	9.49
31	8.87	12.07	7.29	9.82
32	7.94	12.40	6.60	10.01
33	7.01	12.57	5.91	10.07
34	6.08	12.58	5.21	10.00
35	5.15	12.40	4.52	9.80
36	4.22	12.02	3.83	9.43
37	3.29	11.35	3.13	8.84
38	2.36	10.24	2.44	7.94
39	1.42	8.22	1.74	6.45
40	1.24	7.57	1.61	6.01
41	1.05	6.77	1.47	5.48
42	0.87	5.67	1.33	4.79

圖六、$\varphi_{3d_{yz}}$ 波函數在 excel 中的二組各 40 個等高個點，右半部應接續在左半部下方。

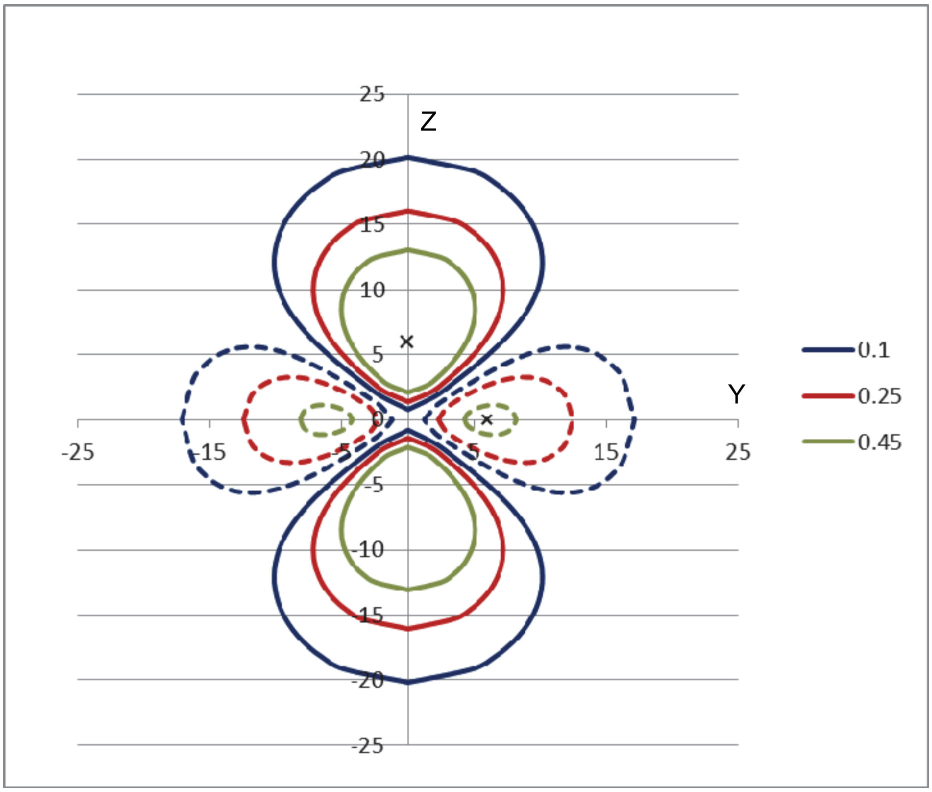
徑向部分則和 $\varphi_{3d_{yz}}$ 相同，r=6，故其出現極大值的座標位置為(y,z)=(0,6)，出現極小值的座標位置為(y,z)=(6,0)，在圖形中以 x 號標示。畫等高線時，僅以極大值做基準即可，其值為：

$$\varphi_{3d_{z^2}} = 6^2 e^{-6/3}(3\cos^2 0^\circ - 1) = 9.74$$

接下來則分別求波函數極大值乘 0.10、0.25、0.45 的等高線圖。其邏輯和方法與 $\varphi_{3d_{yz}}$ 相同，唯其俱有二個類似 2p 的軌域，分別在 y 軸及 z 軸上，其圖形如圖七如示。圖中波函數極大值出現的位置以 x 號標示，圖中紅色、藍色及綠色之等高線分別為其波函數數值為極大值的 0.10、0.25 及 0.45 倍，另外實線部分波函數為正值，虛線部分為負。

肆、結論

本文利用常見的 excel 套裝軟體繪製各個 3d 軌域的等高線圖，並提供實作的方法。軌域的等高線圖有別於立體空間的模型，可以讓學習者得以探索軌域內部波函數的分佈情形，由圖形可看出在座標軸原點附近的等高線較密集陡峭，而外圍則較寬鬆平緩，代表電子的分佈並非均勻，而是以特定的函數式分佈。另外，在繪製過程中，透過分析波函數的特性，能了解節面產生的原因及波函數極值出現的位置及大小。



圖七、$\varphi_{3d_{z^2}}$ 軌域的等高線圖，以 excel 軟體實作的範例，實線部分波函數為正值，虛線部分為負值。

由於 3d 波函數其 x、y、z 變數同時出現在指數上及指數前，因此既使在平面上求解，要找出其等於某特定值的座標，也無法使用解析解(analytic solution)，而必須使用數值解(numerical solution)，因此使用 excel 時必須稍有撰寫培基語言程式的基礎，方能克盡其功，尤其是固定一個 y 值，反複不停的遞增 z 值，以測試 y、z 座標所代表的波函數值是否等於某特定值，此部分乃為程式的核心。在流程圖及說明中，均以波函數的數值是否等於極大值乘某一數值為判斷標準，事實上在撰寫程式時，只要求二者的差小於某數值即可，例如 0.1%，但是必須最佳化測試，數值太小，恐怕找不到座標點，太大會出現同一個 y 值，多於二個不同的 z 值合乎條件。當然程式撰寫的邏輯和方法因人而異，有興趣的讀者可以自行嘗試。

參考文獻

葉名倉、劉如熹、邱智宏、周芳妃、陳建華、陳偉民（2013 年）高級中學化學選修上冊。南一書局。第 14～26 頁。

Ira. N. Levine(2008), Physical Chemistry(6th ed.).p637~647, McGRAW-HILL Book Company.

http://chemwiki.ucdavis.edu/?title=Textbook_Maps/General_Chemistry_Textbook_Maps/Map:_Brown,_LeMay,_%26_Bursten_%22Chemistry:_The_Central_Science%22/06._Electronic_Structure_of_Atoms/6.6:_Representation_of_Orbitals

http://www.villierspark.org.uk/wp-content/uploads/2014/06/3Chemistry-response-3-investigating-orbitals.pdf

https://www.teachengineering.org/view_lesson.php?url=collection/cub_/lessons/cub_navigation/cub_navigation_lesson05.xml

https://zh.wikipedia.org/wiki/旋转