

軌道和电子云界面图的计算

陈志行*

(化学系)

原子轨道, 分子轨道和电子云界面图是阐明电子结构的有力手段。量子化学发展的数十年间, 界面图绘制工作没有受到充分重视, 不少书籍绘的都是示意图, 常与实际形状相差甚远。间有少数准确绘制的, 也只限于平面图。

Jorgensen和Salem绘制了一系列立体的分子轨道界面图并编辑成书⁽¹⁾; 近年来在文献中亦见有绘制出界面图用以说明科学研究成果的⁽²⁾。然而至今仍不能充分满足需要, 以致许多教科书和参考书仍然不得不采用那些形状不正确的示意图。本文所述主要是建立计算原子轨道、分子轨道和电子云界面图的程序, 以及为教学工作所急需的氢原子轨道实数和复数波函数界面图作为使用这程序的部分计算结果。

本文的计算是在DJS-21型计算机上进行的。

界面图的表示方式

本文所讲的轨道界面图是指轨道波函数的绝对值 $|\phi|$ 取一定数值的等值面图。过去的一些教科书⁽³⁾曾把界面图定为包含电子出现几率90%或95%的等值面图, 为了选取包含所指定几率的等值面, 要多花费好几倍乃至几十倍的计算量, 而实用性却没有显著的增加。因此, Jorgensen和Salem发表的界面图都没有指定所包含的几率而只指定轨道波函数的绝对值。我们沿用这种做法, 并且除沿用实线代表正数、虚线代表负数外, 采用破线代表复数。电子云界面图则选取波函数的绝对平方 $|\phi|^2$ 为一定值的等值面。对于单电子问题, 只要所选的 $|\phi|^2$ 值等于轨道界面图所选 $|\phi|$ 值的平方, 两者的形状大小就完全一致, 因此一律采用轨道界面图。至于由多个轨道的电子迭加而成的电子云, 则只能采用电子云界面图而一律用实线表示。

为了显示出立体, 采用Jorgensen和Salem的方法。即在x方向上每隔一定距离取一平面而得一等值线。又在z方向上每隔一定距离取一平面而得一等值线。把这些等值线按适当的角度投影在纸上, 并且只绘出正面的部分。本文选择的坐标轴采用符合于多数人习惯的指向, 即z轴指向上方、y轴向右而x轴在纸面上指向左下以示指向眼睛方向而稍偏于左下方。

*此项研究是作者与华南师范学院化学系蔡文正等合作研究的工作中的一部分。中山大学化学系张亚拉曾部分地参加程序设计的工作。

算法细节

程序力图能够适应于处理各种原子和分子。在进入寻找各等值线上的点之前，程序中先安排界面图范围的搜索。搜索的方法是：先按指定步长 T 由原点向前、后、左、右、上、下各走四步，所得的正六面体取为基本范围。然后从基本范围起向六个方向的每个进行层距为 T 的逐层搜索。向 z 方向搜索时，取一定 z 值平面上 $|y|$ 和 $|x|$ 不大于 $2T + 1$ 的范围内按步长 $2T$ 的网格从内向外搜索。一旦得到一点的 $|\phi|$ 值大于所指定的值 ϕ_0 ，这层就属于要计算的范围内而转向更外的一层。搜索过程直至一层网格上没有一点 $|\phi| > \phi_0$ 为止，把这一层也包括到界面图的计算范围内。

确定范围后即逐层找寻等值线上的点。在每层的计算范围内步长为 S （它可以等于或不等于 T ）的网格点上计算 $|\phi|$ 值。当相邻两点的 $|\phi|$ 值一个大于 ϕ_0 而另一个小于 ϕ_0 时，即确认两点之间应该有等值线上的点。于是先在两点间线性补插得到第三点，计算其 $|\phi|$ 值，再在三点间进行抛物线补插，所得的点即认为是等值线上的点。

每得一点，即按下列变换投影到一个平面上，其中的 v 和 w 就是纸上绘图所需的横坐标和纵坐标：

$$v = -\sin\varphi \cdot x + \cos\varphi \cdot y,$$

$$w = \sin\theta\cos\varphi \cdot x + \sin\theta\sin\varphi \cdot y + \cos\theta \cdot z.$$

对于每一点，按投影方向作粗略搜索，若发现在其前方某处有大于 ϕ_0 的 $|\phi|$ 值，则认为此点是被界面图挡在后面的。

对于实数波函数，等值线上的点是分正负值搜寻的，以便绘图时分别绘成实线和虚线

氢原子的实数和复数轨道界面图

按上节的算法计算得到的氢原子轨道界面图附后。层间距离一律取 1 \AA 。投影方向取 $\sin\theta = -0.2$,

$$\sin\varphi = 0.3.$$

等值面上的 $|\phi|$ 值一律取 0.01 原子单位。这一数值的选择主要是迁就了 $3p$ 轨道的合适形状。后面附有 $3p$ 轨道的等值线族图（等值线族图的计算程序由界面图程序修改而成）。可以看出，若所选 $|\phi|$

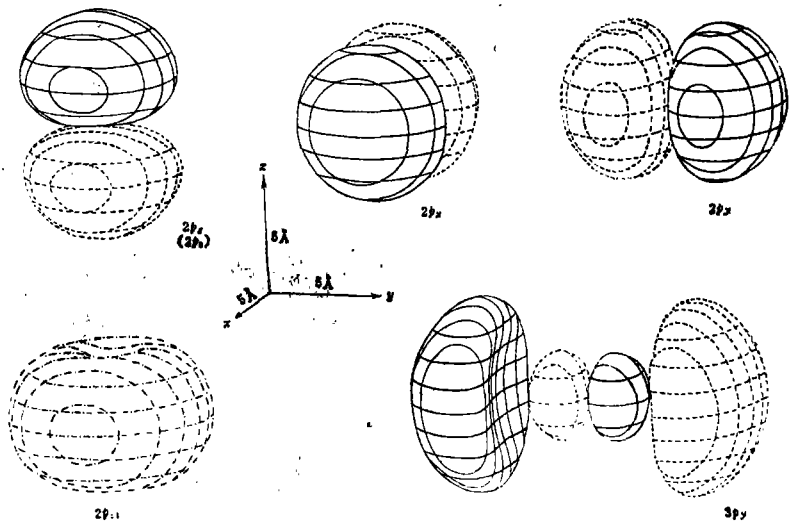


图1 2p和3p氢原子轨道界面图

值太小,例如 0.005,则径向节面 以内的两块几乎全被外面两块包住而不易表现出来;若所选 $|\phi|$ 值太大,例如0.02,则节面 以外的两块就因达不到此值而画不出来。

关于等值面内所包的电子 出现 几率,以 $2p_z$ 轨道为例进行变步长的数值积分直到前后两次相差不超过0.0005% 为止,得到结果为89.267%。

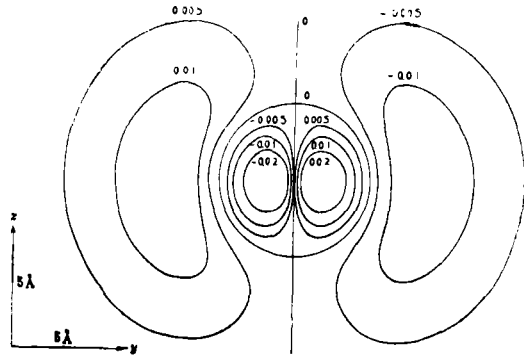


图2 $3p_y$ 氢原子轨道在 $y-z$ 平面上的等值线族图

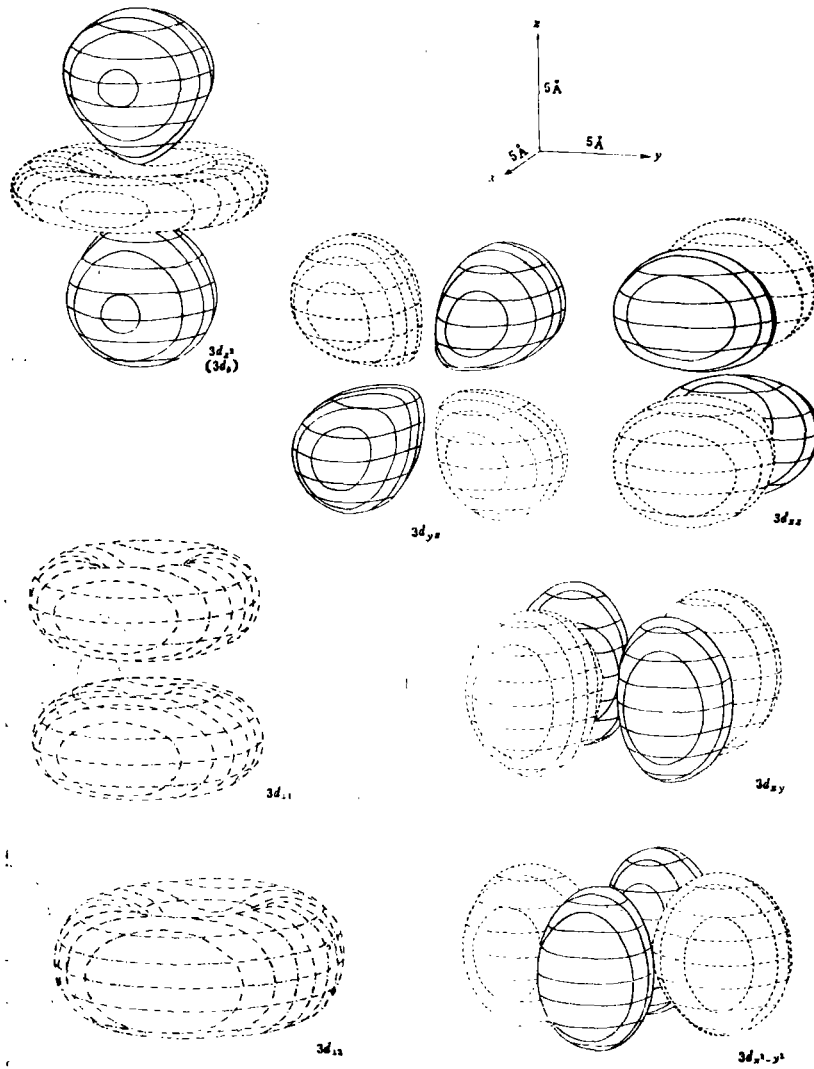


图3 $3d$ 氢原子轨道界面图

结 论

选定了适当算法编出了轨道及电子云界面图的DJS—21型计算机用的程序。算出和绘制了多种实数和复数氢原子轨道在 $|\phi| = 0.01$ 原子单位时的界面图。算出所绘的2p氢原子实数轨道 $|\phi| = 0.01$ 原子单位的等值面内包含的电子出现几率为89.267%。

参 考 文 献

- [1] W.L.Jorgensen and L.Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press, 1973.
- [2] W.L.Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 98(1976), 6784; K.B.Wiberg, G.B.Ellison, J.G.Wendoloski, W.E.Pratt, and M.D.Harmony, *J. Am. Chem. Soc.*, 100(1978), 7837.
- [3] 徐光宪, 物质结构, 人民教育出版社, 1961; C.A.Coulson, *Valence*, Oxford, 1952, (中译本: 原子价, 陆浩等译, 科学出版社, 1966).

Computation of Contour Surfaces of Orbitals and Electronic Clouds

Chen Zhixing

Abstract

Suitable algorithm has been chosen to make the program for computing contour surfaces of orbitals and electronic clouds. The contour surfaces with $|\phi| = 0.01 \text{ a.u.}$ for 2p and 3d orbitals, real and complex, and the 3p_y orbital of the hydrogen atom are published here. The probability within a 2p contour surface has been found to be 89.267%