如何繪
氫原子軌域的等概率圖形

東吳大學化學系　李光華
臺灣大學化學研究所　王素蘭

引言

根據個人經驗，有許多同學往往對於波動函數方程式及課本中常出現的各種軌域等概率圖形（ orbital contour ）之間的關係了解不夠，甚至有些同學對於氫原子軌域等概率圖形缺乏正確的認識。這篇文章是介紹一種簡便的方法，利用桌上小計算機，僅需花大約三小時的時間就可以繪出一個氫原子 p 、d 或 f 軌域的等概率圖形。

氫原子波動函數

氫原子的不含時間變數薛丁格方程式如用原子單位（ atomic unit ）（註一）則可以下式表示：

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{r}\right)\psi=E\psi$$

為了便於解此方程式，所以我們將直角座標系統轉換成極座標系統。滿足此方程式的波動函數具有下列型式：

$$\psi_{n\ell m}=R_{n\ell}(r)\,\Theta_{\ell m}(\theta)\,\Phi_m(\phi)$$

表㈠所列為氫原子主量子數從 1 至 3 的波動函數。

表㈠　氫原子波動函數

n	ℓ	m	波　動　函　數	常用的代表符號
1	0	0	$(1/\sqrt{\pi})e^{-r}$	$\psi(1s)$
2	0	0	$(1/4\sqrt{2\pi})(2-r)e^{-r/2}$	$\psi(2s)$
2	1	0	$(1/4\sqrt{2\pi})re^{-r/2}\cos\theta$	$\psi(2p_z)$
2	1	±1	$(1/4\sqrt{2\pi})re^{-r/2}\sin\theta\cos\phi$	$\psi(2p_x)$
			$(1/4\sqrt{2\pi})re^{-r/2}\sin\theta\sin\phi$	$\psi(2p_y)$
3	0	0	$(1/81\sqrt{3\pi})(27-18r+2r^2)e^{-r/3}$	$\psi(3s)$
3	1	0	$(\sqrt{2}/81\sqrt{\pi})(6-r)re^{-r/3}\cos\theta$	$\psi(3p_z)$
3	1	±1	$(\sqrt{2}/81\sqrt{\pi})(6-r)re^{-r/3}\sin\theta\cos\phi$	$\psi(3p_x)$
			$(\sqrt{2}/81\sqrt{\pi})(6-r)re^{-r/3}\sin\theta\sin\phi$	$\psi(3p_y)$
3	2	0	$(1/81\sqrt{6\pi})r^2e^{-r/3}(3\cos^2\theta-1)$	$\psi(3d_{z^2})$
3	2	±1	$(\sqrt{2}/81\sqrt{\pi})r^2e^{-r/3}\sin\theta\cos\theta\cos\phi$	$\psi(3d_{xz})$

			$(\sqrt{2}/81\sqrt{\pi})r^2e^{-r/3}\ \sin\theta\ \cos\theta\ \sin\phi$	$\psi(3d_{yz})$
3	2	±2	$(1/81\sqrt{2\pi})r^2e^{-r/3}\ \sin^2\theta\ \cos 2\phi$	$\psi(3d_{x^2-y^2})$
			$(1/81\sqrt{2\pi})r^2e^{-r/3}\ \sin^2\theta\ \sin 2\phi$	$\psi(3d_{xy})$

等概率圖形的意義

在空間中某一點（r，θ，ϕ）週圍單位體積 $d\tau$ 內發現電子的概率是 $Pd\tau$（$=\psi^*(r,\theta,\phi)\psi(r,\theta,\phi)d\tau$）。等概率圖形表示在此圖形的線或面上發現電子的概率是相同的。所以這種圖形是一種極好的表示原子軌域的方法，如果波動函數是用原子單位表示，那麼 P 的單位是 a_0^{-3}。

以氫原子 3Pz 軌域說明計算方法

第一步：寫出 P（$=\psi^*\psi$）的方程式

$$\psi=(\sqrt{2}/81\sqrt{\pi})(6-r)re^{-\frac{r}{3}}\cdot\cos\theta$$

$$P=\psi^*\psi=\psi^2$$

$$=(2/81^2\pi)(6-r)^2r^2e^{-\frac{2r}{3}}\cdot\cos^2\theta$$

$$=(2\cos^2\theta/81^2\pi)(36+r^2-12r)r^2e^{-\frac{2}{3}r}$$

$$=K(36r^2+r^4-12r^3)e^{-\frac{2}{3}r}$$

$$(K=2\cos^2\theta/81^2\pi)$$

第二步：爲了代入適當的P值而繪出等概率圖形，我們必須知道P的範圍，換句話說就是求出P的極大值與極小值，計算的方法如下：

$$\left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_\theta=K(72r+4r^3-36r^2)e^{-\frac{2}{3}r}$$
$$+K(36r^2+r^4-12r^3)\left(-\frac{2}{3}\right)e^{-\frac{2}{3}r}$$

$$=Ke^{-\frac{2}{3}r}\,r\left[-\frac{2}{3}r^3+12r^2-60r+72\right]=0$$

$$e^{-\frac{2}{3}r}r\left(-\frac{2}{3}r^3+12r^2-60r+72\right)=0$$

$$r=0，6，10.24，1.76，\infty$$

若 $r=\infty$，則 $P=0$

若 $r=0$，則 $P=0$

若 $r=6$，則 $P=0$

若 $r=10.24$，則

$$P=(2\cos^2\theta/81^2\pi)(36\times10.24^2+10.24^4-12\times10.24^3)e^{-\frac{2}{3}\times10.24}$$

$$=1.984\times10^{-4}\cos^2\theta$$

$0\leq\cos^2\theta\leq1$，所以 $P_{max}=1.984\times10^{-4}$

若 $r=1.76$，則

$$P=(2\cos^2\theta/81^2\pi)\cdot(36\times1.76^2+1.76^4-12\times1.76^3)e^{-\frac{2}{3}\times1.76}$$

$$=1.671\times10^{-3}\cos^2\theta$$

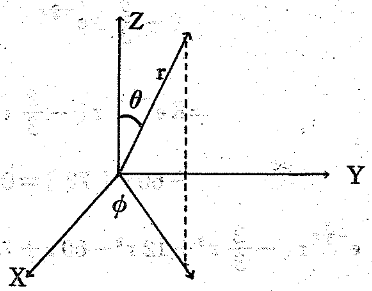
$$P_{max}=1.671\times10^{-3}$$

$\left(\frac{\partial P}{\partial\theta}\right)_r=0$　則可算出當 $\theta=90$ 度或 180 度時，$P=0$。現在我們對於 3Pz 軌域等概率圖形的輪廓已大致了解了，下一步驟是實際繪出 3Pz 軌域等概率圖形在 X Z 平面上的投影圖。

第三步：由第一步我們已知：

$$P=(2/81^2\pi)(6-r)^2r^2e^{-\frac{2}{3}r}\cdot\cos^2\theta$$

因為 $r^2\cos^2\theta=z^2$（參考圖(一)）



圖(一)

所以 $P=(2/81^2\pi)(6-r)^2e^{-\frac{2}{3}r}z^2$

$$z^2=P(\frac{81^2\pi}{2})(6-r)^{-2}e^{\frac{2}{3}r}$$

$$=3280.5\pi P(6-r)^{-2}e^{\frac{2}{3}r}$$

令　$z^2=t$，所以 $z=\pm\sqrt{t}$

在 X Z 平面上，$x^2+z^2=r^2$

所以 $x=\pm(r^2-z^2)^{\frac{1}{2}}=\pm(r^2-t)^{\frac{1}{2}}$

我們在 P 的範圍內任意選擇一 P 值（譬如 $P=1.5\times10^{-4}a_0^{-3}$），則

$$t=3280.5\pi\times1.5\times10^{-4}(6-r)^{-2}e^{\frac{2}{3}r}$$

$$=1.546(6-r)^{-2}e^{\frac{2}{3}r}$$

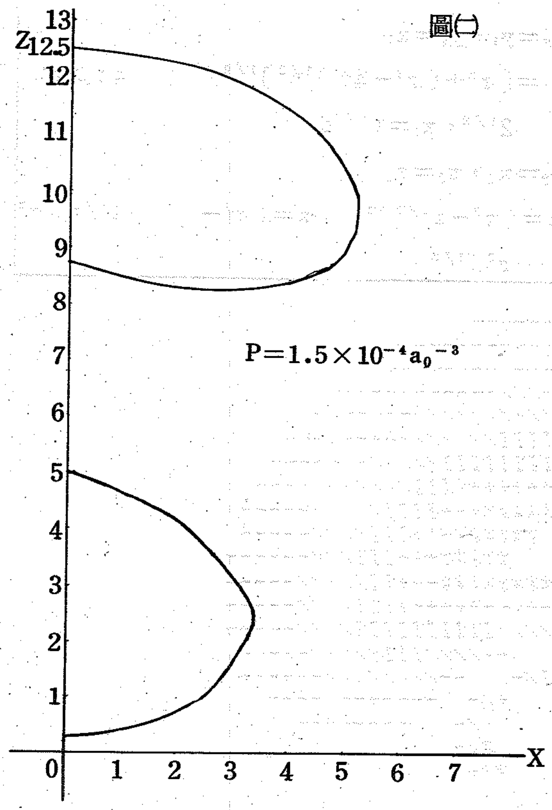
如果我們變化 r 值，則可求得不同的 t，因此可得相對應的 X 與 Z 值，此外我們必須注意如果所取的 r^2 值小於 z^2，則 x 為一虛數，那麼我們可說是在此 P 值的等概率線上無此點存在。下表是我們的計算結果，我們僅列出 X Z 平面上第一象限的點。

r	$x=(r^2-t)^{\frac{1}{2}}$	$z=t^{\frac{1}{2}}$
0.5	0.423	0.267
1	0.938	0.347
2	1.906	0.605
3	2.78	1.13
4	3.23	2.38
4.5	2.45	3.71
4.6	2.05	4.12
4.7	1.05	4.58
4.75	虛數	$z^2>r^2$
7	虛數	$z^2>r^2$
8	虛數	$z^2>r^2$
8.5	0.806	8.46
9	3.42	8.32
10	4.91	8.71
11	5.13	9.73
12	4.00	11.3
12.2	3.44	11.7
12.5	2.06	12.34
13	虛數	$z^2>r^2$

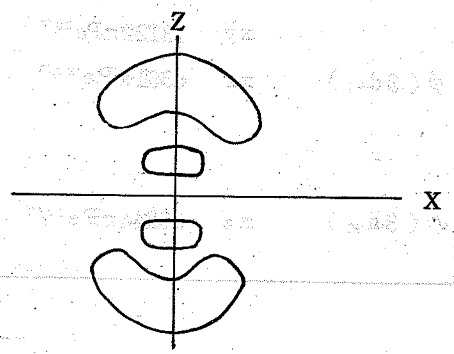
第四步：將所求出的座標值繪於方格紙上，則得 XZ 平面第一象限的圖形（見圖(二)），因為 3Pz 軌域對 Z 軸、X 軸均對稱，所以我們可繪出圖(三)。此外因為 3Pz 軌域的波動函數中不含 ϕ 值，所以我們可進一步地求得 3Pz 軌域等概率圖形的立體圖。若改變 P 值則可求出另一等概率圖形。

結語

上述的方法可同樣地應用於 2P、3d 軌域，計算的結果列於表(二)中。此法可推廣用於主量子數更高的 P 或是 d 軌域中，至於 f 軌域此法亦可應用，但是在計算過程中會遇到解複雜的三次方



圖(二)



圖(三)

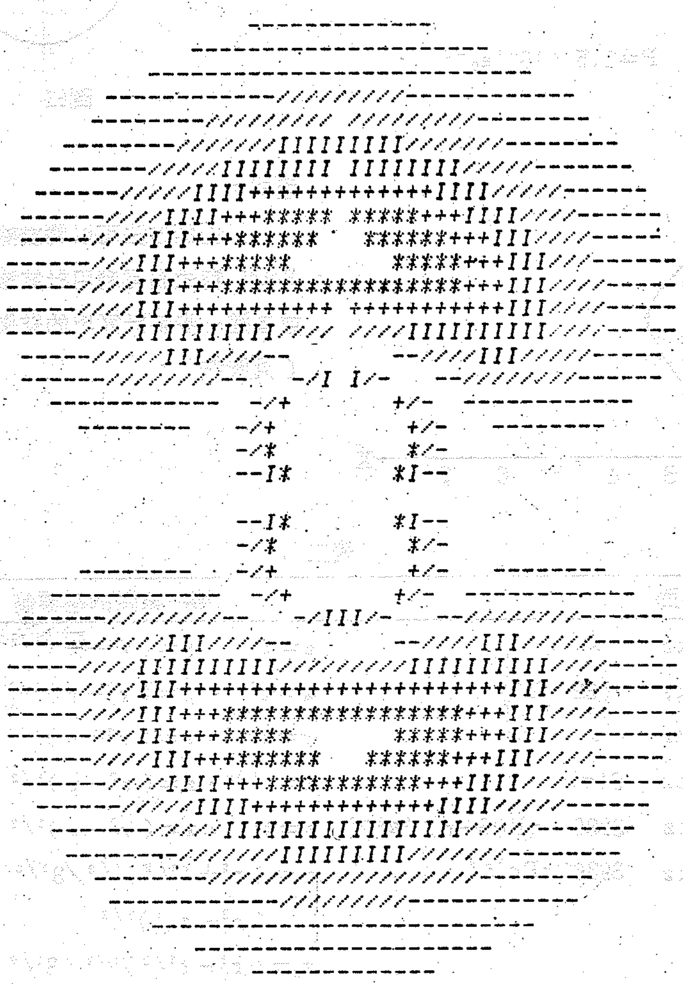
程式。

以上的方法可以譯成簡短的基本或FORTRAN 程式語言利用計算機解決計算上的麻煩，或者進一步將計算出的結果直接打成等概率圖形（見圖(四)）。

表二

原子軌域	平面	t	第一象限的座標值	捨棄條件
$\psi(2P_z)$	xz	$\{32\pi Pe^r\}$	$z=t^{1/2}$，$x=(r^2-t)^{1/2}$	$\{t^{1/2}>r$
$\psi(2P_x)$	xz		$x=t^{1/2}$，$z=(r^2-t)^{1/2}$	
$\psi(2P_y)$	yz		$y=t^{1/2}$，$z=(r^2-t)^{1/2}$	
$\psi(2P_{+1})$	xz	$64\pi Pe^r$	$x=t^{1/2}$，$z=(r^2-t)^{1/2}$	$t^{1/2}>r$
$\psi(3P_z)$	xz	$3280.5\pi P(6-r)^{-2}e^{2r/3}$	$z=t^{1/2}$，$x=(r^2-t)^{1/2}$	$t^{1/2}>r$
$\psi(3d_{z^2})$	xz	$39366\pi Pe^{2r/3}$	$z_1=(r^2+t^{1/2})^{1/2}/3^{1/2}$，$x_1=(r^2-z_1^2)^{1/2}$	$z_1>r$
			$z_2=(r^2-t^{1/2})^{1/2}/3^{1/2}$，$x_2=(r^2-z_2^2)^{1/2}$	$t^{1/2}>r^2$
$\psi(3d_{xz})$	xz	$3280.5\pi Pe^{2r/3}$	$z_1=[r^2+(r^4-4t)^{1/2}]^{1/2}/2^{1/2}$，$x_1=t^{1/2}z_1^{-1}$	$4t>r^4$
			$z_2=x_1$，$x_2=z_1$	
$\psi(3d_{x^2-y^2})$	xz	$13122\pi Pe^{2r/3}$	$x=t^{1/4}$，$z=(r^2-t^{1/2})^{1/2}$	$t^{1/4}>r$
			$x_1=(r^2+t^{1/2})^{1/2}/2^{1/2}$，$y_1=(r^2-x_1^2)^{1/2}$	$x_1>r$

	xy	$13122\pi Pe^{2r/3}$	$x_2=y_1$，$y_2=x_1$	
$\psi(3d_{+1})$	xz	$6561\pi Pe^{2r/3}$	$z_1=[r^2+(r^4-4t)^{1/2}]^{1/2}/2^{1/2}$，$x_1=t^{1/2}z_1^{-1}$	$4t>r^4$
			$z_2=x_1$，$x_2=z_1$	
$\psi(3d_{+2})$	xz	$26244\pi Pe^{2r/3}$	$z=(r^2-t^{1/2})^{1/2}$，$x=(r^2-z^2)^{1/2}$	$t^{1/2}>r^2$



圖四 3PZ PROBABILITY CONTOURS IN XZ PLANE

註一：用 CGS 單位薛丁格方程式可以下式表示

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\nabla^2-\frac{e^2}{r}\right)\psi=E\psi$$

，則上式可改寫成：

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{r}\right)\psi=E\psi$$

原子單位定義 a_0 (Bohr radius) $=(h/2\pi)^2/m_e e^2=0.5292$Å

1 哈立 (hartree) $=e^2/a_0=27.212$ eV

參考資料

（下接第83頁）

源，於是我在這一方面下功夫研究。

蝴蝶對國家與地方，可提供的利益中，經濟價值較為人所知。在台灣，每年總有二千萬隻左右的蝴蝶被採捉送進加工廠，變成了蝴蝶民藝品，大賺外滙。直接間接地依賴蝴蝶維生的人口也有數千人。因此，蝴蝶對產蝶區山胞生活的改善不無功勞，台灣早有「蝴蝶王國」之雅稱，蝴蝶民藝品之產量也是世界第一，如果我們有效地進行保護蝴蝶，輔導採蝶人做有計劃、有限度的開發，鼓勵其積極培殖蝴蝶，將可再一次使很多蝴蝶，飛舞於遊覽地，將能使我國的風光以「花香蝶姿」聞名全世界。假如再進一步，能夠開放蝴蝶谷，開闢賞蝶路線，更可以使蝴蝶成為我國獨特的科學教育及社會教育單元。

至於我已把「保護蝴蝶」的工作，轉為「保護蝴蝶資源」的另一境界。從此，保護工作才得以順利展開。

民國六十五年，這些研究工作有了一個段落以後，我擬就了「重建台灣區蝴蝶生態系，並開發蝴蝶為觀光資源計劃」，逐項向當時的謝主席提出，經過省級、縣級的多次會議後，終於奠定了保護蝴蝶工作的基礎。

蝴蝶保護工作之現況與展望

幾年來，由政府推展的蝴蝶保護工作中，最重大的成就是，高雄縣六龜、美濃黃蝶翠谷保護案。民國六十六年，謝副總統接受我的建議，下令停止黃蝶翠谷之鐵刀木森林砍伐計劃，而且撥出補助款給縣政府整理環境、開闢道路。至此已經可以肯定地說，黃蝶翠谷萬蝶群舞的自然奇觀，將會永存，不但保存了奇妙的自然景觀，也將成為有趣的賞蝶遊樂區。

其次，面臨絕種的熱帶蝴蝶族群，由於墾丁公園伸出強有力的保護設施，包括消極的禁止採捉令以及積極的栽植幼蟲食物植物等等。也可以肯定地說，熱帶蝴蝶族群也有了安全而固定的家園，不但不會絕種，以後一定能夠一年比一年增加蝴蝶數量。有一天，墾丁公園也可能恢復往日的景觀。在春夏季節，將有成群的美麗蝴蝶飛舞於花間樹際，使靜寂的自然界，有了跳躍著的動態美。

台北市政府也已經定案，並準備了預算，在木柵新建動物園中籌建全世界最大的蝴蝶博物館和規模龐大的蝴蝶園。到時，不管任何時期，只要進入蝴蝶園，將可以看到一千隻以上的彩蝶在遊客週圍飛舞。在春天的蝴蝶花期、冬天的蝴蝶越冬季，更可看到二萬隻以上蝴蝶形成的壯麗景觀。它將會成為蝴蝶王國的象徵，並可繁殖面臨絕種危期的珍貴品種。

如此，台灣的蝴蝶保護工作，在最重要的據點上它有重大的收穫，確保了這些蝴蝶族群的命脈，但是還需要人們援助的種類也不少。其中最重要的蘭嶼島的「珠光黃裳鳳蝶」，它是全世界所有蝴蝶中，最美麗的種類之一，翅膀黑底而有鮮艷的黃金色大花紋，更可貴的是這個黃金色大花紋有特殊的構造，因為觀察時的角度不同，而可以散發出強烈的眞珠光輝，由紫色、藍色一直轉變成藍色，不但美不勝收，簡直像色彩魔術。而可嘆的是，牠們正面臨著絕種的危機，它正等待著吾的援手，因此此後我們要做、應做的工作還是很多，而且相當艱難。如果我們能夠克服了這些困難，那麼不久的將來，台灣將會恢復蝴蝶王國的眞面目，不但蝴蝶們有福，牠們也以牠們美麗舞姿報答國家，不單可吸引更多生物學家及遊客，前來我國研究或觀賞，還可保存下我們寶貴的教學資源！

（上接第 10 頁）

1. J. Chem. Educ., 55, 442 (1978).

2. Ira N. Levine, Quantum Chemistry, 2nd edition.