

54.14
LBT

中華科學叢書第九種

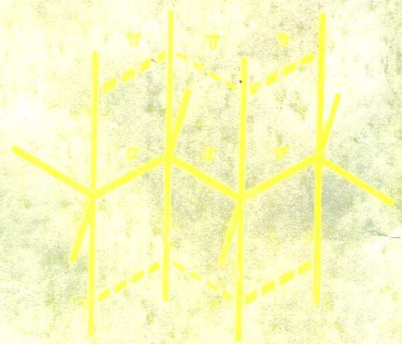
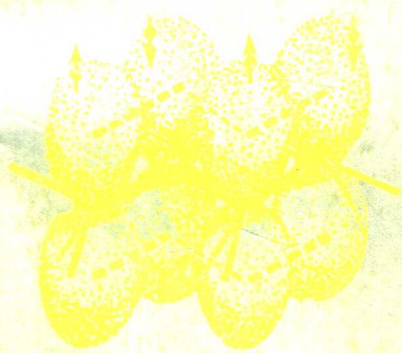
54.14
LBT
9

25579

分子軌道

著者：John D. Roberts

譯者：丁 陳 漢 蓀



臺灣中華書局印行

中華民國六十八年一月三版

中華科學叢書第九種

分子軌道(全一冊)

基本定價壹元捌角正

著者 John D. Roberts

譯者 丁 陳 漢 蓀

中華科學叢書編輯委員(以姓氏筆劃爲序)



發行者 熊 鈞 生

臺北市重慶南路一段九十四號

行政院新聞局登記證

字號 臺業字第捌叁伍號

印刷者 臺灣中華書局印刷廠

發行處 臺北市重慶南路一段九十四號

中華科學叢書序

年來國人對科學及技術於建國之重要，了解漸深，一般青年，對科學、工程技術之興趣亦日趨濃厚。然限於環境，時或有望洋興嘆之感。增強在臺學校中科學教程，固為一基本工作，但以中文著述，介紹科學之新發展，為學校課外之補充讀物實為一極重要、極有意義之事。

年來國人對科學及技術於建國之重要，了解漸深，一般青年，對科學、工程技術之興趣亦日趨濃厚。然限於環境，時或有望洋興嘆之感。增強在臺學校中科學教程，固為一基本工作，但以中文著述，介紹科學之新發展，為學校課外之補充讀物實為一極重要、極有意義之事。

我國留美學耆：伍法岳、沈君山、沈慶春、李天培、林多樑、吳京生、吳家瑋、吳錦鈞、夏道師、浦大邦、劉葵、劉全生、錢致榕、瞿樹元諸先生有鑑於此，曾決定從事科學叢書之編譯，各就其專長，選定寫作部門，目前除計劃於近期內陸續出版關於基本粒子，天文漫談，量子電子學，液態氦，高能加速器等五種外，並擬擴大科學部門，廣邀各方面學者專家從事著述。

叢書編輯委員會諸君，皆年青學者，學有專長，茲能熱心從事著述，爲我國科學教育及青年效勞；而中華書局亦以服務精神發行科學叢書。筆者年來對我國科學教育，未嘗忘懷，祇以力不從心，無善可述，茲聞此叢書行將陸續出版，謹向國人介紹，並致個人欽佩喜慰之感。

吳 大 猷

一九六六年十月

XXXXXXXXXXXX

譯 者 序

XXXXXXXXXXXX

現在學化學的人，必須經常接觸到原子軌道，分子軌道等等觀念，但是這些觀念都是由較深奧的量子力學裏導出來的。一大堆的數學和物理使得學者望而生畏，心理上先蒙了一層陰影，學起來便如墮入五里霧中，不知胡底了。

要完全明白量子力學是很困難的，但要明白其在化學上的應用（這常叫做量子化學），那是非常容易的。因為化學上常用到的只是很簡單的 LCAO—MO 方法 (linear-combination-of-atomic-orbitals, molecular-orbital method)，將一定數目的原子軌道加起來成為分子軌道，所須要的數學只是解多元聯立方程式的技術而已。

John. D. Roberts 教授本人是學有機化學的，他的這本講義主要是寫給有機化學的學生的。這本講義是很簡短也是很不完全的，大部份只反映出他自己的興趣。但我覺得這本講義在化學教育中會佔很高的地位。因為他堅持一個原則，就是量子力學不是物理學家的專利品，而應該是所有學化學或其他自然科學者的共同語言，這種語言，是任何大學生都應該而且能夠學得會的。

還是用 Roberts 教授自己的話來勉勵讀者吧。

你會解 $x^4 - 5x^2 + 4x = 0$ 的根嗎？如果會的話，你就應該會用 LCAO 方法來解雙環丁二烯的能量和軌道了。……，所以一個學化學的人若不會用 LCAO 方法來解他的問題，是完全不可原諒

的！

翻譯的初稿是臺大化學系及化工系的同學在五十八年元旦的假期裏幫助我完成的，倘沒有這些同學的幫助，我因課務繁忙，是不可能把它在短短兩個月中脫稿，附此致謝。

丁 陳 漢 探
臺灣大學化學系
民國五十八年二月

XXXXXXXXXX

作者序

XXXXXXXXXX

有機化學家用簡單的原子軌道的線性結合——分子軌道的方法(LCAO—MO), 即可計算未飽和分子的電子能量, 所須的數學不超過高中代數。任何一個人若能以圖解法、解析法、或近似法求出方程式 $x^4 - 5x^2 + 4x = 0$ 之根, 便能够解出雙環丁二烯的能階和計算其 π -電子 (π -electron) 能量。

假如又能解 $x^4 - 4x^2 = 0$ 的話, 那麼便能够比較雙環丁二烯和環丁二烯(cyclobutadiene) 的能量, 和預測 1, 3 鍵對 π -電子能量的影響。不須要高等的數學, 便可以計算鍵階 (bond orders), 電荷分布 (charge distributions), 以及自由基和極化反應的反應參數。這個結果是粗略的, 但是可以給人更深刻的了解物質的化學性質。一個現代的有機化學家是沒有理由說不會用 LCAO 方法的。

這本講義, 曾在加州理工學院中用了許多年, 來介紹給高年級大學生和研究生 LCAO 方法的要義。課文中附加許多練習來說明書中的重點, 某些習題並可啓發這方面較深入的研究。

這本講義並不是一個完全的研究課程。書目提要中有一些補充參考資料, 我並不想包括近年的文獻, 因為我的目的只是要供

(bicyclobutadiene)



雙環丁二烯

給學生一個實際的練習。

在此，我要感謝 W. G. McMillan 教授和 V. Schomaker
士對我的指導。

John. D. Roberts
加州理工學院
一九六一年

◆◆◆◆◆◆◆◆◆◆
分子軌道目錄
◆◆◆◆◆◆◆◆◆◆

序.....	1
1. 原子軌道模型.....	1
氫的軌道.....	1
原子軌道與化合鍵.....	5
雜化軌道.....	8
帶不共用電子對原子的價軌道.....	11
多重鍵的軌道.....	12
2. 分子軌道的計算，電子能階.....	18
波動方程式， ψ	18
分子軌道，LCAO 方法.....	19
重疊積分， S_{ij}	22
庫倫積分， α	24
共振積分， β	25
氫離子 H_2^+ 的能階.....	26
結合和反結合軌道.....	28
氫分子.....	31
定位鍵.....	32
LCAO 方法和乙烯 (Ethylene).....	33
丁二烯 (Butadiene), E_π	35
丁二烯的共振能.....	37

丁二烯的波動函數·····	39
3. 鍵階, 自由價, 和電荷分佈·····	43
活動鍵階, p_{ij} ·····	43
自由價, F_i ·····	45
電荷分佈, q_i ·····	47
自容性電場·····	48
4. 利用羣論簡化分子軌道的行列式·····	50
丁二烯的行列式·····	50
對稱運轉·····	52
特標表, D_{2v} ·····	5
試驗波動函數·····	55
C_2 的對稱性 ·····	58
5. 芳香族性質及 $4n+2$ 規則·····	61
環丁二烯和 LCAO 方法·····	61
$4n+2$ 規則·····	63
6. 有異性原子的分子·····	65
7. 不共面系統·····	69
S_{ij} 的計算·····	69
不共面過渡狀態·····	73
8. 分子軌道理論和化學活性·····	76
反應活性·····	76
以基本狀態爲準的預測·····	78
擾動方法·····	79
定位方法·····	82
不定位方法·····	84
生成物的穩定性·····	85

9. 近似方法.....	88
不結合分子軌道.....	88
E_π 的近似計算法	92
芳香族取代反應的方向性.....	95
10. 高階計算.....	98
附錄 I. 習題解答.....	100
練習 2-8.....	100
練習 2-14, 3-1, 3-3, 和 3-4.....	102
名詞索引.....	108

第一章 原子軌道模型

計算未飽和分子的 π -電子能量的分子軌道和價鍵，通常用一些模型，在此模型中，每個核上有適當的原子軌道，以供價電子運動。有機分子的原子軌道，現在常用於有機化學的教學上，但學生時常對原子軌道和分子軌道表示法，搞不清楚。

如何去建立起一個有機分子的原子軌道模型，對 LCAO 計算是最重要的一環。讀者如果已熟悉原子軌道，可以略去第一章，或者只看此章最後的問題。

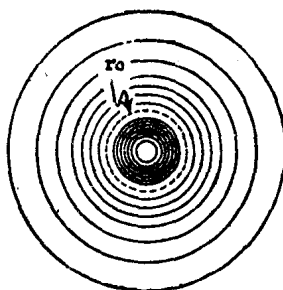
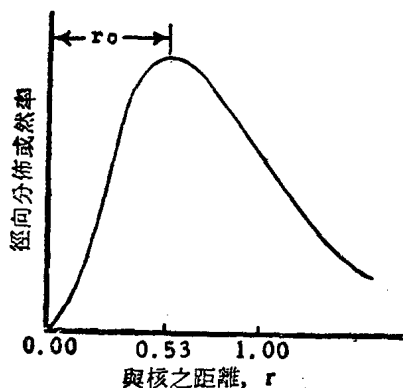
氫的軌道〔註1, 2〕

量子力學已經完全解出了氫原子的結構，氫中有許多可能的穩定狀態 (stationary states)，各個狀態有其相當的原子軌道。波動力學的軌道在觀念上和行星的軌跡完全不同，因為電子在一個軌道中的位置不能夠正確地決定。我們只可以決定一個原子中離開核一定距離和方向上的一定體積內，可找到一個電子的或然率。

氫原子中最穩定的狀態是 $1s$ 狀態。此處是主量子數為 1，相當於 K 層的價電子， $1s$ 軌道有球形對稱。電子分佈的密度是半徑 r 的函數，此半徑從核算起，軌道函數如下圖所示：

註 1. Cf. C. A. Coulson, Quarterly Reviews, 1, 144(1947)。

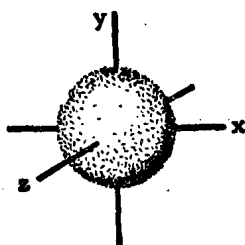
註 2. L. Pauling, "Nature of the Chemical Bond" PP. 14-15, 32-37, 47-51, Cornell University Press. Ithaca, N. Y, 3rd Edition, 1960.



電子存在可能率的
徑向分佈

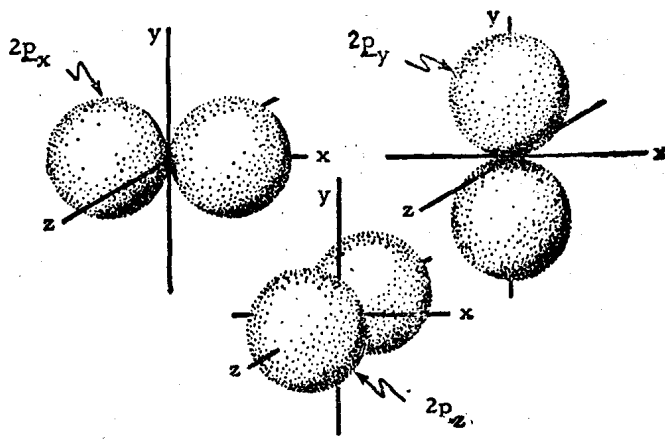
其中徑向分佈或然率就是電子在原子中距核為 r 和 $r+dr$ 之間時之或然率。最大或然率的距離 r_0 正好是波爾 (Bohr) 的氫原子模型中的電子軌道的半徑。

以後我們將以環繞着核的一個球面表示 $1s$ 軌道,在這個界面內,找到電子的或然率最高 (從 0.8 至 0.95)。如下圖所示:



$2s$ 狀態和 $1s$ 狀態非常相似,只是 $2s$ 中 r_0 較大,能量較高。
 $2p$ 狀態 (合計有三個,見下頁挿圖) 的形狀却大不相同。
三個 p 軌道的軸互相垂直,這些軌道不是球形對稱的。

$3s$ 和 $3p$ 狀態和 $2s, 2p$ 相似,只是具有更高的能量。 $3d, 4f$ 等軌道還有更高的能量,幾何形狀又不相同,通常 $3d, 4f$ 軌道對



大部份有機物質的鍵合並不重要，至少氫和第一長週期的元素化合物是如此。

包立不相容原理說一個軌道不能有二個以上的電子，並且這兩個電子自轉方向不同。電子的旋轉只有 $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$ 兩個量子數，兩個電子成“一對”，其自轉可以記為 $\uparrow\downarrow$ ，這樣一對電子能進入一個軌道。記號 $\uparrow\uparrow$ (或 $\downarrow\downarrow$) 表示二個電子不能進入相同的軌道。

如我們假定所有原子都有像氫原子的軌道〔註3〕，我們可以用加電子到各軌道的方法造成更複雜的原子，這軌道是按照能量穩定性而排列的。每個原子加上適當數目的電子，以平衡核電荷。

圖一顯示碳原子的基本狀態，兩個最高能量的電子進入不相同的 $2p$ 軌道有不成對的自轉，遵循宏德定則 (Hund's rule)。宏德定則的基本原理很簡單，如果有兩個不成對旋轉 ($\uparrow\uparrow$) 的電子能進入兩個相同能量的軌道 (重合的軌道)，它們的排斥能較低。如果軌道有相同能量的話，下圖中電子配置

〔註3〕 氫原子中 $2s$ 和 $2p$ 狀態有相同能量 (偶然重合)，這對其他原子是不正確的，我們的圖中 $2s$ 和 $2p$ 狀態，有不同的能量。

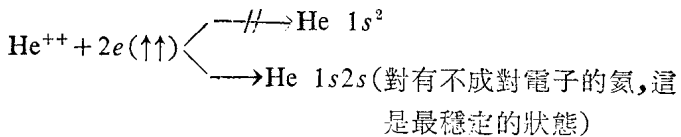
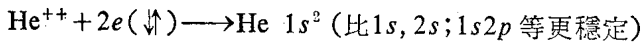


比以下的電子配置安定。



圖一 原 子 能 階

造成碳須經過下列步驟，就如圖一所示，氦在 $1s$ 軌道有兩個成對的電子寫做 $1s^2$



$\text{Li}^{++} + 3e$ 時, $\text{Li}, 1s^2 2s$ 是最穩定的狀態, 其中 $1s^2$ 電子是成對的。

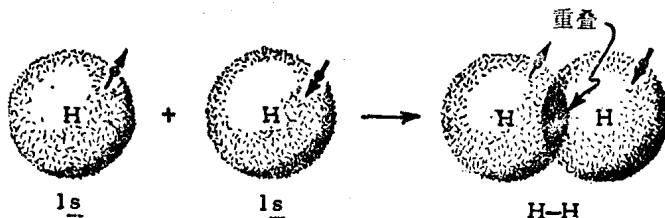
這樣繼續下去，我們能導出週期表前面兩週元素的電子配置，示於表 1-1，這些最穩定的電子配置合於宏德定則。

表 1-1 原子基本狀態的電子配置

H $1s$					He $1s^2$
Li $1s^2 2s$	Be $1s^2 2s^2$	B $1s^2 2s^2 2p$	C $1s^2 2s^2 2p^2$	N $1s^2 2s^2 2p^3$	O $1s^2 2s^2 2p^4$
F $1s^2 2s^2 2p^5$	Ne $1s^2 2s^2 2p^6$	Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s$	Mg $\cdots\cdots 3s^2$	Al $\cdots\cdots 3s^2 3p$	
Si $\cdots\cdots 3s^2 3p^2$	P $\cdots\cdots 3s^2 3p^3$	S $\cdots\cdots 3s^2 3p^4$	Cl $\cdots\cdots 3s^2 3p^5$	A $\cdots\cdots 3s^2 3p^6$	

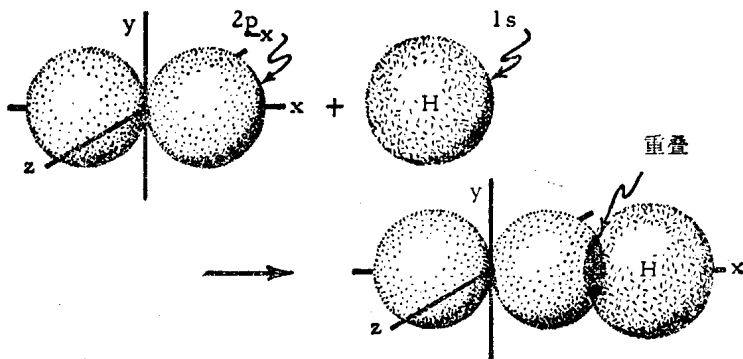
原子軌道與化學鍵

路易式分子的結構是假定在兩個原子間的共價化學鍵是二個原子共用一對電子而成的。下圖表示如何用原子軌道形成鍵

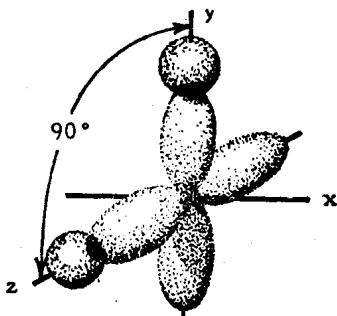


這裏我們假定在重疊的軌道中，成對的電子(↑↓)將原子核拉在一起，形成單鍵。這一個假定與路易式結構一樣，除了它強調電子必須要有成對的自轉。只有兩個成對的電子能占有一個軌道，因此一單鍵中包含兩個電子而不是 3, 5 或 10 個。這種鍵的形式，用分子軌道說法，叫做一個 σ 鍵。路易式結構不能明白解釋鍵的方向性，但用原子軌道即可得：鍵的方向是結合電子的軌道有最大重疊的方向。

這原則不能應用到只有 s 軌道的鍵，因 s 軌道有球形對稱，但在用 p 軌道形成鍵中是很重要的。一個氫由其 $1s$ 軌道和其他原子的 p 軌道形成鍵時，氫核在 p 軌道的軸上，因為這時兩軌道有最大的重疊。



用 p 軌道和氫原子形成兩個 δ 鍵的鍵角 $\angle \text{H-X-H}$ 大概是 90° [註4]。此地軌道方法可解釋鍵的方向性及預測鍵角的可能大小，這是比路易式結構強的地方。但鍵角真正計算是須要更進一步的理論，因為第一長週期元素的有機化合物中，只用到 s 和 p 軌道。



[註4]這圖，以及後面的 p 軌道的形狀是特別拉長了的，是爲了要使圖清楚，並不代表正確的軌道形狀。