

有關分子和物質之結構的事實和假說

J. F. Ogilvie

中央研究院原子分子科學研究所

袁天民 柏殿宏 翻譯

私立輔仁大學化學系

在中學或大學的化學課程中，無論是否正式地包含分子和物質的形狀和結構，重要的是化學教師須能認知，在所傳授的這門學科上，那些是正確的，那些是虛構的，這也許正是高中以上（post-secondary）階層的化學教育家所考慮的問題，亦是學問的中心要旨。許多在定性上和化學鍵本性及分子物質有關的想法和概念，已行之多年，因而在教科書的內容中，有許多是不易被透澈了解的，甚至有些作者本身也不明白，本文之目的便是要指出在這些概念和想法中，有那些觀點是真實而正確的，能廣泛地被現代化學界所接受，特別是在化學教育方面。

現代化學的階段可溯至西元1807年的Dalton原子假說。第一個有關分子結構的概念維持了半世紀之久，形成分子的古典概念，也就是說分子乃是在三度空間中，將其組成原子做固定的安置，而對特定的相鄰原子畫線連接，以顯示其化學鍵結，如棍棒在球間，西元1910至1920年間，藉由紅外光和X-光晶體繞射，首次較正確地測定了簡單物質的分子和晶體結構，因此，部份有意義的化學結構之測定是在量子力學發展之前。

我們討論量子理論時，必須記住許多這類理論的存在，理論多元化的一個重要結果是某個特殊理論的任何特色，若無法直接地觀察到，則只能視為是經由特殊方法所得到的的人為結果（artefact），並不俱有普遍的真實性。

兩個持續很久的量子力學理論，統稱為前衛量子力學（pioneer quantum mechanics），分別是由Heisenberg, Born和Jordan提出的矩陣力學，以及Schrödinger所提出的波動力學，正如他們的名稱所示，前者是基於矩陣的性質，後者則是包含了微分方程。這些方程式中的微分算子必須有個運算域，也就是波函數 Φ 。在單電子原子或單電子分子的系統中，微分方程滿足以空間坐標為函數 Φ 的代數式（或值），而方程式的解則是所謂原子或分子的軌域，如上所述，因這些軌域並不在矩陣力

學導出相同系統的解中出現，所以這些軌域應看成是特殊數學方法產生的人為數學結果 (mathematical artefacts)，即在利用 Schrödinger 理論計算任何給定系統的能量值時。

量子力學的另一結果是，如果在電子和原子核間，不加以人為的區別，也就是當根據前衛量子力學的理論時，對原子或分子內的所有粒子都同等對待，那將無法得到分子結構，因為微分方程（通常應為 Schrödinger 的步驟）將對所有坐標積分，如此一來，根據嚴格的量子力學，分子在空間或時間上沒有範圍，因此，即使是尋找分子結構的量子力學解釋，都必然是矛盾的。

另一方面，利用量子力學的步驟來“預測”分子結構有不錯的發展，且近來在最好的條件下得到相當正確的結果。但無論如何，當運用這些步驟時，無形中已包含某些實驗的特色，任何人都絕對不應該被惑於認為任何來自“第一定則”而存在的理論都能全然地運用著。Pippard (1988) (Cavendish Professor of Physics in Cambridge University) 在“科學難以克服的無知” (The invincible ignorance of science) 一文中指出即使是僅單一原子的氦也不能純數學地以二個質子，二個中子為起點來預測。

到目前為止我們有兩個理由，說明不應該認為甲烷因其俱 SP^3 混成而有正四面體的結構：(1) 其 S、P 軌域乃經由波動力學方法得到人為的結果；(2) 這種不符合量子力學的分子結構將會是“量子力學”的解釋。如果還需要進一步的解釋儘管這是多餘的；我們都知道，即使在波動力學的方法下，包含了許多計算的步驟，最特別的兩個是所謂共價鍵理論 (valence bond) 和分子軌域理論 (molecular orbital)。 SP^3 的敘述事實上就是利用共價鍵方法所得的人為結果，根據分子軌域的方法，不論我們的計算是以 C 的四個 SP^3 軌域出發，或是三個 SP^2 軌域加上一個單獨的 P 軌域，或是二個 SP 軌域加上二個單獨的 P 軌域，或甚至只是 (未混成) 原子軌域，S 和三 P 軌域，經計算後，我們都可得到相同的結果 (正四面體)，相同的鍵長 (和實驗值比較則相當接近) 和相同的能量。現今博學的量子化學家們普遍了解，混成軌域的概念並不能解釋分子的形狀，(McWeeny, 1979; Murrell, Kettle and Tedder, 1978)，但不幸地，普化、無機、有機之教科書的作者，以及在大學教授此科目的教授們，尚不明白。

另一個常見有關分子結構的謬論是，原子存在於分子之內。如果我們注意觀察對晶體做 X 光繞射實驗所得的電子密度照片，或是對應的稀釋氣體的電子繞射所得的照片，而這二個都是古典實驗，無分子的量子敘述的知識獲得，我們可清楚的見到電子的分佈

是連續的；在任何一原子的邊際，並無明顯的不連續，在離子化合物晶體如 NaCl 中的任一離子亦無，因而分子是僅包含原子核、電子，而沒有原子，當然亦無軌域。

因為分子結構是一個古典的概念，我們也許應該尋求古典的理論來描述它，這類的理論之一是由 Sidgwick, Powell, Nyholm 和 Gillespie 發展而得，即所謂價殼層電子對互斥理論 (VSEPR, Valence-Shell Electron-Pair Repulsion)，不僅是這理論的預測易導致錯誤的結果，就連它的基本前題，大約等價的固定電子（如鍵結電子對和未鍵結電子對）都是未具有充份證據的，經過對這理論的出發點加以定量的估計後，Roeggen (1986) 做了一下列的結論：“VSEPR 模型不再是一有效的體制去討論分子的均衡幾合”，也就是「幾合」結構和形狀。

總之，我們明白了分子結構是一古典的概念，且一給定分子的結構性質可以經由實驗測定，或是根據某些經驗的步驟來計算為什麼一個給定的分子有固定的結構呢？為什麼我們太陽系中有九個行星呢？這些問題是屬於神學的，超過科學的定義範圍。對化學家和學化學的學生而言，更重要而且必須謹記心中的是化學乃是研究化學反應和物質的化學性質，除了大氣外，對大多數的物質而言，單一（孤立）分子的概念是無太大意義的，例如我們想想鹽的晶體，液體的水和水溶液，金屬，天然的木頭，和類似的材料。造成化學中心的不是分子而是材料。分子和物質是不同邏輯型態的範疇，正如分子和數學函數軌域亦然，一種範疇上的錯誤在於以同等地位去對待不同的型態，正如物質中的一項科學，化學是工業的基礎。材料的化學反應和性質，才是適當研究學科，而非分子，因為在我們生活中，重要的是材料。