

原子性質計算 (Atomic Properties)

在約西元前四世紀時古希臘人如 Democritus 就曾認為物質是不可無窮分割下去的，他們稱組成物質的最小粒子為原子。一直到了十八世紀原子存在的證據才逐漸呈現出來，John Dalton 集其大成提出了著名的原子假說。現代原子結構的模型則是到了 1911 年 Ernst Rutherford 著名的 α 粒子撞擊實驗後才正式確立。現在我們知道原子是由帶正電的原子核 ($\sim 10^{-13}$ cm) 及帶負電的電子所構成。(最新的研究結果顯示質子的大小只有 0.8768 fm) 原子的質量幾乎完全集中在微小的原子核中，而電子則分布在原子核周圍相對而言非常大的空間中($\sim 10^{-10}$ cm)。雖然原子核有其內部結構如質子，中子等基本粒子，但對絕大多數的化學計算而言我們可以將其看成帶正電的質點，藉由庫倫作用力將電子束縛在其周圍。

1. 氫原子 (Hydrogen atom)

氫原子是最簡單的原子，由一個電子圍繞一個質子所組成。氫是宇宙中含量最豐富的元素，約佔總質量的四分之三。依據大爆炸理論，質子是在大爆炸後約十萬分之一秒產生的，而電子約是在四秒鐘後形成。中性的氫原子一直要到約三十萬年宇宙溫度降至三千度後才開始穩定存在。準確描述氫原子的理論則要再經過約一百三十億年漫長的等待。西元 1912 年波爾(Niels Bohr)由角動量(或能量)量子化的假設推出氫原子的能階：

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2} \quad (1)$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{4\pi\epsilon_0 e^2 m_e} = 0.52918 \text{ \AA} \quad (2)$$

其中 m_e 為電子的質量， a_0 又稱為 波爾半徑 (bohr radius)，

依此可成功的解釋由雷德堡公式所描述氫原子光譜

$$\bar{\nu} = 109,680 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{cm}^{-1} \quad (3)$$

相對於 $n_1 = 1$ 的譜線稱為萊曼(Lyman)系列，位於紫外線區域；相對於 $n_1 = 2$ 的譜線稱為巴爾瑪(Balmer)系列，位於可見光區域。在夜空中的許多美麗的紅色星雲的顏色就是來自 $n_1 = 2, n_2 = 3$ 的氫- α 射線(6563Å)。

波爾的理論仍有許多缺陷，正確的理論處理則要等到 1924 年由薛丁格等人所發展出來的量子力學。雖然量子力學至今已發展了近六十年，氫原子仍是唯一我們能求出完整解的系統。若忽略相對論效應及原子核的運動，基態氫原子的能量（電子之動能及位能）為 -0.5 hartree 。由於氫原子內只有一個電子因此無電子相關效應，理論上 Hartree Fock 方法可求得正確的結果。

Gaussian 的 input file 如下:

```
#HF/6-311++G** SCF=Tight
```

```
Hydrogen Atom
```

```
0 2
```

```
H
```

表 1. 以各種基底函數所計算出之氫原子能量

Basis Set	Energy (Hartrees)
6-31G**	-0.498233
6-31++G**	-0.498801
6-311G**	-0.499810
6-311++G**	-0.499818
aug-cc-pVTZ	-0.499821
aug-cc-pVQZ	-0.499948

由表一我們可看出由於我們使用的是 Gaussian type 而非 Slater type 函數，因此並不能得到完全正確的結果；但簡單的 6-31G** 計算的誤差只有 2 millihartree(mh, ~ 0.6 kcal/mol)，6-311++G** 計算的誤差約為 0.2 mh，若使用大型基底函數如 aug-cc-pVQZ，計算的誤差僅為 0.05 mh。嚴格來講由於些微的相對論效應，基態氫原子的能量並非剛好為 -0.5 hartree，但在一般較輕原子的化學計算中我們通常忽略相對論效應，因為由理論方法及基底函數所引進的誤差通常遠大於相對論效應。由於質子也帶有 $1/2$ 的自旋，因此會與電子有微弱的作用，此作用將氫原子基態分成二個非常接近的能階，能階差約相當於波長 21cm 的無線電波，此波長的偵測是決定星際空間中溫度較低的中性氫原子含量的主要方法。

理論上氫原子的激發態能量也可由一種簡單的 CIS 方法準確求得，然而從表 2 中我們發現只有在使用很大的基底函數時才可得到 $n = 2$ 時合理的結果。(準確值應為 $13.6\text{eV} \times 0.75 = 10.2$ eV) 這顯示了由於大部分基底函數都是被設計來從事基態的運算，對於激發態它們的表現不見得會很理想。此處由於小的基底函數不易準確的描述激發態波函數的節面(nodal planes)及擴散(diffuse)性質，因而導致非常離譜的結果。但令人欣慰的是這種離譜的錯誤在分子的計算中比較不會發生。嚴格來講由於 spin-orbital coupling， $n = 2$ 時的 2s 或 2p 能階並不完全相同，其 term symbol 分別為 $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ 。實驗上這三個能階的差距小於 0.4 cm^{-1} (< 0.0001 eV) 遠小於計算的誤差。因此在一般較輕原子的化學計算中我們通常並不考慮 spin-orbital 效應，或上述之原子核 – 電子間的 spin-spin interactions。

表 2. 以 CIS 方法所得之氦原子四個最低的激發態能量(eV)

Basis Set	1st Excited	2nd Excited	3rd Excited	4th Excited
6-31G**	26.1	58.0	58.0	58.0
6-31++G**	10.4	30.4	58.0	58.0
6-311G**	14.3	21.2	21.2	21.2
6-311++G**	10.4	18.5	39.6	39.6
aug-cc-pVTZ	10.2	11.2	11.2	11.2
aug-cc-pVQZ	10.2	10.9	10.9	10.9

在沒有外力影響下，所有原子的電子密度分佈都是球型對稱的，point group 都為 O_h 。然而，除了類氦原子外，含有二個電子以上的原子我們無法求出波函數的解析解，由於電子間的排斥力，HF 方法所求得的也只是非常粗糙的近似解。要得到很好的計算結果必須使用洽當的計算 correlation energy 的方法。

2. 氦原子(Helium atom)

氦是宇宙中含量第二豐富的元素，約佔一般物質總質量的四分之一。根據大爆炸理論，絕大部分的氦原子核是由質子及中子在宇宙誕生約三分鐘內融合而成，但中性原子（氦和氦）則要到三十萬年後才能穩定的存在。氦在地球上非常稀少，科學家最早(1868 年)是由太陽光譜中發現這種元素。氦是目前所知最不具化學活性的元素，目前實驗上還沒有發現含氦的中性化合物。氦雖無有趣的化學活性，但氦原子核是宇宙中大部份重原子核形成的原料。當恆星耗盡內部的氫後，核心進行收縮，當溫度達到約一億度時，氦核開始融合成碳、氧等元素。雖然氦原子只有兩個電子，但由於電子的交互作用使得我們無法得到薛丁格方程式的解析解。實驗上氦原子的第一游離能是 24.6 eV (567 kcal/mol)，遠高於其他原子。氦原子的二個電子總能量為

$$-24.6 \text{ eV} - 4 \times 13.6 \text{ eV} = -79.0 \text{ eV} = -2.903724 \text{ hartrees}$$

表二列出了以 HF, MP2, 及 CISD 方法配合數種基底函數所得到的氦原子能

量。由表2我們看到 HF limit 大約為 $-2.862 h$ ，因此氦原子的 correlation energy (CE) 約為 $-0.042 h$ (-26 kcal/mol)，佔總能量的 1.4%。由於氦只有兩個電子，因此 CISD 就等於 Full CI，也就是最準確的量子化學方法，由此計算結果我們可以很方便的探討 CE 的量及基底函數的效應。常用的 MP2/6-311++G** 方法之 CE 為 $-0.025 h$ ，僅得到約真實 CE 之 60%，或 81% 之基底函數 CE ($-0.031 h$)。CISD/6-311++G** 能量較實驗值高了約 13 mh，此誤差全來自基底函數；非常高階的 CISD/cc-pVQZ 能量僅較實驗值高了約 1 mh！對此簡單系統，以現代的電腦我們可以很容易的求到極為精確的結果（在我的 Pentium III 700 MHz 的筆記型電腦上 CISD/cc-pVQZ 的計算只花了 16 秒！），這也證明了量子力學的理论是非常準確的。

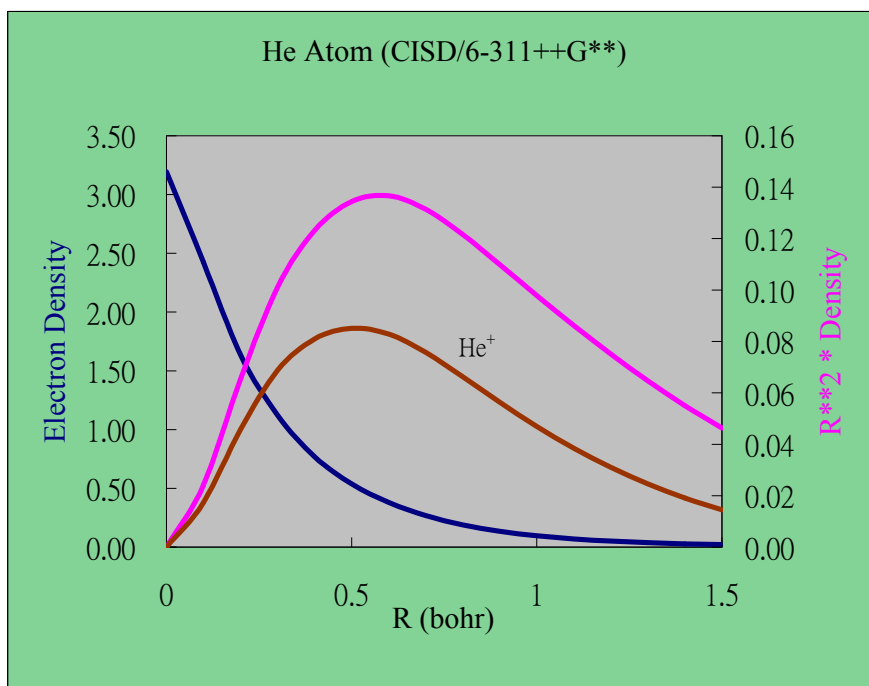
Gaussian 的 input file 如下：

```
#MP2/cc-VQZ SCF=Tight
Helium Atom
0 1
He
```

表 3. 以各種理論方法所計算出之氦原子能量

Basis Set	Energy (Hartrees)
HF/6-31++G**	-2.855160
HF/6-311++G**	-2.859984
HF/cc-pVTZ	-2.861153
HF/cc-pVQZ	-2.861514
MP2/6-311++G**	-2.884696
MP2/cc-pVTZ	-2.894291
MP2/cc-pVQZ	-2.896992
CISD/6-311++G**	-2.890706
CISD/cc-pVTZ	-2.900232
CISD/cc-pVQZ	-2.902411
實驗值	-2.903724

若電子間無交互作用力，則氦原子之能量應為 $-13.6 \text{ eV} \times 4 \times 2 = -108.8 \text{ eV}$ ，由於實際上氦原子的總能量為 -79.0 eV ，因此電子間之交互作用力貢獻了約 $+30 \text{ eV}$ 的能量，不但絕對值大且佔總能量非常大的比例！一般將氦的電子組態寫成 $1s^2$ ，但因電子交互作用力，這並不完全代表氦的波函數。我們將 CISD/6-311++G** level 所得之氦原子電子密度及軸向分佈函數 (Radial Distribution Function, = density $\times R^2$) 繪於下圖中。



圖一 氦原子電子密度及軸向分佈函數

我們可以看到，電子密度（藍色線）及分佈函數（粉紅色線）與類氫原子的 $1s$ 軌域十分類似。在類氫原子中，分布函數的最高點應在 a_0/Z 處，如棕色線所示。氦原子中，最高點的位置約大了 0.1 bohr ，簡單來說這應是電子排斥力的影響使得 $1s$ 軌域稍微膨脹了些。要注意的是所有多電子原子的基態電子密度都是隨著與原子核的距離增加而明顯遞減的，並不會有層狀結構，而 Radial Distribution Function 則有可能出現層狀結構。

氦原子的最低二個激發態分別為 $3S$ 和 $1S \text{ states } (1s 2s)$ ，能量相對於基態分別為 19.8 和 20.6 eV 。以 CIS/6-311++G** 計算則得到 20.4 及 22.7 eV ，結

果不是很好，但相對誤差還算可以接受。

3. 鋰原子(Lithium atom)

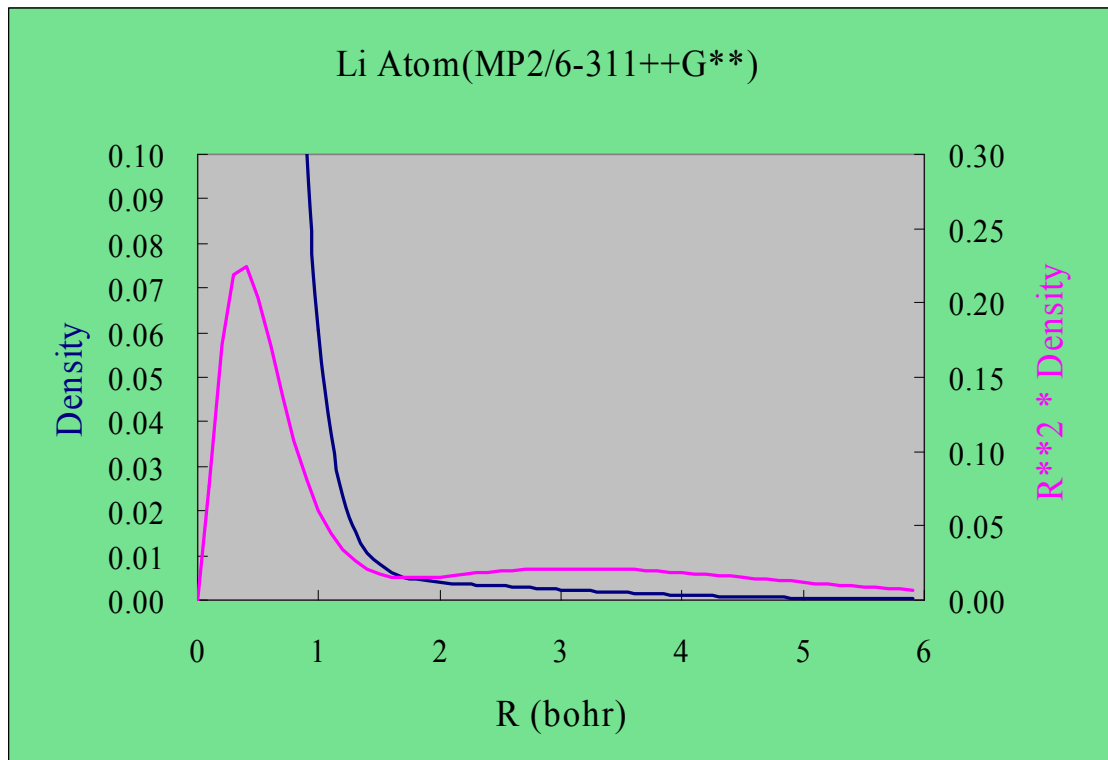
如同氫、氦，部分鋰原子核也是在大爆炸時被製造出來，但量要少的很多。鋰是帶有化學活性的最簡單多電子原子，在化學合成及工業界上扮演重要的腳色。擁有三個電子的鋰也是計算化學中一個有趣的原子，因為它可以看成是多電子原子的一個簡單的模型，因此也是計算上很好的測試目標。在現代電子結構計算中，我們通常忽略內層電子對 CE 的貢獻，此種方式通常稱為 Frozen Core (FC) approximation. 其原因為內層電子之 CE 不易準確得到且在化學變化中大約維持定值。相對的，若考慮所有電子之 CE 的計算通常稱為”Full” calculation (例如 MP2=Full)。由於鋰只有一個外層電子，若不用 Full calculation 則所有結果將與 HF 方法相同。因此下表的計算都考慮了內層電子對 CE 的貢獻。

表 4. 以各種理論方法所計算出之鋰原子及鋰離子能量

	E(Li)	E(Li+)	IP (kcal)	IP (eV)
HF/6-311++G**	-7.432027	-7.235840	123.11	5.34
MP2/6-311++G**	-7.444939	-7.248349	123.36	5.35
QCISD(T)/6-311++G**	-7.447297	-7.250581	123.44	5.35
HF/6-311++G(3df)	-7.432027	-7.235840	123.11	5.34
MP2/6-311++G(3df)	-7.445286	-7.248618	123.41	5.35
QCISD(T)/6-311++G(3df)	-7.447597	-7.250800	123.49	5.36
CCSD(T)/6-311++G(3df)	-7.447597	-7.250800	123.49	5.36
Expt.	-7.478	-7.280	124.25	5.39

由表三我們可以看到增大基底函數對鋰的效應並不顯著，因為外層電子只有一個且軌域主要貢獻來自 *s orbitals*。我們最高 level 的能量與實驗值仍相差了 30 mh 左右。這主要是因為所使用的基底函數不能將內層電子的運動做恰當的描述。由於只有三個電子，QCISD(T) 或 CCSD(T) 理論已經接近 Full CI。在

游離能的計算上各種方法表現的都不錯，只有 0.03–0.05 eV 的誤差。下圖為以 MP2/6-311++G** 所計算出之鋰原子電子密度及軸向分佈函數圖。電子密度幾乎呈 exponential 型態遞減，但從軸向分佈函數中可看出殼層結構。



圖二 鋰原子電子密度及軸向分佈函數

鋰的激發態 $2P(2p) 2S(3s)$ 能量的實驗值分別為 1.85 及 3.37 eV，以 CIS(FC)/6-311++G** 所得之結果為 1.84 及 3.34 eV，非常的準確。

4. 鈹原子(Beryllium atom)

鈹元素是在大約西元 1798 年時被法國科學家 Vauquelin 所發現。鈹在宇宙中含量很低，這是因為它並非大爆炸或恆星內部核融合的產物，其實就是由於 $7Li$ 與 $9Be$ 之間並無穩定的原子核，因此大爆炸時無法形成比鋰更重的元

素。鈹的來源可能主要是由高能宇宙線與星際空間中的 He, N, C, O 等原子核作用而形成的。1932 年 James Chadwick 以 α 粒子撞擊含鈹的樣品而發現中子。鈹本身並不吸收中子，因此曾被用來包附核子彈頭。鈹的電子組態 $1s^2 2s^2$ 與氦類似，但由於原子較大，游離能 (9.32 eV) 只有氦的 38%，但仍較鋰高出 4 eV，顯示填滿的 2s 軌域有額外的穩定作用。

對鈹而言，Frozen Core 的 CISD 計算等於是對價電子做 Full CI。以 CISD/6-311+G* 所得的游離能為 9.28 eV，與實驗的誤差不到 1 kcal/mol。

5. 硼原子(Boron atom)

硼元素一般相信也是由宇宙線的作用所形成，在我們太陽系中 Be 及 B 的含量是輕元素中最低的。近年來硼被廣泛的應用在合金及玻璃的製造上。以電子組態來看，硼是第一個有電子佔據 p 軌域的原子。雖然硼的核電荷較高，但其游離能 (8.30 eV) 卻較 Be 低了約 1 eV。這顯示出原子內的電子的確有殼層結構。由於 spin-orbital coupling 硼的基態為 $^2P_{1/2}$ ，但僅較 $^2P_{3/2}$ 基態高了 0.0019 eV。以 QCISD(T)/6-311+G* 及 QCISD(T)/6-311+G(3df) 所得之游離能分別為 8.07 及 8.20 eV，與實驗值相當接近。

6. 碳原子(Carbon atom)

碳在宇宙中含量豐富，碳原子核主要是由恆星內部的核融合反應製造出來的。在大於 0.5 倍太陽質量的恆星中，當核心的氫耗盡後，恆星在重力持續收縮下，核心的溫度可達到一億度以上；此時，三個氦原子核可融合成一個碳原子核。在恆星老化的過程中，這些碳會以不同的方式被散佈到星際空間中，而地球上的生物主要就是由這些老一代恆星所產生的核廢料所構成的。

碳原子的基態電子組態為 $2s^2 2p^2$ ，此對應到五種能階 1S_0 , 1D_2 , 3P_0 , 3P_1 , 及

3P_2 ；依據漢德規則，能量最低的應為 3P_0 。實驗所得之相對能量如下表所示。

表 5. 碳原子之能階實驗值

	Energy (eV)
3P_0	0.000000
3P_1	0.002033
3P_2	0.005381
1D_2	1.263726
1S_0	2.684012

三種 3P 的能量都非常接近，因此在一般計算中忽略 spin-orbital coupling 是合理的。Singlet-Triplet Gap 為 1.26 eV，這可看成是在 degenerate orbitals 中電子成對的能量 penalty。

Gaussian 的 input file 如下：

```
#QCISD(T)/cc-VQZ SCF=Tight
```

```
Carbon Atom
```

```
0 3
```

```
C
```

表 6. 以各種理論方法所計算出之基態碳原子之 S-T Gap 及 IP

	S-T Gap (eV)	IP (eV)
MP2/6-311+G*	2.02	11.11
QCISD(T)/6-311+G*	1.57	11.00
QCISD(T)/aug-cc-pVTZ	1.43	11.18
QCISD(T)/cc-pVQZ	1.41	11.20
Expt.	1.26	11.26

如上表所示，就算在 QCISD(T)/cc-pVQZ level 下 S-T Gap 仍有 3.6 kcal/mol 的誤差，因此準確的 S-T Gap 通常不易以理論求得。相對而言，游離能則較容易計算。[若我們以 UHF 為出發點來計算碳的 singlet state，由 UQCISD(T)/aug-cc-pVTZ 所得到的 S-T Gap 只有 0.35 eV，這很可能是由於 spin contamination 的結果 ($\langle S^2 \rangle$ 應該是零但卻為 1.0182)

7. 氮原子(Nitrogen atom)

氮在宇宙中含量也很豐富，在比太陽重一些的恆星中，當核心的溫度達到二千萬度以上時，一種藉由碳、氮、氧原子核作為催化劑的一種氫融合的反應(碳氮氧循環，CNO cycle)成為主要釋放能量的機制。(在太陽中主要核融合的機制為質子鏈反應)在此機制中由於氮 14 與一個質子的融合是速率決定步驟，因此會累積不少的氮元素，這也是宇宙中氮元素主要的來源。

氮原子的基態電子組態為 $2s^2 2p^3$ ，此對應到五種能階 $4S_{3/2}$, $2D_{5/2}$, $2D_{3/2}$, $2P_{3/2}$, 及 $2P_{1/2}$ ；依據漢德規則，在最低能態中所有電子都不成對，因此能量最低的應為 $4S_{3/2}$ 。實驗所得之相對能量如下表所示。

表 7. 氮原子之能階實驗值

	Energy (eV)
$4S_{3/2}$	0.000000
$2D_{5/2}$	2.383530
$2D_{3/2}$	2.384610
$2P_{1/2}$	3.575571
$2P_{3/2}$	3.575619

S-D 的能量差高達 2.38 eV，而不同 J 值間的能量差則小於 0.001 eV。

Gaussian 的 input file 如下:

```
#QCISD(T)/cc-VQZ SCF=Tight
```

```
Nitrogen Atom
```

```
0 4
```

```
N
```

表 8. 以各種理論方法所計算出之基態氮原子之 D-Q Gap 及 IP

	D-Q Gap (eV)	IP (eV)
HF/6-311+G*	3.75	13.93
MP2/6-311+G*	3.40	14.42
QCISD(T)/6-311+G*	2.86	14.26
QCISD(T)/aug-cc-pVTZ	2.71	14.47
QCISD(T)/cc-pVQZ	2.69	14.49
Expt.	2.38	14.53

如上表所示，在 QCISD(T)/cc-pVQZ level 下 Q-D gap 也是有 0.3 eV 的誤差，但游離能則可精確到 1 kcal/mol。

8. 氧原子(Oxygen atom)

氧在宇宙中含量僅次於氫與氦，氧同時也是人體內以質量而言含量最多的元素。在恆星內部中，當三個氦核融合成碳後，碳核可進一步與一個氦核融合成氧原子核。除了氦外，碳、氫、氧、氮是宇宙中含量最豐富的元素；因此，地球上的生命主要是由這些元素所組成或許並不讓人感到意外。

氧原子的基態電子組態為 $2s^2 2p^4$ ，此所對應到 term symbols 與碳相同，但在 $3p$ 下的能階順序則剛好相反。實驗所得之相對能量如下表所示。

表 9. 氧原子之能階實驗值

	Energy (eV)
3P_2	0.000000
3P_1	0.019622
3P_0	0.028141
1D_2	1.967364
1S_0	4.189747

由表中可見 spin-orbital coupling 的強度要比碳原子強了很多，不同 L 值之間的能階差也大了很多。

#QCISD(T)/cc-VQZ SCF=Tight

Oxygen Atom

0 3

O

表 10. 以各種理論方法所計算出之基態氧原子之 S-T Gap，IP，及 EA

	S-T Gap (eV)	IP (eV)	EA (eV)
HF/6-311+G*	3.45	12.00	-0.58
MP2/6-311+G*	2.95	12.98	1.00
QCISD(T)/6-311+G*	2.28	13.01	0.93
MP2/aug-cc-pVTZ	2.87	13.34	1.42
QCISD(T)/aug-cc-pVTZ	2.20	13.42	1.35
QCISD(T)/cc-pVQZ	2.19	13.48	0.77
Expt.	1.97	13.62	1.46

如上表所示，在 QCISD(T)/cc-pVQZ level 下 S-T gap 有 0.2 eV 的誤差，與 C, N 類似，而游離能則仍有 3 kcal/mol 以上的誤差。在 MP2/aug-cc-pVTZ 下 IP 竟然仍有 6.5 kcal/mol 的誤差！氧是一個比較難計算準確的原子。由上表也可看出，IP 是比較容易計算出來的量，就算使用 HF 方法也可得到還算可以接受的結果 (~10% 誤差)，但是 EA 非得考慮 electron correlation 及使用 diffuse function 才能得到定性上正確的結果。。

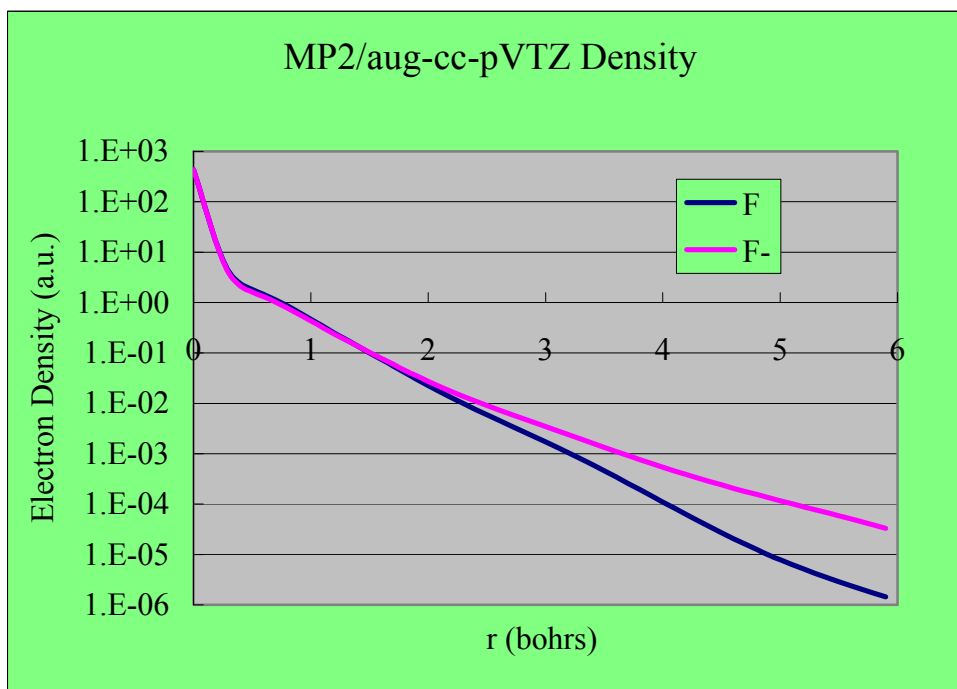
9. 氟原子(Fluorine atom)

氟原子核並不是經由典型的氫或氦的融合所產生，而可能是在恆星生命的末期經由其他複雜的核反應所產生，因此其在宇宙中的含量很低。氟原子之基態 term symbol 為 $^2P_{3/2}$ ，較 $^2P_{1/2}$ 低 0.05 eV，因此其 spin-orbital coupling 是第二週期元素基態中最強的。

表 11. 以各種理論方法所計算出之基態氟原子之 IP 及 EA

	IP (eV)	EA (eV)
HF/6-311+G*	15.70	1.25
MP2/6-311+G*	16.99	3.24
QCISD(T)/6-311+G*	16.93	2.96
MP2/aug-cc-pVTZ	17.31	3.64
QCISD(T)/aug-cc-pVTZ	17.27	3.33
QCISD(T)/cc-pVQZ	17.30	2.75
Expt.	17.42	3.40

氟原子和其他鹵素原子一樣有很強的電子親合力(3.40 eV)，而從上表中可以看出 EA 是一種 electron correlation 的現象，HF 方法的誤差通常是非常離譜。同時，diffuse function 對計算 EA 非常重要，使用 aug-cc-pVTZ basis set 的結果遠較使用 cc-pVQZ 來的好。含氟原子的分子傳統上是非常難以計算的，主要就是因為需要使用含有足夠的 diffuse functions 之 basis set 及相當程度的 electron correlation 的理論。但以現在電腦的速度，小心的選擇基底函數及理論方法也應該可以將含氟的分子計算的很準確。



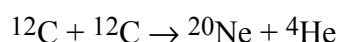
圖三 氟原子及氟離子之電子密度分佈

上圖是氟原子及氟負離子之電子密度分佈圖。在距離原子核很近的地方，密度

分佈幾乎是完全一樣，但在 2 bohrs 之外，氟離子之電子密度下降較為平緩，在 5 bohrs 處，氟離子之電子密度高過氟原子十倍。由此可以看出為什麼計算負離子需要 diffuse functions。

10. 氖原子(Neon atom)

氖原子核主要是經由較重的恆星內部的碳燃燒而來：

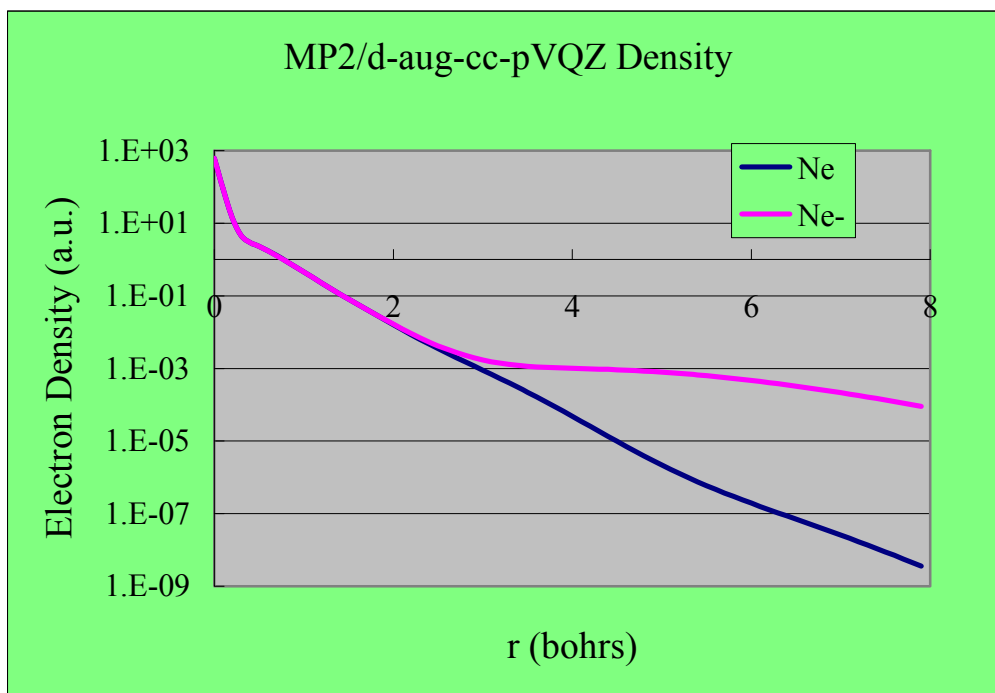


在 1898 年 Ramsay 及 Travers 將氖從氫氣中分離出來。氖與氫氣一樣非常的穩定，目前也還沒有發現中性的氖化合物。

表 12. 以各種理論方法所計算出之基態氖原子之 IP 及 EA

	IP (eV)	EA (eV)
HF/6-311+G*	19.79	-7.55
MP2/6-311+G*	21.39	-7.32
QCISD(T)/6-311+G*	21.20	-7.33
MP2/cc-pVTZ	21.51	-29.14
MP2/aug-cc-pVTZ	21.66	-6.13
QCISD(T)/aug-cc-pVTZ	21.46	-6.10
MP2/d-aug-cc-pVTZ	21.66	-1.64
QCISD(T)/d-aug-cc-pVTZ	21.46	-1.64
QCISD(T)/cc-pVQZ	21.48	-24.06
QCISD(T)/d-aug-cc-pVQZ	21.54	-1.38
Expt.	21.56	-1.2

由上表可以看出，氖原子的 IP 非常高，在所有原子中僅次於氦。以 MP2 以上理論配合 triple-zeta 基底函數都可以得到不錯的結果。然而，要求得定性上正確的 EA，必需使用非常 diffuse 的 basis sets，一般認為很好的 basis set cc-pVQZ 在計算氖的電子親合力竟然會有 23 eV 的誤差！這是因為在 He⁻ 或 Ne⁻ 中，額外的那個電子分佈在距離原子和非常遠的地方。如下圖所示：



圖四 氖原子及氖負離子之電子密度分佈

表 13. 氖原子之激發態能量

激發態	Expt. (eV)	CIS/aug-cc-pVTZ	CIS(D)/aug-cc-pVTZ
2s ² 2p ⁵ 3s	16.6-16.8	20.1	17.8
2s ² 2p ⁵ 3p	18.4-19.0	21.6-23.8	19.3-20.2

在激發態方面，氖最低之激發態能量為 16.6 eV，並且在 18 eV 以上有非常密集的能階。在由上表可以看出，CIS(D)的計算可以得到不錯的低激發態能量，誤差約為 1 eV。

胡維平

國立中正大學

化學暨生物化學系

© Copyright 2014