

2sp 混成軌域的解析

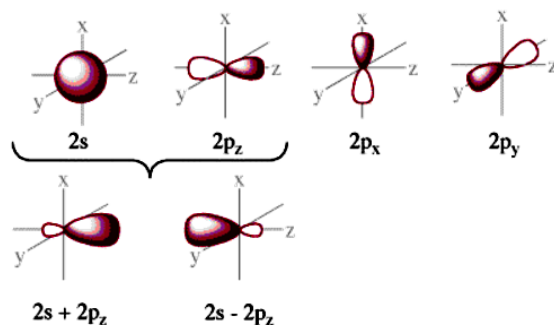
邱智宏

壹、前言

高中化學教授原子軌域及混成(hybridization)軌域時，經常會以示意圖的方式，表達原子軌域的形狀，進而利用各類原子軌域，以相互加成或相減的結果，畫出混成軌域，其間刻意忽略 2s 波函數具有正負值區間的事實。這樣的做法雖然可以免去很多煩雜的說明，避開艱澀的公式推導，但是沒有正負值的波函數做混成處理時，很難說明為何會得到線形、平面三角形及四面體的混成軌域？另外，量子化學處理分子軌域時，常採用理論計算的方式處理，所得的軌域相當複雜，有別於有機化學或普通化學中常見、簡潔的價鍵(valence bond)理論，此二者間有沒有連結的橋樑呢？本文試圖以 2s 與 2p 的混成軌域為例，說明如何由其波函數的相加、相減，得出正確的混成軌域波函數，並利用 excel 軟體繪製出其軌域的等高線圖(contour map)。另以 BeH₂ 為例，說明價鍵理論所談的分子軌域，其實是理論計算所得結果的精簡版。

貳、似氫原子的 2s 及 2p 波函數的等高線圖

在一般普化、高中化學教科書或網路資源中，最常看見由 2s 和 2p 混成後形成的二個 sp 軌域，其示意圖詳如圖一，其中有許多值得疑惑的地方。首先圖一的 2s 軌域由於是立體圖，很難看出其波函數的正負號分佈情形，但可以確定的是：2s 外殼層波函數的正負號，一定不會和 2p_z 軌域右邊橢圓(lobe)的符號相同(圖中兩者的顏色相同)。其次混成後的 sp 軌域圖形，真如圖中所示為大小不同、符號互異的相似形狀嗎？最後混成後的波函數，真的可以表示如： $\varphi_{sp(1)} = \varphi_{2s} + \varphi_{2p_z}$ 、 $\varphi_{sp(2)} = \varphi_{2s} - \varphi_{2p_z}$ ？為了澄清這些觀念，我們試著由基本的似氫原子的波函數開始推導。



圖一、2s 和 2p_z 軌域混成 2 個 sp 軌域的示意圖

由薛丁格方程式(Schrödinger equation)解出的似氫原子(hydrogen like atom)2s、2p_z 波函數分別如下：

$$\varphi_{2s} = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left[\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \right] \quad (\text{式-1})$$

$$\varphi_{2p_z} = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left[r e^{-Zr/2a_0} \cos\theta \right] \quad (\text{式-2})$$

如果我們分別畫出其在 yz 平面的等高線圖，詳如圖三和圖四所示，何謂等高線圖？試著想像圖一的 2p_z 軌域，沿著 x=0 的平面剖切開來以後，將此 yz 平面上波函數數值等於某特定值的點均連接在一起即為一條等高線，改變不同的數值，便能構成不同的等高線，藉著等高線的分佈情形，即能判斷原子軌域中電子的分佈趨勢。

要繪製等高線圖，首先必須將(式-1)、(式-2)的極座標轉換成直角座標，其轉換的方式如圖二所示，(x,y,z)轉成(r,θ,φ)可透過下列公式完成：

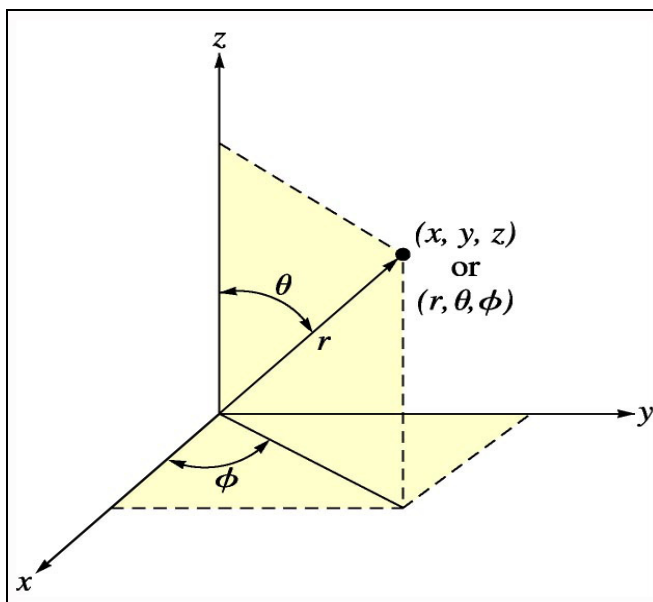
$$x = r \sin\theta \cos\phi$$

$$y = r \sin\theta \sin\phi$$

$$z = r \cos\theta$$

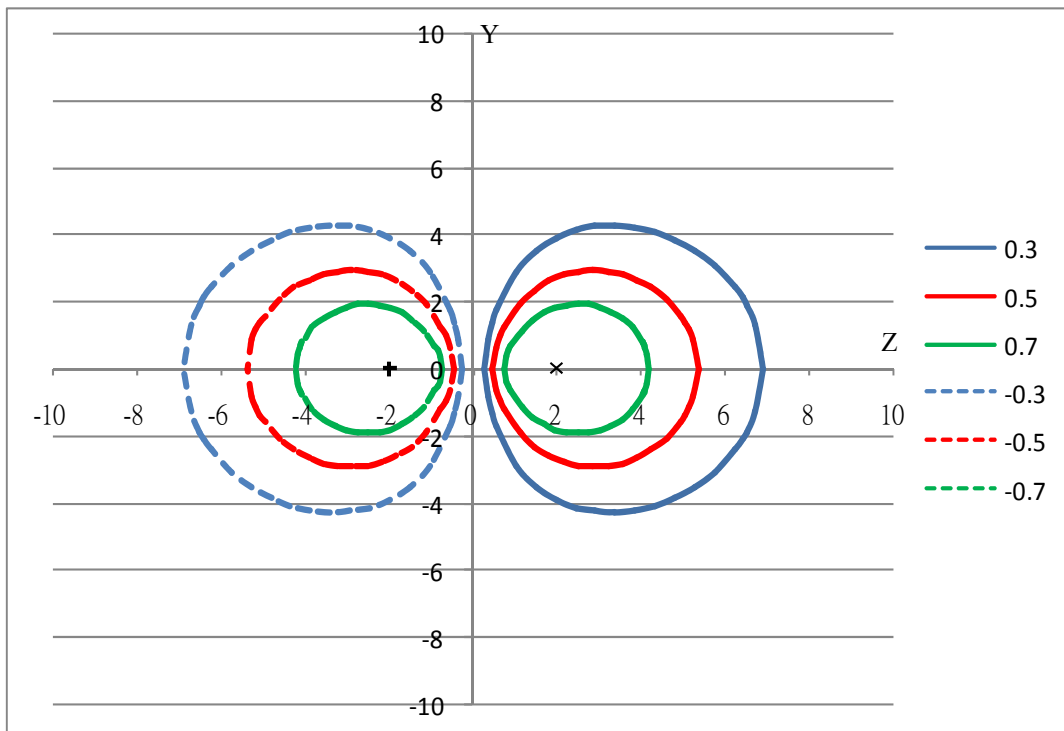
$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$$

其中 φ 角為 r 在 xy 平面上的投影，其繞 z 軸旋轉和 x 軸間的夾角，θ 角為 r 和 z 軸間的夾角。



圖二、直角座標和極座標間的關係圖

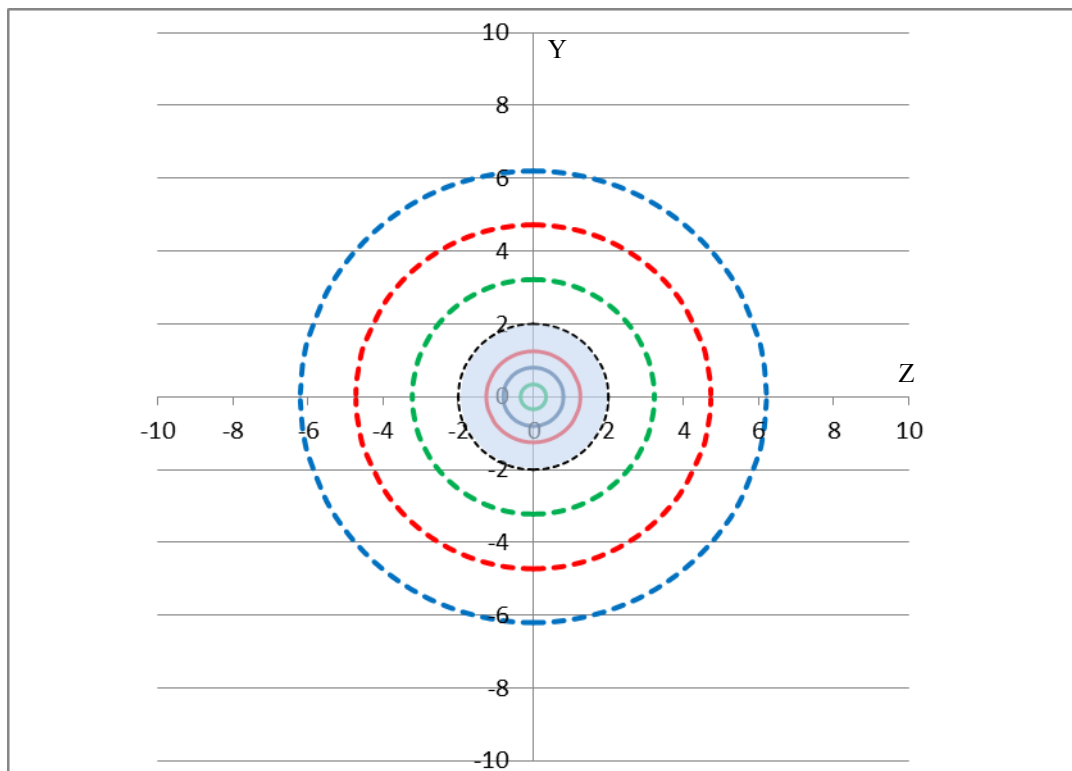
因此(式-2)可轉換成 $\varphi_{2p_z} = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left[ze^{-Z(x^2+y^2+z^2)^{1/2}/2a_0}\right]$ ，其中 a_0 為氫原子的波耳半徑，指數上的大寫 Z 為原子核的正電荷，和代表座標的小寫 z 不同。由於在 yz 平面上畫等高線圖，因此上式中的 x 可以省略。另外，將(式-2)做微分，於其等於 0 處 $\left(\frac{\partial\varphi_{2p_z}}{\partial r} = 0\right)$ 便能求得極大及極小值。圖三中的 \times 號及 $+$ 號，標示為波函數的極大及極小值。實線藍、紅、綠的等高線分別代表其波函數的數值等於極大值的 0.3、0.5 及 0.7 倍，虛線藍、紅、綠的等高線則分別代表其波函數的數值等於極大值的 -0.3、-0.5 及 -0.7 倍。此圖是利用 Excel 軟體依據波函數繪製而成，繪製的方法、邏輯及極大值的求法可查閱參考資料 1。另外，為了簡化繪圖，將(式-2)中括號前的係數項都省略，而波耳半徑 a_0 及核電荷數 Z 均均以等於 1 處理，因為這樣做並不會影響軌域的形狀，接下來各軌域的等高線均以相同的方式繪圖。



圖三、利用 Excel 畫出 φ_{2p_z} 軌域的等高線圖，實線部分波函數為正值，虛線部分為負值，圖中的 \times 號及 $+$ 號，標示為波函數的極大及極小值。藍、紅、綠的等高線分別代表其波函數的數值等於極大值的 0.3、0.5 及 0.7 倍。

圖四為 2s 軌域的波函數利用 Excel 軟體所繪製的等高線圖，由圖中可看出，在 $r = 2a_0$ 的地方出現一個節球面(spherical node，即電子不會出現的位置)，在節面以內的區域其

波函數為正值。由(式-1)的波函數便可了解其原因，式中指數部分恒為正值，在似氫原子時，唯有 $r < 2 a_0$ 時，式中的 $(2-r/a_0) > 0$ ，其波函數大於零。當 $r > 2 a_0$ 時，式中的 $(2-r/a_0) < 0$ ，因此波函數為負值。由上述分析可知，圖四 2s 軌域外層的波函數為負值，和圖三 $2p_z$ 軌域的左邊橢圓同號，而非如圖一中所示，和右邊的橢圓同號。接著我們要探討，2s 和 $2p_z$ 軌域如何組合成 2 個 sp 軌域，其波函數如何表示？



圖四、 φ_{2p_z} 軌域的等高線圖，圖中黑色虛線所框住的淺藍色區域，其波函數為正值，區域以外的紅、藍、綠虛線為其波函數均為負值的等高線。

參、2sp 軌域的波函數及等高線圖

由量子化學可知，當二個波函數同號相加時會有加成的結果，異號時波函數會相互抵消。因此若欲將 2s 和 $2p_z$ 軌域組合成 2 個 sp 軌域如圖一所示，首先考慮圖一下半部左邊的 $2sp(1)$ 軌域，其圖形為右大左小的雙橢圓，若右邊為正值，左邊為負值，則其波函數必須表示如(式-3)所列才合理。

$$\varphi_{2sp(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\varphi_{2s} + \varphi_{2p_z}) \quad (\text{式-3})$$

因為圖四的 2s 軌域外圈為負值，必須乘上負號方能轉為正值，此時再和圖三中的 $2p_z$ 相加，才能形成右大左小，右正左負的軌域形狀，圖一中所列的 $\varphi_{2s} + \varphi_{2p_z}$ 並不合理。式中的 $1/\sqrt{2}$ 是正規化(normalization)的係數，若將 2s、 $2p_z$ 的波函數代入(式-3)中，可得下式：

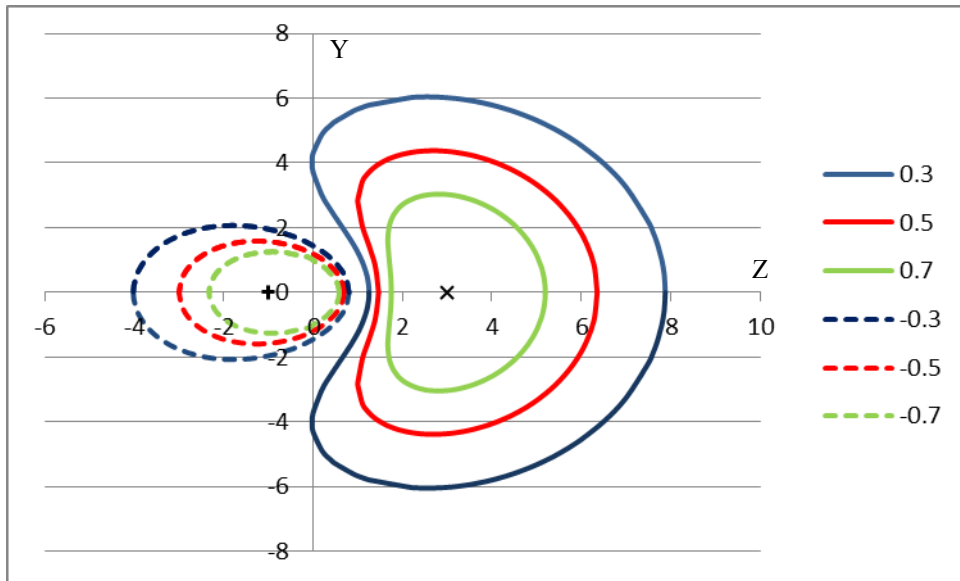
$$\varphi_{2sp(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left[\frac{1}{4(2\pi)^2} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \right] + \left[\frac{1}{4(2\pi)^2} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos\theta \right] \right\}$$

$$\varphi_{2sp(1)} = \frac{1}{8(\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left[- \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) + \left(\frac{Z}{a_0} \right) r \cos\theta \right] e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

若將上式等號右邊中括號前的常數項省略，因為這樣做並不會影響軌域的形狀，另外將極座標轉換成直角座標，由於 $z = r \cos\theta$ 、 $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ ，因此可得(式-4)，式中大寫的 Z 代表核電荷數，小寫的 z 代表座標值，另外，由於在 yz 平面上作圖，上式中的 $x=0$ 。

$$\varphi_{2sp(1)} = \left[- \left(2 - \frac{Z(y^2 + z^2)^{1/2}}{a_0} \right) + \left(\frac{Z}{a_0} \right) z \right] e^{-\frac{Z(y^2 + z^2)^{1/2}}{2a_0}} \quad (\text{式-4})$$

若利用 Excel 軟體依照(式-4)畫出 $2sp(1)$ 軌域在 yz 平面上的等高線圖，詳如圖五所列。圖中的 \times 號及 $+$ 號，為波函數極大值及極小值的位置，而藍、紅、綠的等高線分別代表其波函數的數值等於極大值的 0.3、0.5 及 0.7 倍，其中實線的部份波函數為正值，虛線部份為負值。由圖中可看出右邊的等高線由於 $2s$ 和 $2p$ 加成的關係形狀變大，左邊的由於互相抵消的緣故形狀變小。此圖形的樣式和圖一相互比較，可發現雖大同卻有小異，例如節面並沒有通過原點、右邊等高線的形狀並不是橢圓形。

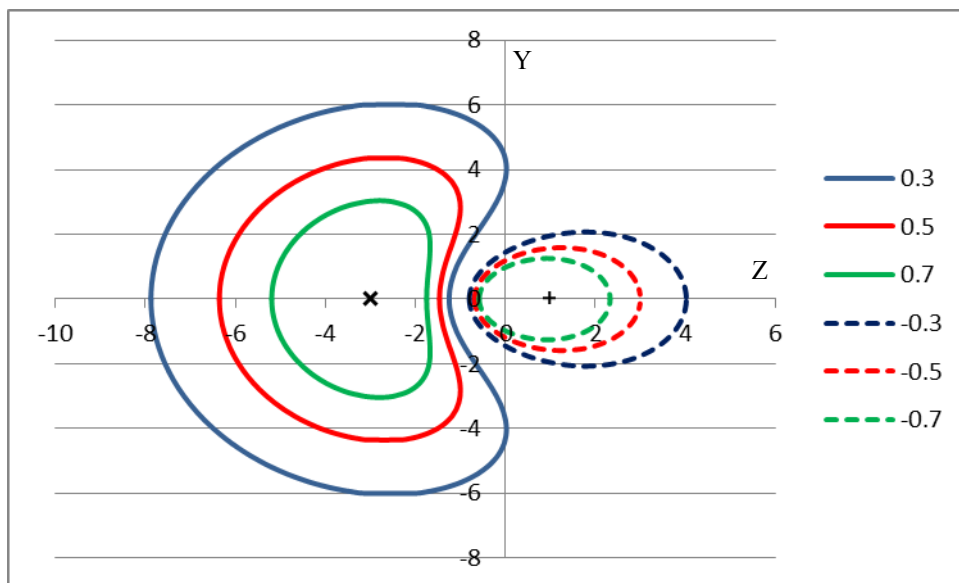


圖五、依(式-4)畫出 $\varphi_{2sp(1)}$ 軌域的等高線圖，實線部分波函數為正，虛線部分為負，圖中的 \times 號及 $+$ 號，標示為波函數的極大值及極小值。藍、紅、綠的等高線分別代表其波函數的數值等於極大值的 0.3、0.5 及 0.7 倍。

當然 2s 和 2p 混成時可形成 2 個軌域，除了上列的 $\varphi_{2sp(1)}$ ，另一個 $\varphi_{2sp(2)}$ 可表示如下：

$$\varphi_{2sp(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\varphi_{2s} - \varphi_{2p(1)}) \quad (\text{式-5})$$

依據上述相同的方法，利用 Excel 軟體繪製 yz 平面上 $\varphi_{2sp(2)}$ 的等高線圖，詳如圖六。由圖中可看出，圖五和圖六中軌域的等高線以 y 軸互為鏡像對稱，二個軌域在 z 軸呈直線分佈，試想若此原子和另外二個氫原子的 1s 軌域，由 z 軸的兩側各形成 1 個鍵結，其必為線形分子，此論述即為價鍵理論的依據，僅將主要參加鍵結的 2 個能階相近的原子軌域做線性組合 (linear combination of atomic orbitals, LCAO) 以構成分子軌域。然而真正由分子軌域的觀點，則必需將所有參與的原子軌域均做線性組合以形成分子軌域，再將所有分子中的電子，從能量低的分子軌域開始往能量高的軌域依序填入，其軌域的形狀、分子的結構會和價鍵理論所得的結果相似嗎？接下來我們以 BeH_2 為例，探討兩者間的異同及關聯。



圖六、依(式-5)畫出 $\varphi_{2sp(2)}$ 軌域的等高線圖，實線部分波函數為正，虛線部分為負，圖中的 x 號及 + 號，標示為波函數的極大值及極小值。藍、紅、綠的等高線分別代表其波函數的數值等於極大值的 0.3、0.5 及 0.7 倍。

肆、 BeH_2 分子軌域的探討

對於 BeH_2 分子，除了有 3 個原子核以外，尚有 6 個電子，因此要解出薛丁格方程式的精確解(analytical solution)，以目前科學的進展仍力有未逮，但藉著電腦的高速運算能力，卻可以求出近似解。若引用最精簡的 LCAO 方式，即只使用 Be 原子的 1s、2s 和 2pz 軌域，2 個氫原子的 1s 軌域做線性組合，採用自我一致場的方法(self-consistent field

(SCF) method)做理論計算，我們引用參考資料 5，可得到一系列的分子軌域，每個分子軌域均由 5 個上述的原子軌域所組成，唯其係數各不相同，我們將 3 個能量最低的分軌域節錄出來，即 $1\sigma_g$ 、 $2\sigma_g$ 及 $3\sigma_u$ 如表一所示。分子軌域中，若原子軌域前的係數愈大者，代表此原子軌域在此分子軌域中的貢獻度愈大，例如：

$$1\sigma_g = 0.997\phi_{Be1s} + 0.016\phi_{Be2s} + 0.000\phi_{Be2pz} - 0.002\phi_{H1s}$$

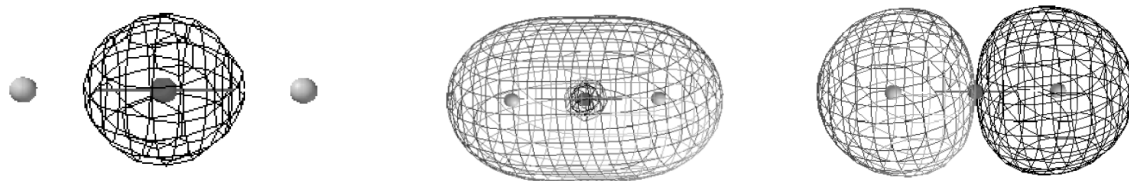
基本上，上列 $1\sigma_g$ 分子軌域中，各原子軌域前的係數均很小，僅 Be 原子的 1s 軌域的係數獨大為 0.997，這代表此分子軌域幾近可當做未鍵結的軌域(nonbonding orbital)，只填入 Be 原子的 2 個內層電子。

表一、利用自我一致場的方法(SCF)做理論計算，計算出 BeH₂ 基態分子能量最低的分軌域

MO	c_{Be1s}	c_{Be2s}	c_{Be2pz}	c_{H1s}	c_{H1s}
$1\sigma_g$	0.99718	0.01597	0.00000	-0.00163	-0.00163
$2\sigma_g$	0.17095	-0.40852	0.00000	0.45033	0.45033
$3\sigma_u$	0.00000	0.00000	0.44253	0.44126	-0.44126

*取材於 R. G. A. R. Maclagan and G. W. Schnuelle, *J. Chem. Phys.*, 55, 5431(1971).

若將 BeH₂ 所含的 6 個電子，分別填入表一的分軌域，除了上述的 $1\sigma_g$ 軌域可以類比於價鍵理論的非鍵結軌域外， $2\sigma_g$ 及 $3\sigma_u$ 軌域似乎很難和價鍵理論的結果作相似的類比，因為兩個氫原子的 1s 軌域，分別和 Be 原子的 2s 和 2p_z 均有鍵結的情形，很難有上述混成軌域的清晰結構。若依表一所繪出的分子軌域，詳如圖七如所示。圖中三個原子核均置於 z 軸上，Be 原子在原點，而兩個氫原子核分別在兩邊，圖中右邊的二個軌域確實為鍵結軌域，因為 Be 原子和 H 原子間並無節面產生，但是何者 $\phi_{2sp(1)}$ ，何者是 $\phi_{2sp(2)}$ 呢？



圖七、BeH₂ 基態分子的三個最低能量的分子軌域圖，最左邊的 $1\sigma_g$ 軌域，電子僅圍繞在 Be 原子四周，可視為非鍵結軌域，而 $2\sigma_g$ 為一橢圓形， $3\sigma_u$ 則為二個橢圓形，此二軌域的 Be 原子和 H 原子間均無節面，確實為鍵結軌域。

由於理論計算的分子軌域既然是由 LCAO 的方式所組合而成，因此其所解出的分子軌域亦可再做線性組合，所得的結果並不會影響整體分子軌域的特性。若將表一中的 $2\sigma_g$ 及

$3\sigma_u$ 軌域相加可得下式：

$$\begin{aligned}\sigma'_2 &= 2\sigma_g + 3\sigma_u \\ \sigma'_2 &= 0.171\varphi_{Be1s} - 0.409\varphi_{Be2s} + 0.450\varphi_{Ha1s} + 0.450\varphi_{Hb1s} + 0.443\varphi_{Be2pz} + 0.441\varphi_{Ha1s} - 0.441\varphi_{Hb1s} \\ \sigma'_2 &= 0.171\varphi_{Be1s} - 0.409\varphi_{Be2s} + 0.443\varphi_{Be2pz} + 0.891\varphi_{Ha1s} + 0.009\varphi_{Hb1s}\end{aligned}$$

將上式貢獻很小的原子軌域省略，即係數很小的項目可整理如下：

$$\sigma'_2 = \left[-0.409\varphi_{Be2s} + 0.443\varphi_{Be2pz} \right] + 0.891\varphi_{Ha1s} \quad (\text{式-6})$$

若將 $2\sigma_g$ 及 $3\sigma_u$ 軌域相減，並將係數小的項目省略，可得下式：

$$\sigma'_3 = \left[-0.409\varphi_{Be2s} - 0.443\varphi_{Be2pz} \right] + 0.891\varphi_{Hb1s} \quad (\text{式-7})$$

若忽略正規化的係數，(式-6)中括號內的表示式幾乎和(式-3)的 $\varphi_{2sp(1)}$ 相同，而(式-6)則可視為 Be 原子的 sp 混成軌域和氫原子 a 的 1s 軌域所產生的鍵結軌域。相同地，(式-7)中括號內的表示式幾乎和(式-5)的 $\varphi_{2sp(2)}$ 相同，而(式-7)則可視為 Be 原子的 sp 混成軌域和氫原子 b 的 1s 軌域所產生的鍵結軌域，由此觀之價鍵理論和量子力學所處理的分子軌域有殊途同歸之處。

伍、結論

本文利用 Excel 軟體依據 2s 和 2p 的波函數，畫出二者軌域的等高線圖，並將二者相加、相減後的混成軌域，也畫出其波函數的等高線圖。由圖中我們發現普化或有機化學的教科書經常將 2s 的波函數圖形，以 1s 軌域來類比並不正確，例如圖一 2s 和 $2p_z$ 軌域混成的示意圖中，2s 軌域若依照量子力學的計算，應該有一個節球面，分成內外二層，且二者波函數的數值正負號相反，即內層為正值，外層為負值，因此，若和 $2p_z$ 形成混成軌域，其正確的混成軌域波函數應表示如(式-3)及(式-5)才合理。但是，若經實際計算，2s 軌域在節面以內電子所佔的比率，僅為整體的 5.3%，因此對於尚未學習物理化學或量化的學生而言，將 2s 類比為 1s 來處理混成軌域的問題，亦不失為一種簡潔、易懂而合理的假設。另外，真正的 sp 軌域並不像圖一所示，應如圖五、圖六的等高線圖，左右兩邊除了大小不同、波函數值的符號相反以外，其節球面並沒有通過原點、形狀也大相逕庭。最後，以 BeH_2 分子為例，說明價鍵理論所談的鍵結軌域，其實就是透過理論計算所得分子軌域的精簡版，因為只要將理論計算所求得的分子軌域再做 LCAO 的處理，並將其中貢獻很小的原子軌域項目省略，其實二者有異曲同工之妙。

參考資料

邱智宏(印刷中)：利用 excel 軟體繪製氫原子的 3d 軌域等高線圖。科學教育月刊
葉名倉、劉如熹、邱智宏、周芳妃、陳建華、陳偉民(2012年)高級中學化學選修上冊。
南一書局。第 70~74 頁。

Ira N. Levine (1988), *Physical Chemistry* (3rded.). p628, McGraw-Hill Companies, Inc.

Robert G. Mortimer(2008), *Physical Chemistry*(3rded.). p867~885, Elsevier Academic Press.

R. G. A. R. Maclagan and G. W. Schnuelle, *J. Chem. Phys.*, 55, 5431(1971).

Martin S. Silberberg (2009), *Chemistry* (5thed.). p413, McGraw-Hill Companies, Inc.

<http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/GenChem2/A6/2.html>

<http://chemistry.stackexchange.com/questions/26445/is-s-p-mixing-referring-to-hybridization-or-is-it-the-mixing-of-one-atoms-s-orbi>