

## 分子電子結構

5/19/2021

由於原子可以互相鍵結形成各式各樣的化學分子，宇宙中才能有各式各樣豐富的化學反應，生命體的存在更是仰賴複雜的化學環境與有機分子。但原子為何會形成分子？這是以傳統化學觀念很不容易回答的問題，特別像是  $H_2$  分子，為什麼二個相同的原子間可以有這麼強的化學鍵結？自從量子力學發展以來，化學家便開始嘗試藉著解薛丁格方程式去了解化學分子鍵結的原理。

分子系統的薛丁格方程式通常非常複雜，因為其 Hamiltonian 包含了許多項：

$$\hat{H} = \hat{K}_N + \hat{K}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (1)$$

$K_N$  為原子核之動能， $K_e$  為電子之動能， $V_{NN}$  為原子核間的靜電位能， $V_{Ne}$  為原子核與電子間的靜電位能， $V_{ee}$  為電子間的靜電位能。若要同時考慮原子核及電子的運動將會使得問題非常複雜，一般在處理分子系統時我們都使用所謂的 **Born-Oppenheimer approximation**，這個假設的重點是：由於原子核比電子的質量大很多，以電子的觀點而言，原子核幾乎是靜止的，而原子核的任何運動電子可以在瞬間同時配合調整，因此我們可以將電子的運動與原子核的運動分開處理，也就是說我們可以在固定的原子核位置下求電子的薛丁格方程式之解：

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ele} &= \hat{K}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \\ \hat{H}_{ele} \psi_{ele} &= E_{ele} \psi_{ele} \end{aligned} \quad (2)$$

因為此時  $K_N$  可先設為零而  $V_{NN}$  為一常數。解出 (2) 式後，將  $E_{ele}$  加上  $V_{NN}$

$$U(R) = E_{ele}(R) + V_{NN}(R) \quad (3)$$

則為在固定原子核位置下的總能量，或稱為 **Born-Oppenheimer energy**，其中  $R$  代表原子核的座標。當然，原子核也會運動，如分子的振動、轉動等，分子轉動可看成三度空間中的自由旋轉，而分子的振動可看成是在由上述總能量所形成之有效位能場下的運動。這些運動將會在光譜學中進一步討論。 $U(R)$  常被稱為位能函數 **potential energy function** 或 **potential energy surface (PES)**。一般所談的分子結構可定義為 PES 上的能量最低點所對應的原子核相對位置。

### (1) $H_2^+$

最簡單的化學分子是  $H_2^+$ ，此系統只有一個電子，在 Born-Oppenheimer 假設下，此系統的波函數是可以由很複雜的數學方法解出來的，而得到的鍵長為  $1.06 \text{ \AA}$ ，鍵能為  $2.8 \text{ eV}$ 。然而，這些數學方法並不適用於其他更複雜的系統，所以我們只介紹由研究  $H_2^+$  所得到的重要結果而不去深究其薛丁格方程式的解法，我們會將重點擺在一種可以推廣到適用於各種多原子分子系統的近似方法，也就是所謂的 MO 理論 (Molecular Orbital Theory)。

由量子力學我們可以推論出線型分子的電子波函數同時也是分子軸方向角動量的 eigenfunction：

$$\hat{L}_z \psi = m \hbar \psi, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots (4)$$

由  $H_2^+$  的解我們知道能量與  $m^2$  有關，因此若不考慮電子自旋，當  $m \neq 0$ ， $H_2^+$  的波函數是 doubly degenerate。仿照氫原子，我們將每個單電子波函數稱為一個 molecular orbital，而  $m$  值為  $0, \pm 1, \pm 2$  的軌域分別稱為  $\sigma, \pi, \delta$  分子軌域。

我們也可以嘗試由個別原子上的原子軌域來建構分子軌域；比如說， $H_2^+$  基態的軌域我們可近似成二個氫原子上的  $1s$  軌域的線性組合  $c_A 1s_A + c_B 1s_B$ 。由分子的對稱性我們可推得  $c_A$  與  $c_B$  的關係只有二種可能， $c_A = c_B$  或  $c_A = -c_B$ ，在考慮到 normalization 條件後我們可得

$$\phi = \frac{1s_A + 1s_B}{\sqrt{2 + 2S}} \quad (5)$$

$$\phi^* = \frac{1s_A - 1s_B}{\sqrt{2 - 2S}} \quad (6)$$

$\phi$  為一  $\sigma_g$  軌域，在分子中央附近有加成的電子密度，而  $\phi^*$  為一  $\sigma_u$  軌域在分子中央則為一節點，無電子密度。(對應對稱中心而值不變稱為  $g$ ，若值變號稱為  $u$ ) 以  $\phi$  軌域為 variational function 並變換不同的  $R$  值可得到一定性上正確的能量曲線，其最低點位置在  $R_e = 1.32 \text{ \AA}$ ， $D_e = 1.8 \text{ eV}$ ，與真實值有不小的差距，這當然是因為我們所用的 variational function 太簡單了；我們若將  $1s$  軌域中的 exponent  $\zeta$  當作參數來最佳化，則可得  $R_e = 1.07 \text{ \AA}$ ， $D_e = 2.35 \text{ eV}$ ，與真實值接近了許多，而  $\zeta$  在  $R_e$  處之最佳值為  $1.24$ 。由  $\phi^*$  軌域所得之位能曲線能量都較高且沒有最低點，是一個 purely repulsive 或 unbound 的激發態。由  $\phi$  及  $\phi^*$  所代表之能量狀態在鍵長逼近無窮大時都會趨近於氫原子的基態  $1s$  的能量。

若我們考慮  $H_2^+$  的更高激發態，其分子軌域可合理的假設由  $2s$ ， $2p$  等原子軌域線性組合而成。二個氫原子上的  $2s$  軌域線性組合可形成一個  $\sigma_g 2s$  及一個  $\sigma_u 2s$  分子軌域，二個氫原子上的  $2p_z$  軌域線性組合可形成一個  $\sigma_g 2p$  及一個  $\sigma_u^* 2p$  分子軌域

$$\sigma_g 2p = 2p_{zA} - 2p_{zB} \quad (7)$$

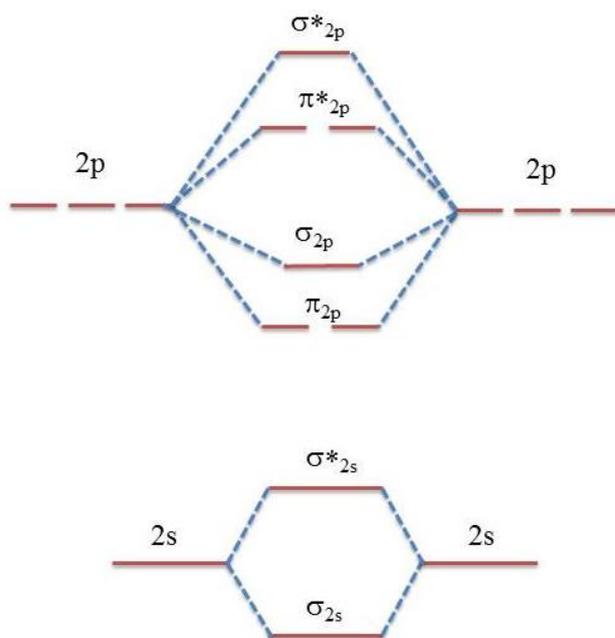
$$\sigma_u^* 2p = 2p_{zA} + 2p_{zB} \quad (8)$$

二個氫原子上的  $2p_{x,y}$  軌域線性組合可形成二個  $\pi_u 2p$  及二個  $\pi_g^* 2p$  分子軌域

$$\pi_u 2p = 2p_{x,yA} + 2p_{x,yB} \quad (9)$$

$$\pi_g^* 2p = 2p_{x,yA} - 2p_{x,yB} \quad (10)$$

因此，以  $n = 2$  之原子軌域共可建出八個分子軌域，bonding 及 antibonding 各四個，這些軌域可被用來建構第二週期雙原子分子的分子軌域，如下圖。



## (2) $H_2$

$H_2$  是最簡單的中性分子，實驗上測得之  $R_e = 0.741 \text{ \AA}$ ,  $D_e = 4.75 \text{ eV}$ 。雖然這個系統只有二個電子，但由於電子的排斥力項使得我們無法得到薛丁格方程式的解析解；，然而以現在電腦的能力我們其實可以很容易計算出在實驗誤差範圍內  $H_2$  的任何性質。以最簡單分子軌域的概念， $H_2$  的波函數可以寫成

$$\psi = \sigma_g 1s(1) \sigma_g 1s(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (11)$$

以此為近似波函數並將  $1s$  軌域中的  $\zeta$  當成 variational variable 所得的位能曲線的最底點位置在  $0.732 \text{ \AA}$  ( $\zeta = 1.197$ )，與實驗值非常接近，但所得之  $D_e$  只有  $3.49 \text{ eV}$ ，仍較實驗值低了  $1.26 \text{ eV}$ 。使用更有彈性包含更多可調性參數的函數來取代  $1s$  軌域原則上可以將計算值的準確度提高到實驗的誤差範圍內。

## (2) $\text{He}_2$

由簡單的分子軌域概念  $\text{He}_2$  之電子組態為  $(\sigma_g 1s)_2 (\sigma_u^* 1s)_2$ 。由於在 bonding 及 antibonding 軌域中各填了二個電子，因此我們可以預期 He 與 He 間並不會形成鍵結，而  $\text{He}_2$  之位能曲線類似  $\text{H}_2^+$  之  $\phi^*$  幾乎是 purely repulsive。高階的量子計算顯示， $\text{He}_2$  之位能曲線在鍵長約  $3.0 \text{ \AA}$  處有一  $D_e$  為  $0.001 \text{ eV}$  的最底點。氦原子或任何 closed-shell 分子間在短距離有排斥力的原因除了靜電排斥力之外，另一個主要的來源是所謂的 Pauli repulsion，這是因為波函數為 antisymmetric，所以相同自旋的電子間好像有一種排斥力使他們無法太靠近。這也可以解釋為什麼  $\text{H}_2$  triplet state 的位能曲線是 purely repulsive。

## (3) 第二週期元素雙原子分子

依照前述之分子軌域觀念，第二週期元素之雙原子分子的電子組態可由依序將價電子填至  $\sigma_g 2s$ ,  $\sigma_u^* 2s$ ,  $\pi_u 2p$ ,  $\sigma_g 2p$ ,  $\pi_g^* 2p$ ,  $\sigma_u^* 2p$  等軌域並遵循泡利不相容定律及漢德規則而得到。實驗證據顯示在  $\text{O}_2$  及  $\text{F}_2$  中， $\sigma_g 2p$  的能量低於  $\pi_u 2p$ ，因此， $\text{O}_2$  價電子的組態為  $(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_g^* 2p)^2$ ；在  $\pi_g^* 2p$  軌域中有二個未成對電子，因此基態  $\text{O}_2$  是 triplet state，因此也是 paramagnetic。分子軌域理論最成功的地方之一就是能合理的解釋為什麼  $\text{B}_2$  及  $\text{O}_2$  是 paramagnetic。在 bonding 軌域中的電子數與在 antibonding 軌域中的電子數之差的二分之一可定義為 bond order 或鍵數，由此我們也可以得到  $\text{C}_2$  及  $\text{O}_2$  是雙鍵而  $\text{N}_2$  是參鍵，與路易士結構的預測及實驗數據吻合。至於如  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}$  等不同原子所形成的雙原子分子或離子，由與原子軌域能量接近，所形成的 MO 也和上述的分子軌域類似，而電子組態也可直接將電子填入獲得，但由於沒有對稱中心，因此 MO 不具有  $g, u$  等對稱性。

若第二週期原子與氫原子形成鍵結，如  $\text{HF}$ ，因為 F 原子的  $1s$  及  $2s$  軌域能量太低，不會參與鍵結；F 的  $2p_z$  軌域與氫的  $1s$  軌域能量較接近且皆為  $\sigma$  對稱性，可形成一個 bonding 及一個 antibonding MO。F 的  $2p_{x,y}$  軌域則維持對稱性為  $\pi$  的 nonbonding doubly degenerate MO。

## (4) 雙原子分子的 Term Symbol

如同多電子原子一般，雙原子分子的電子組態有時並不能唯一指定分子的能階，我們必須藉由角動量的資料建立 term symbols 來標示不同的能階。由量子力學的基本原理我們知道雙原子分子的波函數也可以是 total z-component orbital angular momentum operator  $L_z$  及 total spin angular momentum operator  $S^2$  的 eigenfunction

$$\hat{L}_z \Psi_{\text{diatom}} = M_L \hbar \Psi_{\text{diatom}} \quad (M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (12)$$

$$\hat{S}^2 \Psi_{\text{molecule}} = S(S+1)\hbar^2 \Psi_{\text{molecule}} \quad (13)$$

雙原子分子的能量在  $\phi$  (以分子為軸的旋轉角度) 座標上只與  $M_L^2$  有直接關聯。我們將  $M_L$  的絕對值定義為  $\Lambda$ ，則由  $S$  及  $\Lambda$  可以定義出雙原子分子的 Term Symbol:

$$\text{Term Symbol: } 2S+1\Lambda_{g(u)}^{+(-)} \quad (14)$$

$\Lambda = 0, 1, 2, 3$  時我們分別稱為  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$  term， $g$  或  $u$  是代表在對稱分子 ( $O_2, N_2$  等) 中波函數相對於分子中心點的對稱性質，若值不變則為  $g$ ，若變號則為  $u$ ； $+$  或  $-$  是代表波函數相對於對稱面 (比如說  $xz$  平面)的行為，若值不變則為 $+$ ，若變號則為 $-$ 。記得 term symbol 的目的是要區別出相同(原子或分子)電子組態中不同的能態，由  $S$ ， $\Lambda$ ，以及波函數的對稱性配合電子組態我們可以唯一指定分子的能量狀態。所有 closed shell 的分子不具有任何角動量 ( $\Lambda = 0, S = 0$ ) 所以必然為  $^1\Sigma_g^+$  term，而且所有的中心以及平面的不對稱性都被抵消，因此完整的 term symbol 為  $^1\Sigma_g^+$ 。若未填滿的組態是  $\sigma^1$  則為  $^2\Sigma_g^+$  term，若組態是  $\pi^1$  則為  $^2\Pi$  term。若未填滿的組態是  $\pi^2$ ，情況比較複雜，此時共有六種可能的 microstates：

Table 1.

	$m_{l1}$	$m_{l1}$	$m_{s1}$	$m_{s1}$	$M_L$	$M_S$
1	1	1	1/2	-1/2	2	0
2	-1	-1	1/2	-1/2	-2	0
3	1	-1	1/2	1/2	0	1
4	1	-1	1/2	-1/2	0	0
5	1	-1	-1/2	1/2	0	0
6	1	-1	-1/2	-1/2	0	-1

由此我們可以推出這種組態包含有  $\Lambda = 2, S = 0$  的  $^1\Delta$  term， $\Lambda = 0, S = 1$  的  $^3\Sigma$  term，以及  $\Lambda = 0, S = 0$  的  $^1\Sigma$  term。因此氧分子的組態 $(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4$

$(\sigma_g 2p)^2(\pi_g^* 2p)^2$  包含有  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^3\Sigma_g^-$ , 及  $^1\Delta_g$  等三個能階。依照廣義的漢德規則，

$^3\Sigma$  term 應該是基態。實驗上  $O_2$  的  $^1\Delta_g$  及  $^1\Sigma_g^+$  terms 分別比  $^3\Sigma_g^-$  term 的能量高出約 0.98 eV 及 1.6 eV。其他種電子組態的 term symbol 通常也不難由直接推理或作表求得。當  $\Lambda, S \neq 0$  時，由於 spin-orbital coupling 的作用而會將每個 term 依 total z-component angular momentum 的不同而分裂出非常相近的能階。我們以 NO 分子為例，其電子組態為  $(\pi^* 2p)^1$ ，其 term symbol 為：

$$S = 1/2, \Lambda = 1 \rightarrow \quad ^2\Pi$$

但由於電子自旋與軌道角動量的交互作用，這個 term symbol 包含不只一種能階。我們定義 total z-component angular momentum 向量：

$$\vec{\Omega} = \vec{\Sigma} + \vec{\Lambda} \tag{15}$$

若  $\Sigma, \Lambda$  分別為電子自旋角動量以及軌道角動量在分子軸上的分量的 quantum number，令 total z-component angular momentum quantum number

$$T = \Sigma + \Lambda \tag{16}$$

則

$$\hat{\Omega}\Psi_{diatom} = \pm T \hbar \Psi_{diatom}, \quad T = (\Lambda + S), (\Lambda + S - 1), \dots, (\Lambda - S) \tag{17}$$

由於 spin-orbital interaction，雙原子分子的 energy 與  $S, \Lambda, T$  都有關，因此我們可將雙原子分子的 term symbol 進一步寫成：

$$\text{Diatomic term symbol: } \quad ^{2S+1}A_T \tag{18}$$

所以 NO 的 ground-state term symbol 其實包含二個能階，可以分別寫成：

$$^2\Pi_{1/2} \text{ 以及 } ^2\Pi_{3/2}$$

這二個 terms 的能量差距為  $121 \text{ cm}^{-1}$ ，所以 spin-orbital 的效應在 NO 中並不大。另外要注意這二個 terms 都分別是 doubly degenerate，因為當在分子軸上的 total angular momentum =  $T\hbar$  或  $-T\hbar$  時 energy 是一樣的。在 OH radical 中有類似的狀況，

因為電子組態可以寫成(closed shell) $(\pi_{2p})^3$ ，因此與 NO 有相同的 ground-state 電子組態，而這二個 terms 的能量差距為  $140 \text{ cm}^{-1}$ 。

#### (4) Hartree-Fock 波函數

上述的分子電子組態其實隱含了分子近似波函數的型態，我們之前提過為滿足苞利定律，電子的波函數必須是 antisymmetric。在 orbital 的假設下，closed-shell 分子的波函數可寫成一個 slater determinant：

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \phi_1\alpha(1) & \phi_1\beta(1) & \phi_2\alpha(1) & \phi_2\beta(1) & \cdots & \phi_n\alpha(1) & \phi_n\beta(1) \\ \phi_1\alpha(2) & \phi_1\beta(2) & \phi_2\alpha(2) & \phi_2\beta(2) & \cdots & \phi_n\alpha(2) & \phi_n\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1\alpha(2n) & \phi_1\beta(2n) & \phi_2\alpha(2n) & \phi_2\beta(2n) & \cdots & \phi_n\alpha(2n) & \phi_n\beta(2n) \end{vmatrix} \quad (19)$$

其中  $\phi_{1-n}$  為填滿之 MO，分子的電子數為  $2n$ 。每一個 MO 可寫成分子中所有 AO 的線性組合，假設共使用  $K$  個 AO，則

$$\phi_i = \sum_{j=1}^K c_{ij} f_j \quad (20)$$

這  $K$  個 AO 稱為基底函數集 (basis set)，若原子的每一個內層軌域及每一個價軌域都只使用一個原子軌域來代表，如前述之簡單 MO 方法，則稱為 minimal basis set。依照 variational method，我們可藉由調整  $c_{ij}$  將 variational integral 代表的能量最小化，而所得之 MO 為 orbital 假設下最佳化的 AO 線性組合，而所得之 slater determinant 稱為 Hartree-Fock 波函數。例如，以 minimal basis set 所得之 HF 分子的 bonding MO 為：

$$3\sigma = -0.023(\text{F}1s) - 0.411(\text{F}2s) + 0.711(\text{F}2p_z) + 0.516(\text{H}1s) \quad (21)$$

每一個相同對稱性的 AO 都有貢獻，但還是以  $\text{F}2p_z$  及  $\text{H}1s$  為主，符合前面定性 MO 的推測。較準確的 MO 及能量計算則需使用包含更多 AO 的基底函數集。

#### (5) 多原子分子之MO

建立多原子分子之MO 比較複雜一些，但基本原理是很類似的，重點是將對稱性相同的 AO 組合成滿足分子對稱性的MO，能量接近的AO 較容易形成明顯的bonding

及 antibonding MO，各個MO 的線性組合可由 Hartree-Fock 方法決定。以 BeH<sub>2</sub> 為例，總電子數為 6，所填滿之三個 bonding MO 由 HF 方法配合 minimal basis set 計算所得分別為

$$\begin{aligned} 1\sigma_g &= 1.00 (\text{Be}1s) + 0.016 (\text{Be}2s) - 0.002 (\text{H}_A1s + \text{H}_B1s) \\ 2\sigma_g &= -0.09 (\text{Be}1s) + 0.040 (\text{Be}2s) + 0.45 (\text{H}_A1s + \text{H}_B1s) \\ 1\sigma_u &= 0.44 (\text{Be}2p_z) + 0.44 (\text{H}_A1s - \text{H}_B1s) \end{aligned} \quad (22)$$

1 $\sigma_g$  基本上就是 Be 的 1s 軌域，Be2s 及 (H<sub>A</sub>1s + H<sub>B</sub>1s) 雖具有相同的 symmetry ( $\sigma_g$ ) 但能量相差太多因此貢獻不大。2  $\sigma_g$  主要是由 Be2s 及 (H<sub>A</sub>1s + H<sub>B</sub>1s) 所組成的 totally symmetric MO，不具有任何結面。1 $\sigma_u$  主要是由同具有  $\sigma_u$  對稱性的 Be2p<sub>z</sub> 及 (H<sub>A</sub>1s - H<sub>B</sub>1s) 所組成的，在分子中央含有一個結面 (分子在 z 軸上)。

通常由 Hartree-Fock 方法所得之 MO (或稱為 canonical MOs) 特別是 bonding 或 antibonding MO 是分佈在整個分子上，與一般化學結構式的觀念並不吻合，這是因為在量子世界中電子是非定域化的，而在傳統化學的觀念裡喜歡將形成化學鍵的電子對固定在二個原子間。然而，針對一些特別的目的，我們也可將 canonical MOs 轉換成所謂 localized MOs，但並不改變 Hartree-Fock 波函數，這些 MO 會比較集中在一個化學鍵周圍，較符合化學直覺，對於某些進階的量化計算也比較適用，我們在此暫不深入探討這個課題。

## (5) Valence-Bond (VB) Method

量子化學發展上最早用來解釋分子穩定性的方法是 1927 年 Heitler 及 London 所提出的用來計算 H<sub>2</sub> 分子的所謂 valence-bond method，此方法中，我們可以將氫分子的波函數看成是氫原子波函數乘積的組合：

$$\Psi_{\text{VB}} = [1s_A(1)1s_B(2) + 1s_A(2)1s_B(1)] \times [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (23)$$

原因是當二個原子距離很遠時，波函數應該等於二個氫原子波函數的乘積，但當原子間距離很近時，二個電子是無法區分的，因此必須要寫成一個 symmetric 的線性組合，並且配上 singlet state 的 antisymmetric 自旋波函數。當然，此波函數的形態與所得的能量是與原子核間距離有關的，而以此波函數所得的  $D_e = 3.15 \text{ eV}$ ,  $r_e = 0.87 \text{ \AA}$ 。將 1s 軌域之 exponent 最佳化後所得之  $D_e = 3.78 \text{ eV}$ ,  $r_e = 0.744 \text{ \AA}$ ，有明顯的改進。因此 VB 理論的確也能成功的預測 H<sub>2</sub> 分子的穩定性與鍵長。式 (23) 也可以寫成：

$$\begin{vmatrix} 1s_A(1)\alpha(1) & 1s_B(1)\beta(1) \\ 1s_A(2)\alpha(2) & 1s_B(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1s_A(1)\beta(1) & 1s_B(1)\alpha(1) \\ 1s_A(2)\beta(2) & 1s_B(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (24)$$

(24) 為二個 Slater determinants 的線性組合，差別在於電子自旋的安排。在  $H_2$  的系統下我們可以比較一下 VB 與 MO 理論的差別。將 (5) 帶入 (11) 展開我們得到：

$$\Psi_{MO} = [1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2) + 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_A(2)1s_B(1)] \times [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (25)$$

(25) 較 (23) 多了二項，這二項代表的是二個電子同時在一個氫原子上，或所謂的離子結構。其實由直覺就可以知道在  $H_2$  的系統下，離子結構的貢獻應該是很小的，而在分解時， $H_2$  會分解成二個中性的氫原子，此時離子結構是毫無貢獻。因此，MO 理論過於強調離子性，造成鍵能計算的誤差。相反的，簡單的 VB 理論不含離子性，有時會明顯低估離子結構的貢獻。不過離子結構可當成一種共振結構 (resonance structure) 的貢獻加入簡單的 VB 理論中。VB 理論可以推廣到更複雜的雙原子分子乃至於多原子分子，像是價軌域混成，VSEPR 理論，共振結構等重要的化學概念都是來自於 VB 理論。然而，在計算多原子分子的效率與理論發展上，VB 理論的使用會遇到到許多困難；因此，現代的量化計算還是以 MO 理論為主。

## (6) Hückel Theory

Hückel Theory 是在 1930 年代發展出來處理共軛分子的  $\pi$  電子系統的一種高度簡化的理論。在此理論中我們將  $\pi$  電子系統獨立於其他的  $\sigma$  鍵的電子，原因是通常  $\sigma$  鍵對應的軌域較  $\pi$  軌域穩定很多，所以我們可將  $\pi$  電子看成是在由  $\sigma$  鍵所構成的分子骨架上獨立運動，而其能量 operator 可寫成一個抽象的  $H_{eff}$ 。我們假設  $\pi$  軌域是由共軛系統中個別碳原子的一個  $2p_z$  軌域線性組合而成。

$$\phi_{\pi i} = \sum_{r=1}^{n_c} c_{ri} f_r \quad (26)$$

$f_r$  為不同碳原子上的  $2p_z$  軌域，我們希望藉由 variational theory 來求出最佳化的軌域能量  $E_{\pi}$  及線性組合係數  $c_{ri}$ 。

$$\varepsilon_{\pi i} = \min_{c_{ri}} \frac{\int \phi_{\pi} \hat{H}_{eff} \phi_{\pi} d\tau}{\int \phi_{\pi}^* \phi_{\pi} d\tau} \quad (27)$$

我們再進一步假設對每一個  $\pi$  電子而言

$$H_{ii}^{eff} = \int f_i \hat{H}_{eff} f_i d\tau = \alpha \quad (28)$$

$$H_{ij}^{eff} = \int f_i \hat{H}_{eff} f_j d\tau = \beta \quad (i \neq j; C_i, C_j \text{ bonded}) \quad (29)$$

$$H_{ij}^{eff} = 0 \quad (i \neq j; C_i, C_j \text{ not bonded})$$

$$S_{ij} = \int f_i f_j d\tau = \delta_{ij} \quad (30)$$

將 (26) 帶入 (27) 並令

$$\frac{\partial \varepsilon_{\pi i}}{\partial c_{ri}} = 0 \quad (31)$$

我們可以得到一組 homogeneous linear equations

$$\sum_{s=1}^{n_c} c_{si} (H_{rs}^{eff} - \varepsilon_{\pi i} \delta_{rs}) = 0, \quad r=1, 2, \dots, n_c \quad (32)$$

或寫成矩陣型態：

$$H^{eff} C = S C \varepsilon \quad (33)$$

式 (32) 要有 nontrivial solutions 的條件為係數行列式的值為零。我們以乙烯分子為例，式 (27) 利用 (28)-(32) 的簡化可寫成

$$\varepsilon_{\pi} = \frac{\int (c_1 f_1 + c_2 f_2) \hat{H}_{eff} (c_1 f_1 + c_2 f_2) d\tau}{\int (c_1 f_1 + c_2 f_2)(c_1 f_1 + c_2 f_2) d\tau} = \frac{c_1^2 \alpha + c_2^2 \alpha + 2c_1 c_2 \beta}{c_1^2 + c_2^2} \quad (34)$$

$$\varepsilon_{\pi} (c_1^2 + c_2^2) = c_1^2 \alpha + c_2^2 \alpha + 2c_1 c_2 \beta$$

二邊對  $c_1$  做偏微分並利用(31) 式：

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\pi} c_1 &= c_1 \alpha + c_2 \beta \\ c_1 (\alpha - \varepsilon_{\pi}) + c_2 \beta &= 0 \end{aligned} \quad (35)$$

同樣的我們如果對  $c_2$  做偏微分並利用(31) 式

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\pi}c_2 &= c_2\alpha + c_1\beta \\ c_1\beta + c_2(\alpha - \varepsilon_{\pi}) &= 0 \end{aligned} \quad (36)$$

由 (35)，(36)所構成的 homogeneous 聯立方程組有非零解的條件為

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon_{\pi} & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon_{\pi} \end{vmatrix} = 0 \quad (37)$$

所得的結果為

$$\varepsilon_{\pi}(\text{ethene}) = \alpha \pm \beta \quad (38)$$

由於  $\beta$  為負值，所以  $\alpha + \beta$  能量較低， $\alpha - \beta$  可看成是此系統 LUMO 的能量，此二個能量差  $2\beta$  可看成是乙烯分子的  $\pi \rightarrow \pi^*$  激發能量。在 Hückel Theory 中， $\beta$  通常被當成配合實驗值的一個可調整參數，其值大約為  $-2.4 \text{ eV}$ 。由於乙烯分子中有二個  $\pi$  電子，因此其  $\pi$  系統的能量為  $2\alpha + 2\beta$ 。在軌域的展開係數方面，由於對稱性的關係，我們很容易得到  $c_1 = \pm c_2$ 。

一般而言對於直線型的共軛系統我們要解的方程式可化簡為：

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (39)$$

這是  $\varepsilon$  的  $n_c$  次方程式，其解為各個  $\pi$  軌域的能量。將解出之能量代回 (32) 可以得到  $\pi$  軌域的線性組合係數。 $\alpha$  通常稱為 coulomb integral 而  $\beta$  通常稱為 resonance integral。我們再以 1,3-butadiene 為例，由 (39) 所得的結果為

$$\varepsilon_{\pi}(\text{butadiene}) = \alpha \pm 1.618 \beta, \alpha \pm 0.618 \beta \quad (40)$$

由於 butadiene 分子中有四個  $\pi$  電子，因此其  $\pi$  系統的能量為  $4\alpha + 4.48\beta$ 。與二個乙烯相比低了  $0.48\beta$ ，此降低的能量稱為 delocalization energy。這是由於  $\pi$  電子的活動空間增大所帶來的額外穩定效應。

在處理環狀系統時，由於第一個碳與最後一個碳也有鍵結，所以在 (39) 的行列

式中，左下與右上角的元素必須改為  $\beta$ 。以 benzene 為例，所需要解的方程式為：

$$\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha-\varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-\varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-\varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-\varepsilon & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (41)$$

化簡求解後的結果為：

$$\varepsilon_{\pi}(\text{benzene}) = \alpha \pm 2\beta, \alpha \pm \beta, \alpha \pm \beta \quad (42)$$

中間的二組能階 ( $\alpha \pm \beta$ ) 是 doubly degenerate。由於 benzene 分子中有六個  $\pi$  電子，因此其  $\pi$  系統的能量為  $6\alpha + 8\beta$ ，所以 benzene 的 delocalization energy 為  $2\beta$  (~4.8 eV)，遠較 butadiene 來的大，這也是 benzene 非常穩定的主要原因之一。對於單環的烯類而言，Hückel Theory 預測能量最低的  $\pi$  軌域為 nondegenerate，而接下來得低能量軌域均為 doubly degenerate。因此，要擁有穩定的 delocalization energy， $\pi$  電子的數目必須為  $4m + 2$ ，這就是針對芳香族分子有名的 Hückel's  $4m + 2$  rule，例如 benzene,  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ ,  $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$  等都是滿足這個定律的芳香族分子或離子。

**例題一：**請利用 Huckel Theory 計算 1,3-cyclobutadiene 的  $\pi$  電子能量及 delocalization energy，並與乙烯及 1,3-butadiene 比較。

**例題二：**請證明 (40) 及 (42) 式的結果。

胡維平

國立中正大學

化學暨生物化學系

© Copyright 2017