

量子化學發展史

1926 薛丁格方程式--Erwin Schrödinger

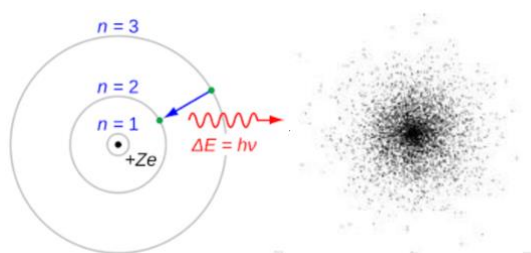
1913 氫原子模型-波耳:

原子中心有一個帶正電的原子核，外圍的電子在特定軌道上繞原子核作圓周運動，做圓周運動的向心力由電子與原子核間的庫倫力提供。

波耳假設電子只能在某些特定殼層中運動，也就是只能存在於某些特定的能階。

當電子從較高的能階躍遷到較低的能階時，能量差會以放出光子的形式釋放出；

反之，電子從較低能階要遷到較高能階時則需吸收能量。



1926 電子雲模型-量子力學家:

薛丁格方程式為描述物理系統的量子態隨時間演化的方程式。其特徵函數稱為"波函數"，可用來表示電子的運動狀態，空間中某一點上的波函數的平方會正比於粒子出現的機率。而原子中電子的波函數可用來表示原子軌域，右上圖顯示電子在空間中出現的機率密度，密度越高，出現的機率越大，因為看起來像雲，所以叫做電子雲。

薛丁格方程式與四個量子數： n, l, m_l, m_s 有關，這些數字描述了電子的狀態。

* 主量子數 n : 決定了軌域距離原子核的遠近，與軌域能量有關。

* 角量子數 l : 決定軌域的形狀

* 磁量子數 m_l 決定軌域在空間中的位向，軌域數量

* 自旋量子數 m_s 代表電子自旋方向

想知道這些量子數背後的祕密？

可參考以下資料：

- 新竹高中李奕璟老師 <https://qubear.hackmd.io/@QuBear/H-atom-intro>
- HyperPhysics <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/qunoh.html#c2>

1927 利用量子力學解釋了氫分子成鍵的本質--Heitler, London

海特勒利用波函數描述電子分布，但這個理論只適用於氫分子。

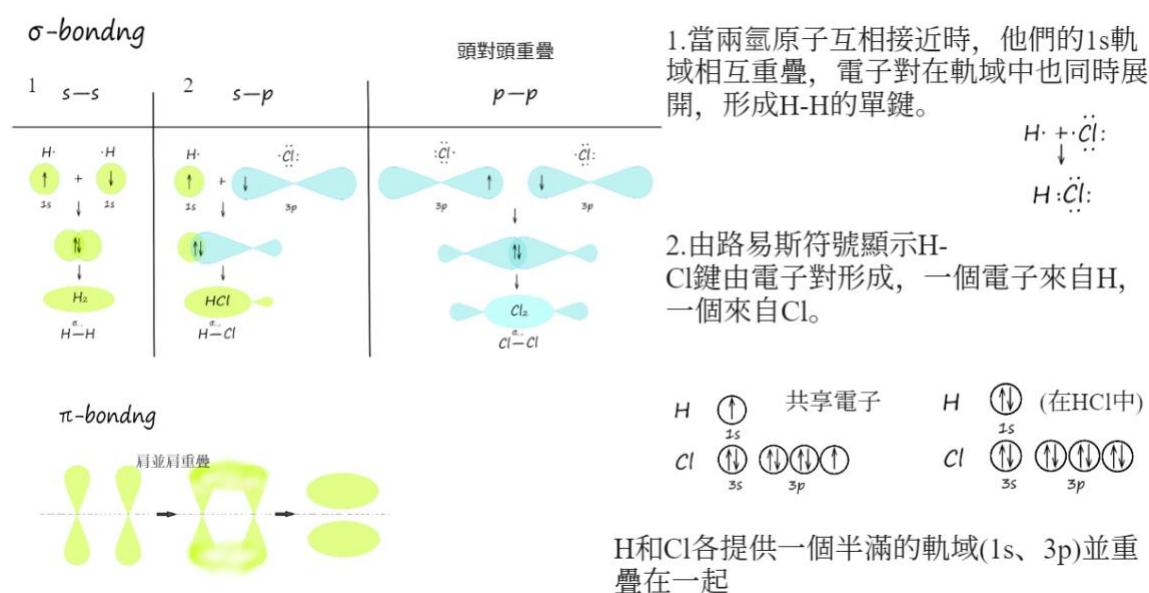
當兩個氫原子的電子自旋方向相反時，電子波函數疊加，在兩個核之間形成一個機率密度較大的區域。由於這個區域的電子密度增加，形成了一個穩定的電子雲，使得系統能量降低。在某一特定的核間距處，系統能量達到最低點，兩個氫原子因此在這個距離上成鍵。兩個氫原子的電子自旋方向相同時，電子波函數相減，系統能量無限趨近於零，沒有形成最低能量點，因而無法形成穩定的共價鍵。

🚩 量子化學的開端

1928 價鍵理論 (Valence bond theory; VB theory) Linus Pauling

認為原子是獨立的，擁有自己的價軌域和價電子。形成鍵結的方式為自旋方向相反的電子對，被兩個相互重疊的原子軌域 (Atomic orbitals)共用，而這兩個軌域分別來自於鍵結的兩原子。

軌域重疊指的是兩個原子軌域的某一部分重合。自旋相反的電子對在重疊處較集中，有利於鞏固原子核，使得位能降低，降低的程度取決於原子軌域的重疊大小。



圖片參考自翰林選修化學(II)互動式教學講義繪製

* 混成 (Hybridization) :

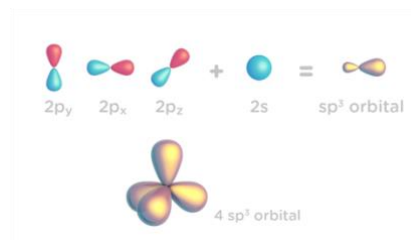
將個別的原子的原子軌域組合成一混合軌域的過程稱為混成，混成原子軌域波函數為個別原子軌域波函數的線性組合

e.g.1 個 s 軌域和 3p 軌域組合得到 sp^3 軌域

$$\Psi = a\Psi_s + b\Psi_{p_x} + c\Psi_{p_y} + d\Psi_{p_z}$$

$$(sp^3)_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \cdot (sp^3)_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$(sp^3)_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \cdot (sp^3)_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$



右圖來源：E.Generalic · <https://glossary.periodni.com/glossary.php?en=sp3+hybrid+orbital>

* 共振 (Resonance)：將所有可能的路易斯結構混合，分子的真實波函數為每種結構電子分布的波函數疊加而成 $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2 \dots$

更多資訊：

https://en.wikibooks.org/wiki/Introduction_to_Inorganic_Chemistry/Review_of_Chemical_Bonding

1932 分子軌域理論 (Molecular orbital theory) Robert Mulliken

跟 VB 不一樣的是，MO 認為原子形成分子後，電子不再屬於個別的原子軌道，而是屬於整個分子的分子軌道，且不是只有用來鍵結的電子是共用的。分子軌域可視為原子軌域互相重疊而成。

波恩-奧本海默近似(Born-Oppenheimer approximation)：因為原子核質量遠大於電子，且原子核運動速度遠小於電子，因此將原子核是為固定不動，探討電子的運動

軌域近似法(orbital approximation)

將有 N 個電子的原子的波函數寫成 N 個單電子波函數的乘積 $\Psi = \Psi(1)\Psi(2)\dots\Psi(N)$

描述分子中電子時採用原子軌域線性組合的方式產生分子軌域，稱為 LCAO 近似

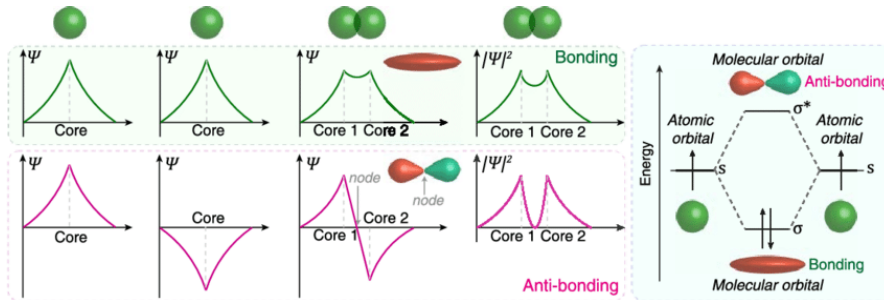
法， $\Psi = a\Psi_A + b\Psi_B$

e.g.將兩個 H 的 1S 軌域定為 1S_a 和 1S_b 兩個波函數，得到兩個分子軌域

$$\Psi = c_a 1S_a + c_b 1S_b$$

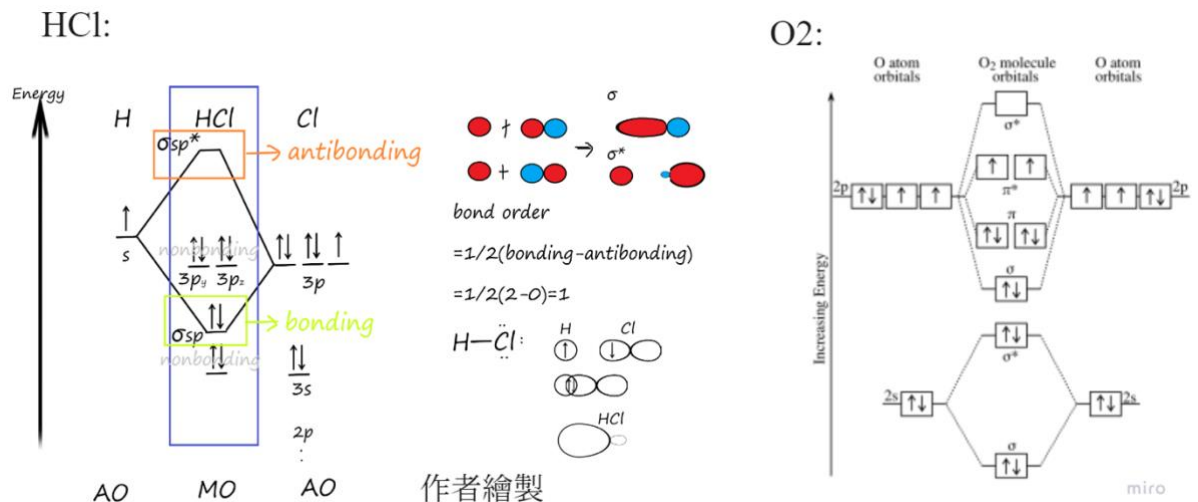
$$\sigma 1S = (1/\sqrt{2})(1S_a + 1S_b)$$

$$\sigma 1S^* = (1/\sqrt{2})(1S_a - 1S_b)$$



圖片來源：Optics of Conducting Polymer Thin Films and Nanostructure - Scientific Figure on ResearchGate. Available from :

https://www.researchgate.net/figure/Bonding-and-anti-bonding-orbitals-The-sigma-bond-in-the-H-atom-is-formed-by-two-1s_fig19_350287411 [accessed 20 Jul 2024]



右圖來源：https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Oxygen_molecule_orbitals_diagram-en.svg

形成分子軌道時也遵從能量近似原則、對稱性一致 (匹配)原則、最大重疊原則,即

通常說的“成鍵三原則”，在分子中電子填充分子軌道的原則也遵守能量最低原

理、泡利不相容原理和洪德定則。

在 HCl 中由 H 的 1s 軌域和 Cl 的 3p_x 進行混成，Cl 的 3s 軌域以下因為能量與 H

的 1s 相差太多，所以沒有混成。HCl 在混成後形成了兩個軌域:鍵結與反鍵結

鍵結 (bonding)軌域:兩個軌道同相相加，如同波的建設性干涉，能量比原來的小，較穩定,電子出現在兩原子核間的機率較大。反鍵結 (antibonding)軌域:能量較高,電子幾乎沒出現在核間。

MO 計算鍵結數的方法是 $1/2 * (\text{鍵結軌域內的電子數} - \text{反鍵結軌域的電子數})$ ，HCl

用 MO 方法算出的鍵結數與路易斯結構式表現出的一樣。氧氣也是，但氧氣在反鍵結軌域上有兩個不成對的電子，軌域處於半滿的狀態，使得氧氣有雙自由基的性質，且有順磁性，而這些性質是只透過路易斯結構式所不能看出來的。

此外，最高填滿分子軌域 (HOMO),最低未填滿分子軌域(LUMO)合稱為前線軌域 (Frontier orbitals)因為他們位於填滿與未填滿軌域的交界，是與化學反應形成鍵結等最有關聯的軌域。

更多：

https://en.wikibooks.org/wiki/Introduction_to_Inorganic_Chemistry/Molecular_Orbital_Theory

1930 Hartree-Fock 方程式

1930 年，Hartree 的學生 Fock 和 Slater 分別提出了考慮泡立不相容原理的自洽場迭代方程式和單行列式型多電子體系波函數，形成了如今的 Hartree-Fock 方程式。HF 方程式被稱為現代量子化學的基石，用於計算分子或原子中電子的行為和能量，但由於計算困難，在誕生後整整沉寂了二十年。

計算化學的方法種類:

- 第一原理計算 (Abinitio methods): 在計算時沒有使用任何實驗、經驗或者半經驗的參量,僅告訴程序所使用的原子和它們的位置,經由解薛丁格方程式,得到相對應材料的各種宏觀性質。
- 半經驗方法(semiempirical calculations) : 在歸納總結實驗和數據的基礎上,擬合出相似規律的計算參數,並應用到其他的體系上。
- 密度泛函理論 (density-functional theory, DFT): 用電荷密度取代電子波函數作為研究的基本量,透過 Kohn-Sham 方程式將多體問題簡化成沒有交互作用的電子在有效場中運動。

量子化學計算方法簡介 胡維平 國立中正大學 化學暨生物化學系

<https://lab409.chem.ccu.edu.tw/~nchc-Gaussian/Lessons-2018/2018/02.%E9%87%8F%E5%AD%A8%E5%8C%96%E5%AD%B8%E8%A8%88%E7%AE%97%E6%96%B9%E6%B3%95%E7%B0%A1%E4%BB%8B.pdf>

計算化學理論方法簡介

<https://ir.lib.nycu.edu.tw/bitstream/11536/55835/7/850207.pdf>

1970 量子化學軟體 Gaussian--John Pople

分子結構及其相互反應的方式取決於電子的運動及其在空間中的分佈，這由量子力學的規律所決定。然而，對於如分子這類複雜系統，需要非常複雜的計算。在

1960 年代末，John Pople 對用計算機進行此類計算做出了重要貢獻，包括他開發

的 Gaussian 計算機程式。此程式利用各種實驗數據，能夠描述分子的性質和反應過程。

https://www.cc.ntu.edu.tw/chinese/epaper/0037/20160620_3709.html

2013 變分量子特徵求解器 (VQE)

VQE (Variational Quantum Eigensolver)是一種混合量子古典算法，用於計算分子和材料系統的基態能量。結合了量子電腦和經典電腦的優勢，特別適合在當前量子計算硬體仍然受限的情況下使用。

有關 VQE

https://www.cc.ntu.edu.tw/chinese/epaper/home/20240320_006809.html

<https://pychemiq-tutorial.readthedocs.io/en/latest/05theory/vqeintroduction.html>

<https://materialstheory.springeropen.com/articles/10.1186/s41313-021-00032-6>

2020 Google 使用量子電腦模擬化學反應

《超導量子位元量子電腦的 Hartree-Fock 近似模擬》Hartree-Fock on a Superconducting Qubit Quantum Computer

[2004.04174] Hartree-Fock on a superconducting qubit quantum computer (arxiv.org)

[Hartree-Fock on a superconducting qubit quantum computer | Science](#)

2022 Google 量子團隊以量子蒙地卡羅方法進行化學模擬

Unbiasing fermionic quantum Monte Carlo with a quantum computer

[Google 量子團隊以量子蒙地卡羅方法進行化學模擬達成創舉 – 量子開放學院 \(ntu.edu.tw\)](#)

<https://www.nature.com/articles/s41586-021-04351-z>

量子化學-線上學習資源

中文:

量子化學-台大開放式課程 <https://ocw.aca.ntu.edu.tw/ntu-ocw/ocw/cou/101S212>

英文:

由 class central 彙整的一些線上課程

<https://www.classcentral.com/subject/quantum-chemistry>

nature 上的一些研究文章

<https://www.nature.com/subjects/quantum-chemistry>

The International Journal of Quantum Chemistry

<https://onlinelibrary.wiley.com/journal/1097461x>

MIT OpenCourse

[Physical Chemistry | Chemistry | MIT OpenCourseWare](#)

ATKINS PHYSICAL CHEMISTRY V2 12E Peter Atkins, Julio de Paula, James Keeler

Oxford University Press, 2022

Quantum Chemistry, Seventh Edition Ira N. Levine Pearson, 2014

http://staff.ustc.edu.cn/~hzhlj/teaching/jiegouhuaxue/Quantum_Chemistry_7th.pdf