論化學鍵理論底物理基礎*

蘇考洛夫 (Н. Д. Соколов) 著 龔育之譯

前言

一直到量子力學出現以前，化學鍵底有根據的物理理論是不存在的。但是，化學家們，基於實驗材料底分析和概括，卻頗為接近於對分子構造及其化學性的正確了解了。在俄國古典化學學派底工作裏，我們可以找到波特列洛夫構造理論底基礎，門德列也夫關於原子底性質對分子底化學性的影響的有用的思想，馬爾考夫尼考夫關於化學化合物中原子底互相影響的思想，門淑特金 (Меншуткин) 關於化學反應底動力學的深刻研究，以及許多其他的思想，都不僅決定着我國，同時也決定着外國的理論化學底進一步發展。特別，中介學說本質上就是波特列洛夫和馬爾考夫尼考夫關於分子中原子底互相影響的思想底發展和這些思想在電子概念基礎上底具體化。

隨着量子力學底出現，化學鍵理論就得到了物理的根據，得到了進一步的具體化和發展。

量子力學極力地協助了一切理論化學底進步，使之有可能去規定物質構造學說底一連串的基本原則。只有在量子力學底基礎上，才可能給門德列也夫底元素週期表以完整的物理根據。量子力學在極大的程度上促使着規定原子底和分子底化學性與其物理性，特別是光學性之間的關係，而這對原子價理論底發展是一個有力的刺激。量子力學發現了電子底和原子底“零度能”，據發現，電子和原子甚至在絕對零度時也不停止運動，這在一切原子過程中都起着重要的作用。只有在量子力學底基礎上才可能理論地計算化學平衡和化學反應底絕對速度。

最後，量子力學解決了幾個最基本的化學問題中的一個——化學鍵性質的問題。在這一方面，量子力學所得到的基本的結果，可以歸之於下列

幾點：

1. 說明了約束着分子構成的力底性質。規定了，對於化學相互作用，只有電力起着突出的作用。這樣就說明了古典的構造化學中的“價線”底物理意義。氫分子的例子指明，理論上，用量子力學，能夠計算任何一個分子。

2. 得到了化學鍵底最重要的性質之一——它的趨向“飽和”的性能——底解釋。說明了帶飽滿的最外電子層的原子之間底排斥性，也說明了雙分子反應底活化能底性質。

3. 作出了價底方向底定性的解釋，這對於立體化學具有重要意義。

4. 量子力學幫助說明了對有機化學底加和公式的偏差底物理性質，說明了化合物中原子間相互影響底規律。給予中介概念和鍵底離位概念以根據，這些概念本來是根據實驗材料底分析得到的。

5. 指出了芳香族化合物和若干其他化合物底色彩底由來。

6. 說明了作用於帶飽滿的電子層的原子之間和非極性分子之間的溫德華力（光散的相互作用）。

這樣，量子力學對於理論化學底發展，實際上升起了重大的影響。

但是，在估計量子力學對於化學的價值時，必須在化學鍵學說中量子力學所帶來的真實的物理結果，與常常給予那些結果的有條件的、簡明的解說之間，劃清明確的界線。這種解說底最流行的方法便是所謂“電子共振概念”。這種描述分子底化學性的方法很快地發展了，主要是由美國鮑林學派發展的，也很快地以化學鍵底總理論自任了。

* 這是一篇參加討論的文章。

看起來,量子力學結果底簡明的解說,首先,應該是揭明數學公式底真實的物理意義,同時幫助化學鍵底物理理論,特別是中介理論,進一步地深入,使它更具體和清楚。但是,在實際上剛好相反。鮑林底“共振論”不僅沒有幫助化學鍵底物理性質底進一步的說明,並且反而把從量子力學得來的真實的結果矇蔽起來。基於對近似的數學公式和計算方法的直接的、形式的解說,鮑林在他的“共振論”裏,就用虛構的、沒有直接物理意義的概念,代替了規定分子底化學性的真正的物理因素。

鮑林所倡導的分子處理方法,是以關於“共振的構造”的概念為基礎的,這些構造底疊加(“共振”),似乎就決定着真正分子底性質。但是實際上,這些“共振的構造”是近似數學函數的有條件的表現,而這些函數是用來計算分子,並且在極大的程度上是可以任意選擇的。客觀上,這些構造在分子裏並不存在,他們也不與任何真正的分子狀態相適應。化學中“量子力學的共振”思想完全只是計算分子的近似方法之一底形式的解說底結果,客觀上,在分子裏面,當然,是沒有“共振”的*。因此任何分子性質底“解釋”,只要是基於引證“共振”或“共振的構造”,本質上都不能算是解釋。

因此,鮑林底“共振”概念,對於化學來說,只有把它當作標記的方法時,才有意義。這個方法底出現,比起古典的原子價理論來,是進了一步,因為它可能更完整地照顧到分子中原子底相互影響。本質上,這個方法是一個新的方法,用以定性地計算中介和其他類似的效應,反映在由於各種取代基及其他因素的影響而產生的分子底電子層底各種種類的移動和變形中的效應。

聯系到上述的說明,自然地,就會要求慎重地研究化學鍵理論底物理基礎,作出對量子力學在這一領域裏的結果底並非形式的,而是真實地物理的解說,並且批判地分析鮑林“共振論”底本質。

基於量子力學底已知的結果,在第一章裏,我們研究一下化學鍵理論底物理基礎。我們要從大家熟知的原理和最簡單的問題說起,以便在一開頭就強調出那些決定着原子底化學相互作用底特性的物理因素,和那些可惜在量子化學底一般文獻中常常被沒有直接意義的虛構的概念,如“交換能”“共振”等等所矇蔽的物理因素。自然,論文篇幅限制我們只能研究幾個最簡單的分子,但是把

用於這裏的處理方法推廣到其他分子,並沒有特別的困難。

在第二章裏,將要簡單地研究量子力學的分子計算方法底一般基礎,並且作出對“共振論”**的簡單的批判的分析。

第一章 化學鍵理論底物理基礎

一 最小能量原理和保里原理

大家知道,多電子體系服從着兩個一般的義務的要求,這兩個要求全部地決定着電子密度底最終的分配。兩個要求之第一個,對單電子體系也一樣,就是,對於每一個給定的原子核底分佈,電子密度底分配必需使體系底能量為極小值。體系底能量底絕對的極小值會在基本狀態下達到。當電子底平均速度遠大於原子核底平均速度時,電子層常常就“上而”採取對於每一個原子核底相互分佈的“平衡的”(即對於給定的狀態的,能量地最估便宜的)分配。

由於帶負電的電子與帶正電的原子核的相互作用,電子密度底平衡的分佈,自然,不會是均勻的。相反的,在空間的一定部位中,電子雲會密集,因為這使得體系底能量減低。

在量子力學中,對於體系底每一個給定的狀態的能量底實際值(“本徵值”)決定於史遼丁格爾波動方程式。同時,這個方程式又決定着波動函數 ψ “本徵函數”,這函數與一切電子底空間坐標和“自轉”坐標相關***,並且與體系底給定狀態底能量底“本徵值”相適應。這個屬於一切電子底坐標底任何特殊值的函數底模數底平方,乘以微體積,即:

$$|\psi(x_1, y_1, z_1, s_1; x_2, y_2, z_2, s_2; \dots)|^2 dv_1 \cdot dv_2 \dots$$

的數量等於電子中底一個具有自轉 s_1 ,在點 (x_1, y_1, z_1) 附近的微體積 dv_1 中,電子中的另一個具

* 要保留一下,“共振”這個術語底公認的和單一的定義是沒有的。在這篇文章裏,我們把這些術語用於鮑林·威蘭德所了解的“構造底共振”。有機化學家常常用“共振”,“共振的狀態”等術語表示中介現象。在這些場合,我們則只用中介這一術語。

**在這篇論文裏,我們不涉及切林斯夫[文獻17]給予“共振論”的批判;他底批判是基於反駁確鑿的科學事實的企圖的。

*** 自轉坐標只能採取兩個值,這兩個值與在外部的磁場之中的電子自轉底兩個相反的方向相適應。

有自轉 s_z ，在點 (x_2, y_2, z_2) 附近的微體積 dv ，中，等等底幾率。

與最小能量要求一道，多電子體系還要服從第二個要求，這個要求叫做保里原理。這個原理底最普遍的形式是這樣的：每一個多電子體系，由於諸電子底完全的同樣性，都具有一定的對稱性，這種對稱性即是：空間中任何特殊的電子分佈底幾率，等於任何其他，全體或者部份的電子調換其地位與自轉的，分佈底幾率。

這種對稱性表示着，波動函數模數底平方，在任何兩個電子調換其地位與自轉的情況下，仍可保持不變。如果把電子中的一個底一切坐標（包括自轉坐標在內）的總集，爲了簡單起見，標爲“1”，另一個標爲“2”，那麼這種對稱性便可以寫爲 $[\psi(1,2)]^2 = [\psi(2,1)]^2$ 。因而，或者， $\psi(1,2) = \psi(2,1)$ ，或者， $\psi(1,2) = -\psi(2,1)$ 。在變換一切坐標的關係上，第一個函數稱爲對稱函數，第二個，稱爲反對稱函數。實際上電子服從兩個條件中的那一個的問題，只能根據實驗結果來解決。最近得出這樣的結論，電子體系底波動函數義務地是反對稱的，那就是說，在調換任何兩個電子底坐標的情況下，它必須反一反符號。

$$\psi(1,2) = -\psi(2,1)$$

這裏本質上就是保里原理的一般形式**。

從這裏不可避免地得出，兩個帶着平行的自轉的電子，存在於一個微體積裏的幾率，（即兩個電子底四個坐標都完全一致的幾率），等於零。這個在化學鍵理論中具有基本意義的結論底正確性，是不難信服的。如果兩個電子底坐標1和2完全一致，那麼，事實上，當他們互相調換時，函數 ψ 一方面應該保持不變，另一方面又必須反號。顯然，這只有在函數本身恒等於零的情況下***。才有可能。

從而，帶着平行的自轉的電子，永遠好像互相在“規避”。同時，對於帶着反平行自轉的電子，則並沒有這個限制****；兩個這樣的電子存在於一個微體積裏的幾率不等於零。由於這種電子密度底分配，於是，既定的多電子體系底能量，就會隨着自己沒有“對兒”的電子底數目而變。在帶偶數電子的分子裏，最穩定的狀態，常常是與一切電子都互相“成對”，即自轉底總和等於零的情況相適應的。

這樣，根據上列的兩個需要，存在於一定量子

狀態的多電子體系底電子雲，對於每一個既定的原子核底分佈，必需採取這樣的形狀：體系底能量，對於給定的狀態，爲最小值，同時，又不違背波動函數底反對稱原理（保里原理）。

要注意，由於在任何原子分佈得很近的體系裏一切電子底同樣性，所有的電子都完全“公共化”了，即，任何電子存在於體系所佔有的體積底給定部份的幾率，都是相同的。這種公共化只有在原子足夠接近的情況下，即在原子底電子層底掩蓋不會由於原子核間的距離大而事先成爲不可能的情況下，才能實現。既然諸原子間的距離大於有效原子半徑時諸原子底電子密度迅速地下降，那麼，十分顯然，如果原子間的距離大大地超過原子半徑之和，這種掩蓋便逐漸消失了。

二 兩個原子底相互作用

現在轉到原子底相互作用的問題來。我們底處理方法將基於量子力學在這方面運用的已知的結果。爲簡單起見，我們從兩個原子的氫開始。

當原子核間的距離大大地超過原子半徑之和，而電子層底掩蓋可以略而不計的時候，原子之間，不管電子自轉底方向如何，就會產生溫德華引力。當原子接近，其電子層底掩蓋須得注意的時候，就必需考慮到電子自轉底方向了。電子密度底最終的分配會因電子帶反平行的還是帶平行的自轉而不同。

在反平行的自轉方向的情況下，保里原理不給電子以在平行方向的情況下所給的嚴格的限制。當原子接近的時候，電子雲就會“自由地”變形，以使體系底能量成爲最小。顯然，能量底減小將使電子雲聚積在原子核之間的空間部位，因爲這樣，每一個原子核都會被吸引到這個荷負電的

* 我們爲了簡單起見只限於波動函數有效力的情況下。一般的研究參看〔文獻1〕。

** 從保里原理底這個一般形式，產生了一個特殊的形式，根據它，兩個電子不能存在於同一個狀態之中。（參看〔文獻1〕），注意，這個保里原理底特殊的形式只有在電子底相互作用可以略而不計的情況下才是精確的。

*** 例如，函數 $\sin(x_1 - x_2)$ 對於坐標 x_1 和 x_2 的調換是反對稱的，因爲 $\sin(x_1 - x_2) = -\sin(x_2 - x_1)$ 。如果 $x_1 = x_2$ ，那麼，顯然， $\sin(x_1 - x_2) = 0$ 。

**** 我們不顧及這種情況，即電子不論其自轉底方向如何，由於電的相斥，在相當的程度上，是總要互相“規避”的。這個效應底影響比較地小。

“層”，於是，原子就互相吸引。不錯，在原子核非常非常接近的情況下，這個電子“層”便不能保證進一步的引力；從某一距離起，原子核之間的電的排斥便開始佔優勢，而體系底平均位能也開始增大了。但是，原子底平衡，早在這個距離到達之前，便達到了，因為隨着距離的拉近，電子底平均動能就開始激烈地增長。因此，在一定的原子核間的距離上，總能量會達到它最小的值，這是適應於穩定的分子的。（參看圖一）。

上述的電子底平均動能底增長底原因，只有用量子力學底數學方法才能嚴格地說明。但是爲了簡明起見，也可以借助於波爾式的氫原子模型，當然，相似之處是有條件的，而且只是定性的。根據這個模型，爲了使氫原子中的電子能夠存在於穩定的狀態，電子對原子核的庫倫氏引力必須爲離心力所平衡，並且電子“軌道”底半徑應該有完全一定的值，因而電子將具有完全一定的速度。如果我們想像用一種方法把兩個氫原子聯合爲一個帶兩個電子的原子，那麼，顯然，這個“聯合”的原子中的動能將比各個的原子中的動能大得多，因為現在在每一個電子上，都有更大的正電作用着，“軌道”底半徑縮小了，爲了達到穩定，電子底速度必須增長。在中間的位置，當原子到了很近的距離，作用於每一個電子的有效的正電會大於單個的原子所作用的，因而電子底動能必須採取某種中間值，即是說，會比在單個的原子裏時爲大。

從這些定性的解釋中已經可以看到，當原子接近時，電子底平均動能和體系底決定於電荷底相互作用的平均位能，不能完全互不相涉地任意變更。而實際上，嚴格的數學研究〔文獻2〕指明了，在任何帶電的體系中（例如在分子中），在平衡位置上，電子底平均動能等於體系底平均位能底一半而符號相反。^{*}從而，分子組成時，平均位能底減低常常大於作爲補償的電子底平均動能底增長，因而總能量，等於動能與位能之和的，便減低了。像前面所說的那樣，從上述的平均動能與平均位能間的關係裏得出，在平衡位置上，分子中的電子底總能量等於平均位能底一半。因此，在定性地研究鍵問題的時候，常常可以只注意到位能。

相聯的氫原子間的空間裏的電子密度底增加，可以理論地估計出來，因為氫分子可以十分精確地計算出來。顯然，假如原子底電子層底變形

不存在，那麼，氫原子之間（距離爲 $0.73\text{\AA}$ ， H_2 分子底平衡距離）的中央底電子密度將等於 1.04 電子/ $\text{\AA}^3$ ，而實際上，由於變形和原子之間“電子橋”底生成，這一點上的電子密度達到 1.68 電子/ $\text{\AA}^3$ ，即是，增加到一倍半以上。^{**}

上述的電子層的變形並不能就當作在均勻電場下，原子底類似的古典的極化，在極化時，原子底電子層底獨立性還保持着。正如上面提到了，電子底分配，在原子底相互影響之下，根本地改變了。電子中的任何一個，都有存在於分子所佔領的體積底每一給定部份的同樣的幾率。此外，很重要的，引起變形的電場是極爲不均勻的。

現在來研究第二種情形。當兩個原子底電子自轉是平行的時候，電子由於保里原理，互相“規避”着。假如沒有這個效應，那麼當原子接近的時候，兩個電子在一個微體積中的幾率，將以在原子核之間的空間的那些點爲最大。從而，保里原理對於電子分配的影響，剛好在這一空間將特別重要。這裏最終的電子密度，一定會比反平行自轉情況時要小得多。^{***}因此，雖然原子核間的空間裡的電子密度由於能量趨向最小的努力，儘可能努力要大一些，但是，因為這個變形而達到的平均位能底降低是如此之小，以致於它沒有可能抵償平均動能底增長，於是，原子就相斥了。

從而，當帶平行自轉氫原子接近時，穩定的分子不可能形成。不錯，在大的原子間距離的情況下，此時相斥力十分之小，由於光散的引力，諸原子底能量具有某種不大的最小值，這在足够的低溫下，能夠維持一個微弱的鍵。

由保里原理所帶來的電子分配中的變化，不

* 在平衡位置上， $\bar{T} = -\frac{1}{2}\bar{V}$ ，此處 $\bar{T}$ 爲電子底平均動能，而 $\bar{V}$ 爲平均的電的位能。因而總能量 $E = \bar{T} + \bar{V}$ ，所以 $E = \frac{1}{2}\bar{V}$ 。對於雙原子分子，在任何一個原子間距離 r 上，有下列方程式 $\bar{T} = -E - r(dE/dr)$ ， $\bar{V} = 2E + r(dE/dr)$ ，如果 $E(r)$ 已知，那可能找出函數 $\bar{T}(r)$ 和 $\bar{V}(r)$ 。這些公式底結論中，略過了原子核底零度能，而且認爲原子核運動得無限地慢〔文獻2，4〕

** 這個值是用 H_2 底波動函數算出來的，由洛森 (Rosen) 得出。

*** 還沒有帶平行電子自轉的兩個氫原子底電子密度底精確的計算。大家知道，根據海特勒—倫敦 (Heitler-London) 法底第一級近似，原子核間空間裏的電子密度，比各個的未變形的諸原子底相應的電子密度之和要小。

依賴于電子與原子核的聯系底能量,同時,這個聯系底能量愈小,那麼在外部電場下(在鄰近的原子底電場下),原子底電子雲底變形就愈大。因此,顯然,兩個任何的一價的帶平行電子自轉的原子接近時的總能量底增長,將因電子層與其原子核聯系愈微弱而愈和緩。例如,原子底離子化電位,其激發能,極化性等都能够作為測量這種聯系的尺度。下面我們將看到,在某些情形下,這種情況起着重要的作用。*

雖然,穩定分子底形成,從根本上說,是由于原子核和電子底庫倫氏引力,但是,原子相互作用底能量與原子核間距離之關係,完全不同于從庫倫定理得出來的關係。如果注意到,每一個原子核,本質上,不是作用于帶負電的一點,而是作用于電子雲,同時注意到這個電子雲密度底分配,隨原子核間距離底變動而激烈地變動,那麼這一點是不足為奇的。此外,電子底平均動能,也隨着原子核間距離而變化,表現為複雜的函數。

圖一

圖一表示了電子底平均動能($\bar{T}$),組成分子的氫原子底平均位能($\bar{V}$)和總能量(E)底曲線。這些曲線是基于 H_2 分子底光譜的實驗材料而構成的。[文獻5]

圖二表示氫原子間相互作用底總能量與原子核間距離之關係,兩種情況:曲線I,相斥(兩個原子帶平行的電子自轉),能量近似地指數地下降;曲線II—相引(自轉是反平行的),只有在大距離的情況下,能量才可能近似于指數函數。***

現在再看看,怎樣才可以簡明地設想“化學力”底最重要的特性之一,即其飽和性,底來源。需

要說明,例如,為什麼兩個 H_2 分子不能化合而組合成一個穩定的 H_4 分子。為此,我們先從兩個氫原

能量(電子伏特)

圖二

* 兩個類氫的原子之間的排斥能量與其離子化電位的共生性(原文為 *Симбатность*, 遍查不着,今據 *Сим-* 之字源譯之一譯者)可以從特勒—倫敦底近似計算法中得出來,這個計算法對於 II 原子間距離大的情況下相互作用底能量,能給出正確的結果。事實上,根據這一方法,第一次擾動能在相引的情況下,等于

$$\epsilon' = \frac{C+A}{1+S^2} (\epsilon' < 0)$$

而在相斥的情況下,等于

$$\epsilon'' = \frac{C-A}{1-S^2} (\epsilon'' > 0)$$

此處, C 表示“庫倫氏”積分; A—“交換”積分; S—非正交性積分。積分 A 常常起着基本的作用。從這些方程式中消去它,得

$$\epsilon'' = \frac{2C + (1+S^2)(-\epsilon')}{1-S^2}$$

因為鍵底能量 $-\epsilon'$ 常常共生于離子化電位,而 C 與 S 變化得相對地小(在原子核間距離大時,這些數量一般地可以略而不計),那麼,從這個方程式中就得出上述的命題。排斥能量與電子與其“自己的”結構的聯系底堅固性之間的類似的共生性,在兩對電子相互作用的情況下,也同樣地可以想見。

** 在原子間距離大的情況下,位能和動能底曲線形狀的初看下的奇怪,其解釋參看 [文獻4]。圖1位能 $\bar{V}$ 底曲線底虛線部份是用摩爾茲 (Morse) 函數歸納得到的。

*** 在原子距離很大,只有光散的引力時,原子互作用底能量與距離底六次方成反比。

子看起。我們考察底過程和上述的對兩個氫原子底體系，當其電子自轉方向平行時的考察過程相類似。

在基本狀態下，每一個氫原子有兩個帶反平行自轉的電子。當原子接近時，所有的電子都公共化了，並且，四個電子底體系底總波動函數，對於每兩個電子底調換，是永遠非對稱的。假如沒有這個限制，那麼，帶平行自轉的電子相遇底幾率，在原子核間空間裏的諸點上是最大的。從而，保里原理對電子分配的影響，正好在這處空間將特別的大。因為，實際上，帶同一自轉方向的電子互相規避，於是，原子核間空間裏的電子密度，雖然也儘可能大些，以保證儘可能小的能量底值，但是不可能增加到如此之大，以致產生平均位能底巨大的降低，足以補償電子平均動能底增加。結果，兩個氫原子會互相排斥，自然，在原子核間距離很大時，在 He 原子間可能組成一個微弱的鍵，基本上決定於光散的相互作用。

圖 三

兩個氫原子體系，在很小的原子核間距離的情況下，原子底平均動能 $\bar{T}(r)$ 和體系底平均位能 $\bar{V}(r)$ 之關係，如圖三所示，圖上也有總能量 $E(r)$ 底曲線，這個曲線是從氫氣射線對於氫氣的散射作用的實驗得來的。^{*}從圖上可以看出，當 $r > 0.75 \text{ Å}$ 時，平均位能為負值，並降低到 -2 電子伏特以下；但是，這個降低，自然，是不够補償電子平均動能底增長的。

在同一圖上，虛線曲線表示，假如靜電位能只決定於未變形的原子底電子層底互相的穿透，那

麼，它將如何隨距離而變化。^{**}我們看到，在原子核間距離的某一節內，($r > 0.9 \text{ Å}$)，真正的平均位能 $\bar{V}$ ，表示了顯著地低於虛線曲線。在這個基礎上，自然，就作出了假定，假定不顧保里底限制，在原子間距離底某一節內，原子核間空間裏的電子最終的密度，比之各個未變形的原子底電子密度之相應的總和，要大一些。大概，這個假定也能應用於其他的，帶飽滿電子層的原子底相互作用的情況。

為了使兩個氫原子之間能夠組成一個穩定的鍵，其電子層應該得到在原子核間空間自由變形的可能。這只有在這樣的條件下，即假設屬於同一個原子中的電子底自轉方向都互相平行，而不屬於同原子的電子則反平行自轉，才可能實現。但是，在氫原子中，這種條件底存在是困難的，因為，第一級激發狀態底能量十分的大。^{***}

兩個氫分子相斥的方式與兩個氫原子相斥的方式相似。區別只在於，由於兩個分子碰撞底結果，氫可以產生這種式樣的交換反應：

(D—重氫)，在這個過程中，進行了電子密度底重新分配。此時，對於每一個給定的原子核分佈，電子密度就會有這樣的分配，以適應於體系底最小能量。上述的相斥，決定着為進行上述反應所必需的活化能底存在。

與氫原子底相互作用相類似，不難了解到非價電子在分子形成中的作用。原子底非價電子，其中包括內層的電子，成對地具有反平行自轉。當原子接近時，帶平行自轉的電子即開始互相規避，最後，乃提高了能量。但是，價電子所形成的“電子橋”如此地降低了體系底總能量，以致分子仍然是穩定的。

要經常記住這些術語，如“價電子”，“內部電子”等等的某種條件。例如，當說到“價”電子，這時是指原子底外電子層底未成對的電子。但是，自然，並不是考慮到什麼某一定的“價”電子底作用。因為諸電子底同樣性，它們全體不斷地互換着

^{*} 如果 $E(r)$ 已知，如何得 $\bar{V}(r)$ 和 $\bar{T}(r)$ 底曲線的方法見第 130 頁註。

^{**} 虛線曲線是用 He 原子底類氫的波動函數計算的。

^{***} 雖然，這種激發的分子 He_2 也存在，但它不穩定。

狀態，原子底任何一個電子都可能成爲“價”電子。爲了形成化學鍵，只有這樣的狀況是重要的，即，在具有一定原子價的原子裏，有着一部份的電子雲，當與其他的也有着一個或幾個“價”電子的原子接近時，經常會特別激烈地變形，而組成“電子橋”。

跟已研究了的例子相類似，不難了解到任何原子底化學的相互作用底方式。從前面看到，一般的，應該當作這種相互作用底物理處理底基礎的論點，歸結於：

1. 原子間作用的力，首先，規定於電子與原子核間庫倫氏相互作用的位能（平均於電子在空間的各種位置底變化）其次，規定於電子底平均動能底變化。

2. 一切電子都是同樣的，並服從保里原理。

3. 在體系底電子底每一個量子狀態中，對於每一個給定的原子核底分佈，電子層都採取這樣的形狀，它不與保里原理矛盾，並適應於對於給定狀態的最小能量。

4. 這樣的相互的原子核底分佈，（在這種分佈下，體系底總能量爲最小值），適應於體系底穩定狀態。*

自然，分子底各種特性都與許多的因素有關。但是，在某些情況下，可以選出一個或兩個物理參變數，它們完全地決定着一列同一類型的分子底特性中的某一種，例如鍵底能量。作爲這種規律底例證，我們來研究一系列雙原子分子氫化

物之點，因爲在兩種情況下都是把中性的體系分解爲兩個不同符號的電荷。可以近似地認爲，所研究的諸 HX 分子底離解能量底互相的差別， e_i 規定於在自己附近產生各種 X^+ 正離子的有效電場底電壓底差別。可是，這同一個電場又決定着 X 原子底離子化電位。因此，可以想見，上述的離解能量與 X 原子底離子化電位成比例。

從圖四可以看出，對於雙原子分子氫化物（包括 H_2 在內），所期望的比例性充分地滿足了。對於其他的雙原子分子底類似的規律已早被注意到了〔文獻10〕，但是對於氫化物，這種規律表現得完善得多〔文獻11〕。

三 多原子分子

多原子分子底處理，一般的情況下，比起雙原子分子來，是一個複雜得多的題目。但是，基於上述的一般的原理，也不難作出多原子分子底一些基本特性底定性的解釋。

飽和的碳氫化物分子有着最簡單的電子層。對於這些分子，常常說，在這些分子裏，“電子對”已經按各個鍵“定位化”了。當然，必需時刻記住，這個說法是不精確的。實際上，由於電子底同樣性，他們全體都有存在於分子所佔據的每一個給定微體積的同樣的幾率，即，全體電子都公共化了。但是，這時，全體電子底最終的密度分配表現爲這樣，在聯以古典構造式底“價線”的原子之間，組成了“電子橋”。同時，在不聯以“線”的其他的原子之間，則沒有電子橋，這樣的原子不但不互相吸引，反而互相排斥。這樣，在自然界中並不存在帶着“定位了的電子”的分子，但是對於飽和的碳氫化物分子，却可以說，他們具有“定位了的價”或“定位了的鍵”。古典的構造式基本上正確地反映了這些分子底電子層底實際構造。每一條“價線”，都有一堆電子雲與之相適應，這一堆電子雲底電荷等於兩個電子底電荷（這電荷，自然，爲原子結構底相等的電荷所平衡）。

ε (電子伏特)

圖四

物底離解爲離子的能量。

這一類的離解與 X 原子底離子化有某種相

* 要記着絕對零度。這時分子底總能量由電子層底能最原子核相互作用底能最和所謂原子底零度能所組成。對於雙原子分子，零度能等於 $h\nu/2$ ， h — 勃蘭克常數， ν — 分子振動底基本頻率。

** 圖四的 ϵ 是 HX 鍵底能量，它比離解能量大一個零度能 $h\nu/2$ 。以小圓圈記的元素 (S, Se, Si)，其 H X 鍵底能量決定於分子 XH_n 底形成熱量。

當任何一種原子，與某種其他原子接近的時候，其電子密度分配乃這樣變化，以使體系底能量成為最小。如果給定原子底價大於一，那麼在組成分子時，中央原子底價電子雲經常有它自己獨特的相互分佈。例如，對於碳原子，是以電子橋底方向朝着正四面體底頂點為其特色的。在這種情況下，人們就說，原子具有方向的原子價。外部的電子層底可能的諸形狀常常可以依據其對稱性事先預見，但是，一般的情況下，事先不可能預見這些形狀中的那一個會在實際中實現。

許多有機分子具有極為顯著的各個價鍵底許多化學性和物理性底加和性。例如，任何 $C_n H_{2n+2}$ ($n > 3$) 分子底能量，可以算作 C—C 鍵和 C—H 鍵底能量底總和。但是，在許多情形下，卻又發生了對加和公式的偏差。我們把丁二烯作為一個例子來研究吧！*

設想，我們把丁二烯分子看作由兩個乙烷基得來：

(箭頭表示兩個電子帶反平行自轉)。為了對比起見，我們同時研究兩個組成丁烷的乙烷基：

為簡單起見，認為，當組成分子時，價角保持不變。在兩種情況下，當基接近時，所有的電子都會公共化，而兩基底電子雲都會互相變形，以使體系底能量成為最小。基本上，這種變形只要涉及帶箭頭的電子層。他們組成 2—3 原子之間的所謂“ σ 鍵”。** 其他的連結於碳原子 2 和 3 的電子雲，會互相排斥，因為當兩個電子對接近時，體系底能量常常會升高（參看第 132 頁）。這種排斥在情況 (α) 下會發生，在情況 (β) 下也會發生，只是程度不同。(α) 基與 (β) 基之不同在於，第一種情況底在每一個基具有一個 π 鍵，以代替每一個乙烷基底兩個相應的 C—H 鍵。

大家知道， π 鍵底性質大大地不同於 σ 鍵底

性質。一切已知的實驗結果都說明， π 鍵底電子雲，比起 C—C 和 C—H 的 σ 鍵底電子雲來，與分子聯系得弱得多，因此，也有着大得多的變形性。例如，單鍵 C—C 底能量差不多是 60 千卡，而雙鍵則差不多是 100 千卡；從而， π 鍵那一部份差不多是 40 千卡，即，比起 σ 鍵 C—C 或 C—H (~ 100 千卡) 的部份來，小得多。飽和的碳氫化物底離子化電位差不多是 12.7 eV，而乙稀——約 10.4 eV。折射可以看作電子雲變形能力底直接的尺度。飽和的碳氫化物中的單鍵 C—C 底折射是 1.25 cm^3 而雙鍵 C=C，則等於 4.16 cm^3 ，從而， π 鍵部份折射為 2.91 cm^3 ，這比 C—H 鍵 (1.69 cm^3) 和 C—C 鍵底折射都優越得多。

由於更大的變形能力，當乙烷基接近的時候，兩個 π 鍵底互相排斥就會比兩個乙烷基底兩個 C—H 鍵 (I 和 II) 底排斥弱得多（參看第 130 頁）。因此，情況 (α) 中的 2—3 鍵應該比情況 (β) 中的 2—3 鍵堅固一些。

因為丁二烯中的 2—3 鍵比丁烷中的 2—3 鍵堅固些，於是這個鍵底長度，在第一種情況中，較之在飽和的碳氫化物中 (1.54 Å) 要短 0.08 Å。這個原因也就規定了對形成能底加和公式的偏差。這個公式沒有照顧到相鄰的 π 鍵底相互作用能量與相鄰的 C—H 鍵 (例如公式 (β) 中的 I 和 II) 底相互作用能量之差別。因此，自然，丁二烯分子底實際的形成能表現得大於它底一切鍵按照飽和的碳氫化物和只有一個雙鍵的未飽和碳氫化物的實驗結果所計算的能量底總和。能量底差別，約 4 千卡，可以看出來，基本上規定於 π 電子層比起 C—H 鍵底電子層來的更大的變形能力。要記着，對於加和性的類似的偏差，除電子層底能量變化外，還有其他的因素，例如零度能底變化 [文獻 7] 也能起作用。

例 (α) 與例 (β) 之間的差別也可以用下列的近似方法說明。當任何兩個鍵接近時，(其中每一個鍵都有兩個成對的電子)，體系底能量，比起兩個基互相遠離的狀態，要提高一些。這時，組成了兩

* 我們的處理，自然，只牽涉到近似的和只是定性的性質。

** 這樣的鍵，其聯串於原子核的線是相聯的電子雲底對稱軸，叫做 σ 鍵；這樣的鍵，其相聯的電子雲只有平面的聯於原子核間的對稱，叫做 π 鍵。 π 鍵只有在組成的 σ 鍵已經存在的情況下才會出現。

個新的能量水平，在其中每一個上面*，根據保里原理，以每兩個帶反平行自轉方向的電子，為一對配置着，以代替原先的兩個充滿的能量水平**。在乙炔基(α)的情況下，由於其較大的極化性，這些能量水平會分配得低於兩個乙烷基的情況，這一點既引向 C₂—C₃ 鍵底長度底縮短，也引向更高的形成熱量。

前面(第132頁上)我們注意到了，兩個氫原子之間空間裏的電子密度，在某種原子核間距離的節內，可能大於各個未變形原子底相應的密度之和。跟前面看到的一樣，相似的情景，在其他的兩對電子相互作用的情況下，特別是兩個相鄰的 π 鍵或 C—H 鍵的情況下，也可能出現。

由於 π 鍵底電子雲變形的更大的能力，丁二烯中 2—3 原子之間的最終的電子密度，應該比丁烷中的大一點兒。這樣的情況，即碳原子間的平衡距離剛好如此，剛好在這個距離上，諸原子之間的空間裏的 π 鍵底電子密度大於孤離的鍵底相應的密度之和，這並不是不可能的。如果實際上如此，那麼，自然，丁二烯中 1—2 和 3—4 的 π 鍵底電子密度應該比乙炔底 π 鍵底電子密度小一點；換言之，在這種情況下，丁二烯中的 π 鍵該在某種程度上離位，而這也常用來說明丁二烯之所以產生對加和公式的偏差。

不錯，這種結論底直接的實驗的證明至今還沒有發現，可是，正如我們所見到的，實際上，它對於解釋這些對加和性的偏差也並非必要。

非常之可能，在帶較長的鍵的多重烯底分子裏，雙鍵底離位增大了。這是從這種情況，即在無窮長的鍵裏(如，在苯裏，參看下面的)，離位則應該完全的情況而來的。

根據前述的觀點，完全自然地可以想見，不僅在分子有兩個共軛的 π 鍵的情況下，即在這樣的分子裏，在一個 π 鍵可以與相鄰的 C—H 鍵相互作用(或者，一般的說，與任何 C—X 鍵相互作用)的分子裏，如在丙炔中也有若干對加和公式的偏差存在：

由於甲烷基底 C—H 鍵底電子雲與雙鍵底 π 電子雲相互作用，這些雲乃在某種程度上變形，並且，π 鍵底變形總是遠比 C—H 鍵強得多。因此，2—3 π 鍵與甲烷基底 C—H 鍵之間的相斥，會比兩個相鄰的 C—H 鍵 [(I) 和 (II)] 之間的相斥小一些，因此 1—2 鍵底的外觀能比在飽和的碳氫化物中時要大一些。

類似的對加和性的偏差實際上常常發生，並且約為 2—4 千卡。例如，依照加氫能量底實驗結果，丙炔底對加和性的偏差達 2.7 千卡。這一類的效應稱之為“超共軛”。

從而注意到，丙炔中甲烷基底存在，產生了分子底電的不對稱性。因為氫原子比起碳原子來，電負性較小，因而在甲烷基中，C 原子具有若干額外的負電荷。由於誘導，就產生了容易變形的 π 鍵底電子雲從 C₂ 原子到 C₃ 原子的移動，因此原子 C₃ 比起在乙炔中來，會有更大的負電荷。馬爾考夫尼可夫底規律便是與這些效應相聯的。

由於 π 電子層底高度的變形能力，帶 π 鍵的分子，自然，對於各種取代基底影響的感受，比飽和的碳氫化物來要大得多。π 電子層在各種因素影響下的類似的變形和移動，稱之為中介效應。

苯中，與丁二烯中不同，π 電子密度由於分子底對稱性，平均地分配在全體六個 C—C 鍵，因此苯分子可以用構造式表現為：

苯分子所有的鍵底能量常常用來與假想的分子底能量相比，這假像的分子是，假設在苯中鍵是按照開苦奈方式固定起來而得到的：

(γ)

比較中表示了，實際的苯分子比分子(γ)，要更為穩定，所含的能量差不多小 35 千卡。這種能量降低底原因可以用下列方式解釋之。

我們設想，苯分子由三個乙炔雙基所組成：

* 原文為 На каждом из которых..., кажомиз 遍查不得，疑為 на каждом из которых 之誤——譯者。

** 參看第129頁上的腳註。

顯然，這樣表示的反應底能量，比起按照飽和的碳氫化物底形成能底實驗結果計算出來的三個單鍵 C—C 底能量要大，因為這些實驗結果只照顧到相鄰的 C—H 鍵底相斥，而沒有照顧到 π 鍵底相斥，而 π 鍵由於更大的變形能力，具有較小的相互排斥底能量。

π 電子密度平均地分配於全體 C—C 鍵之間底原因，(即雙鍵離位底原因)，可以用下列的方法最容易地解釋。六個 π 電子可以與其他的電子孤離開來近似地研究，同時，認為他們存在於正六邊“結構”底有效電場內：

因為這個結構底所有的 C—C 鍵都完全等同，於是 π 電子應該完全均勻地按鍵分配。同時，根據保里原理，在這個體系底每一個能量水平上，都要按兩個帶相反自轉的電子對配備。(參看第129頁註譯)。

我們其實只研究了化學鍵理論底三個基本問題：化學鍵底性質、化學鍵底“飽和性”底原因和對能量加和性偏差的由來。我們的處理方法是企圖簡明地物理地解釋已知的量子力學計算結果，並使之從沒有直接物理內容的“共振論”的輔助概念之中解放出來。用這相似的辦法，也可以物理地解釋其他更複雜的問題，用量子力學所近似地解決的，對於理論化學饒有興趣的問題。其中包括，例如：絡合物底構造，氫鍵底性質，游離基底穩定性，分子中各個基底這種和那種的空間的定位底原由以及與之相聯系的一些效應等等。但是這些問題底研究超出了本文的範圍。

第二章 分子底計算方法和“共振論”

在量子力學的化學鍵理論出現以前，化學中的電子理論雖然還帶有某種原始性，而且不能概括一切的實驗材料，卻也貢獻了一種簡明的方法，成功地起了一種可用的假說的作用。顯然，這些方法底物理意義在當時是根本無法揭明的。有機分子構造底第一個電子的解釋是由別爾肯格姆 (A. M. Бөркенгөйм) 所創立的[文獻 9]。本來只有在無機化合物中才企圖定量地處理化學鍵問題，因為在無機化合物中以靜電概念為主宰，一切鍵都看作離子的。這些概念，一方面基於庫倫定理，另一方面基於最小能量原理。電子底零度能和保里原理，靜電化學是不予考慮的。因此，排斥力底性質仍不明白，計算時，它們是形式地、半實驗地照顧到的。靜電化學概念反映實際雖遠為不完善，但卻在完全正確的方向上趨近於實際。它所引來的概念，如離子底電荷與半徑、離子與原子底極化性、分子底偶極矩等等，都具有直接的物理意義，並且在理論化學發展上起了非常有益的影響。

一直到量子力學出現以前，共價鍵底物理理論都不存在。但是化學家們基於大量實驗材料底分析與概括，卻頗為接近於非極性分子底電子構造底真實圖景了。路意斯 (Lewis) 所倡議的，關於兩個相聯的電子相當於一條“價線”的概念，與現代的共價鍵概念相符合。有機化學中電子理論進一步發展，以這些概念，如照顧到對古典價理論中的定位的鍵理論的偏離的中介概念，豐富了有機化學。雖然這一切概念底完全的物理內容一直到量子力學以前都不能揭明出來，但是那時的電子概念卻基本上正確地反映了分子底構造與性質，並且，無疑地，極力地協助了實驗材料底系統化。

隨着量子力學底出現，化學中的電子理論獲得了進一步的發展與深入。量子力學揭明了前量子的電子概念底物理意義，極力地豐富了化學鍵理論。但是，正如已在前言中指出的，在估價量子力學對於理論化學的意義的時候，必需清楚地把量子力學帶來給化學鍵理論的真正的物理結果，與鮑林底“共振論”所給予這些結果的有條件的、

“簡明”的解說區別開來。可惜，這個“理論”只是量子力學底分子近似計算方法之一的數學式底形式的、直接的解說底結果，並沒有直接的物理意義。

在第一章中說明了，用來定性地說明化學鍵底性質和分子底各種特性，並無任何運用量子力學的數學言語之必要。現在我們簡單地研究一下分子計算方法，批判地分析一下“量子力學的共振”這一概念。

大家知道，史達丁格爾波動方程式只有極少幾個的最簡單的體系能够精確地解出來。因此在量子力學中，廣泛地運用近似計算法。有兩個解決波動力學題目的基本的近似方法：擾動法和變分法〔利茲 (Ritz) 法〕。

如果體系只是稍微與某一種其史達丁格爾方程式已經精確地解決了的狀態有點差別，那麼解決題目時用擾動法。他以下面的數學理論為基礎：未知的函數 Ψ 可以展開為一系列非擾動題目底本徵函數之和：〔文獻 1〕

$$\Psi = \sum_u c_u \Psi_u \quad (1)$$

此時，展開式中的每一項都有一定的物理意義，因為 Ψ_u 的任何一個都適應於體系底真實存在的一個狀態。本徵函數模數底平方 $|\Psi_u|^2$ 給出在第幾個狀態中電子密度底分配，而常數係數模數底平方 $|c_u|^2$ 就是所研究的擾動體系表現為這個狀態的幾率。如果擾動很小，就可以到最初的若干項為止。

變分法用於不能引導到擾動很小的題目，其特點在於：它不僅容許把未知的波動函數展開為一系列某種其他題目的本徵函數，也允許把它表現為一個由任意函數 f_i 組成的多項式，只要函數 f_i 滿足邊界條件，並且是連續的、有限的和單值的。

$$\Psi = \sum_{i=0}^n c_i f_i \quad (2)$$

這個多項式底常數係數是以使體系底能量為最小值為條件所決定的。由於函數 f_i 底選擇底任意性，自然， $|c_i|^2$ 和 $|f_i|^2$ 常常是沒有直接物理意義的。

兩個近似方法底重要缺點都是不可能預先決定用展開式底給定的項數計算時所容許的誤差有

多大。由於函數 f_i 選擇底任意性，用變分法時，誤差可能特別大。

分子計算是一個數學方面非常複雜的題目。史達丁格爾方程式底精確的解決只有最簡單的分子 H_2^+ 離子才能得到，因此，計算別的分時只好採用近似方法。

自然就會企圖把分子之電子底未知的波動函數表現為一系列互相足夠遠離而其排列次序又與現分子中的排列次序一樣的原子底體系底本徵函數。這一系列不僅包括原子基本狀態底函數，也包括原子底一切激發狀態底函數。海特勒和倫敦第一個作出了類似的計算，他們的工作首先把量子力學應用到化學鍵問題〔文獻 12〕。他們研究了氫分子，計算時只用了展開式底起頭幾項，即只照顧到原子底基本狀態：

$$\Psi_1 = a(1)b(2) + a(2)b(1) \quad (3)$$

此處 a 和 b 標記孤離的原子 Ha 和 Hb 底電子底本徵函數，而 1 和 2 是第一個和第二個電子底空間坐標。

大家知道，海特勒和倫敦證明了：函數 (3) 中的“+”號與電子自轉底反平行方向相適當，這時原子相引；而“-”號則假定與其平行方向相適當，這時原子相斥。海特勒和倫敦底工作具有原則的意義，因為它規定了非極性鍵底性質，指明了化學鍵“飽和性”底原因。

在氫原子間距離大的情況下，其相互作用底能量比孤離的原子(雲子層底掩蓋很少)底電子底能量小得多，可以把波動函數(3)當成擾動法底第一級近似。簡明地說，這個函數表現為下列的狀態在疊加底結果：第一，第一電子靠近 Ha 原子，第二電子靠近 Hb 原子

$$a(1)b(2) \quad \text{Ha} \downarrow \quad \uparrow \text{Hb}, \quad (\text{I})$$

第二——電子互換其狀態

$$a(2)b(1) \quad \text{Ha} \uparrow \quad \downarrow \text{Hb}. \quad (\text{II})$$

用函數 (3) 計算的擾動能，在原子間距離大的情況下，近似地表現為

$$\epsilon = \frac{1}{2} \iint_{v_1 v_2} \Psi_1 U \Psi_1 dv_1 dv_2$$

$$= \frac{1}{2} \iint_{v_1 v_2} [a(1)b(2) + a(2)b(1)]^2 U dv_1 dv_2 \quad (4)$$

(此處 dv_1 和 dv_2 為微體積)，而重積分擴展到一切空間。U 之量等於每一個電子與另一個電子以及“他人的”原子核之間的庫倫氏相互作用底能量加上原子核間庫倫氏相互作用底能量。波動函數(3)所選的形勢表示這樣的電子雲分佈：在這種分佈下，原子核間空間底電子密度比每一個原子底電子密度之和大，因此擾動能(4)為負，而其絕對值比未變形的原子底互相作用能量大。 ϵ 底負號表示原子相引。在原子間距離大的情況下，海特勒—倫敦法實際上給出了體系底能量底完全滿意的結果。

ϵ 也可以用下列方法表示：

$$\epsilon = C + A \quad (5)$$

此處

$$C = \iint_{v_1 v_2} a^2(1)b^2(2)U dv_1 dv_2 \quad (6)$$

$$A = \iint_{v_1 v_2} a(1)b(1)a(2)b(2)U dv_1 dv_2 \quad (7)$$

第一個積分 C 是古典的兩個未變形原子之庫倫氏相互作用，而第二個積分 A 則是補加的能量，因上述的當原子接近時電子層變形而來的*。A 被稱為“交換能”，常常說：它決定於原子狀態 a 和 b 之間電子底交換。因為對兩個氫原子來說，A 之絕對值比 C 大若干倍，於是說什麼相互作用能量基本上決定於“電子交換”。

原子間“電子交換”這個概念，在原子間距離大的情況下，的確具有物理意義，因為在距離大時，原子間相互作用很少，而且可以說在電子底分配中有着兩個狀態(I)和(II)。但是認為相互作用能量基本上決定於電子交換則是不正確的。事實上，電子交換**是電子底最普遍的特性——電子底同樣性底結果。當任何原子和分子接近時，無論它相引也好，相斥也好，電子交換都會發生。至於鍵底組成，則是原子底電子層變形底結果。當原子接近時，電子交換與電子層變形同時發生，這兩個效應底任何一個都不是其餘那個底結果。

量子力學中有一些這樣的分子計算方法，例如古立支和詹姆司[文獻13](Coolidge and James)法，在這個方法裏，是以完全不同於海特勒——倫敦函數的未知函數底表現為基礎的，因此，在這個

方法中並沒有任何相類於“交換能”的東西。令人記起這一點是很有益的。顯明得很，這個概念沒有直接的物理意義。

當原子接近到足以構成穩固的分子的距離時，那時原子底電子層底掩蓋很大，(即，那時擾動能達到與各個原子底電子底能同樣的方次，函數(I)和(II)終止其為給定體系底本徵函數。雖然，數學地把函數 Ψ 表現為孤離的原子體系底一系列本徵函數仍然是合法的，但是，對於分子來說，這些被加項中的任何一個都不具有更多的物理意義，因為距離近時，這些函數底任何一個都不描述任何真正存在於分子中的狀態。

把電子底實際波動函數表現為(I)和(II)兩項之和，現在也只作為變分法底第一級粗略的近似而具有數學意義。因此，原子間距離近時，“電子交換”概念也就沒有了物理意義。實際上，在原子距離近的情況下，不可能談到電子從狀態(I)轉到狀態(II)，因為這些狀態在這個體系中不存在了；在未激發的分子 H_2 中，兩個電子存在於同一個新的狀態，僅僅帶有不同的自轉。

但是，不顧這一點，在解釋分子底電子結構時，常常仍舊給函數(I)和(II)加以其在距離大時的同樣的意義，而且還不僅說到原子間的電子交換，把它當作一種現象，並且認為，鍵基本上決定於“電子交換”或“交換能”。這樣，在化學鍵理論中便出現了虛構的，對於分子說來沒有直接物理意義的概念，代替在第一章中所作的決定着鍵的實際的因素。

自然，只基於展開式(3)底最初幾項的計算，是不能給出良好的數目結果的。計算出的能量與真正的能量相差33%。不錯，這個結果很快地就為變分法大大地改進，誤差降低到13%[文獻2]，而古力支和詹姆司法的計算差不多完全符合實驗結果。

只基於一個函數(3)的海特勒——倫敦底計

* 由於保里原理，函數(3)底兩個被加項應該具有同樣的常數係數(不用算，可以把它們標準地等於+1)。最小能量要求也要求這樣。這樣，在這一級近似裏，計算分子 H_2 時，只要已經照顧到了保里原理，後者地要求自動地滿足了。當計算更高級的近似時，最小能量要求，一般地說，是各個地滿足的。對於帶更多數目的電子的體系來說也一樣。

** 要記着，這是說原子間距離大的時候。

算是如何的近似，只要拿從這個方法得出的相互作用能量作為H原子間距離底函數，來畫H₂分子底平均位能曲線和其電子底平均動能曲線，便可以看得特別清楚。

在圖五上作了實際的 $\bar{V}$ 曲線，由實驗結果得來的(以虛線代表，參看圖一)，並作了用海特勒—倫敦近似法計算出來的曲線(以實線代表)[文獻5]。我們看到，在較近的距離上，甚至於與實驗結果定性地一致都沒有。平均動能也得出了相似的分歧。*只有在可以適用擾動理論的遠的距離上才得到了令人滿意的一致。

氫分子底例子指明了分子底數學計算是如何地複雜。因此，對於多原子分子，便走上了理論底大大簡單化的道路，以犧牲嚴格要求的代價來取得分子底化學性底定量的解釋的可能，以取得近似的公式，這種公式有時允許根據某一些實驗結果來計算另一些。

這裏所作的基本的簡單化就在於略去除價電子以外的一切電子，並且，相互作用能量，用推廣到多電子體系情況下的海特勒—倫敦法底第一級近似來算。但是，與氫分子不同，類似的計算甚至在很大的原子間距離上也是不精確的，特別當所謂“雜化”函數用作單電子原子的波動函數的時候。因此，這些計算只有在變分法範圍內才是有根據的，而對待它底結果應該特別小心。雖然，這些計算具有無可懷疑的價值，因為，一方面它指明

圖五

關於中介和鍵底離位的概念(化學家們在實驗材料分析的基礎上獲致的)並不違反量子物理底一般原則，另一方面，它引導到某些新的概念，例如，關於決定着分子底許多特性的分子中原子相互影響從屬於其電子雲底空間方向的概念。

若干多原子分子底類似的計算底結果，鮑林都用與在H₂分子的情況下所作的解釋的同樣的精神來解釋。這個近似的計算方法與公式底直接的、形式的解釋底方法，他拿來進一步推廣到任何分子，而把“電子共振”概念帶進化學中來。

爲了便於進一步敘說，確定“共振論”創始者自己對“共振”這個字如何了解，是非常重要的。

這個概念底直接的定義鮑林並沒有下，而是用下述的方法把它帶進來的。([文獻14]第20頁)說到把分子底未知的波動函數近似地表現爲和數

$$\Psi = a\Psi_I + b\Psi_{II},$$

他指出，在一定的條件下，“b/a 底最優值可能是“一些按其方次說趨近於一的數值”，“在這種情況下——鮑林繼續道——最優的波動函數 Ψ 將時而由 Ψ_I 組成，時而由 Ψ_{II} 組成，而體系底基本狀態則相應地由兩個構造 I 和 II 表示出來。可以說，這個體系共振於構造 I 和構造 II 之間”。

與這相類似，威蘭德寫道([文獻8]第47頁)：“如果運用連續近似法，而函數 Ψ_1, Ψ_2, Ψ_n ，可以用某種辦法聯系到所研究的分子底某些一定的構造，那麼就說，分子共振於這些構造之間。”

這樣，根據威蘭德，就得到：如果函數 Ψ_i 未能聯系到某些“構造”，或者，如果用了另外的方法，那麼分子中便沒有“共振”了！在這裏註解是多餘的了。

從上引的兩個定義必然得出：“共振”不是一種現象**。根據鮑林底定義，“體系共振”於這種情況之下，那如果函數 Ψ_i 和 Ψ_j 前的數字係數之關係係與一同方次的數量。假如每一個這些函數都有物理意義，換言之，假如每一個函數反映着客觀

* 這種情況，自然，並不降低海特勒—倫敦法底價值，只是用來提防誇大從這一級近似得出的結果底意義。

** 注意，在化學文獻中“共振”這個字常常事實上不是用于鮑林底意義，而是和中介一樣([文獻16])。但是，在這樣的定義下的“共振”理論與鮑林底“理論”有本質的不同。

存在於分子中的狀態，那麼，也許有某種權利實際上可以說到有條件地稱為“共振”的某種現象。例如，在兩個氫原子互相距離得很遠的情況下，這樣的解釋是合理的（參看第138頁）。但是，實際上用於類似的計算的函數 Ψ_i 對於分子並沒有物理意義，因而“共振”也就沒有物理意義。這個術語只能用來當作計算分子而選用的那種近似方法的表示。如果運用了某種其他的方法，這種方法不把未知函數表現為函數 Ψ_i 底平直聯合，（例如，古力支和詹姆司法），那麼“量子力學的共振”概念完全不會發生。由此可見，鮑林底“共振”概念整個地只是一種有條件的、定性地描述分子底化學性的方法，建立在對近似計算法之一的形式的解釋上。

但是，不管這些結論如何明顯，鮑林及其追隨者在他們底著作裏到處都說到“共振”，把它當作客觀存在的現象，似乎它決定着分子底各種特性〔文獻8,14〕。例如，就是在解釋 H_2 分子底電子構造時，鮑林寫道（〔文獻14〕第30,33頁）：“氫分子中的鍵，主要地決定於兩個電子在兩個核之間的‘共振’；‘雙電子鍵底能量基本上就是適應於兩個電子在兩個原子軌道之間的過度的共振能’。這樣的處理是基於對方程式(3)和(5)的直接的、形式的解釋，自然，它什麼也沒有說明，只是掩蔽了現象底真實的本質。相類似的‘說明’也能在某些其他的專著中碰到，例如在蘇爾金和加特金娜底專著中〔文獻15〕，我們讀到：‘這樣，中性原子相互作用的原因是電子底不可分辨性、電子底交換和狀態底共振。’

基本上，“共振”概念是自認來描述對加和性發生偏差的分子構造的。最簡單的例子就是丁二稀分子，如果在其中除了四個 π 電子以外，其他所有的電子均略而不計，那麼，在C原子互相無限大地遠離的情況下，未知的波動函數在海特勒——倫敦近似中可以表現為兩個函數底平直聯合。

$$\Psi = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 \quad (8).$$

函數 Ψ_i 與下列狀態適應

在這個狀態下（在電子在原子之間一切可能的移動之下）原子(1,2)和原子(3,4)帶有具反向自轉的電子。因此，如果只用一個函數 Ψ 來計算能量，

那麼海特勒——倫敦近似所得到的值將與下列“構造”底能量相適應

根據這一點說：函數 Ψ_1 描述着在其中有兩個鍵1—2和3—4的“構造”。準此，函數 Ψ_2 在無限大的原子間距離的情況下，適應於狀態

其中原子(2,3)和原子(1,4)帶有反向自轉。因此，基於海特勒——倫敦近似，便說：函數 Ψ_2 適應於其中有兩個鍵2—3和1—4的“構造”

由此可見，本質上“共振的構造”只是用來計算分子的海特勒——倫敦法底近似的波動函數底有條件的表現，而客觀上，自然，在分子裏並沒有這些“構造”。*

用函數 (α) 計算丁二稀分子引向關於 π 鍵1—2和3—4底部份離位的結論。但是，由於整個的計算只是非常近似的（擴大海特勒——倫敦法底第一級近似），而效應本身又是非常稀薄的，這個結論不能認為有根據。正如我們在第一章中看到了，實際上這個問題複雜得多（參看第135頁）。依賴於原子核間距離和電子層變形底程度，在有些情況下，在帶飽滿的電子層的原子之間的空間裏的電子密度可以大於孤離的諸原子底相應的密度之和，在另外一些情況下，又可以不管有無寫出相應的“構造”的形式的可能而得出相反的圖景。

因為構成這些“構造”的法則與通常原子價法則一致，所以寫出任何分子的一切可能的“構造”並不困難。但是，正如丁二稀裏的情形一樣，寫出這個或那個價“構造”的僅僅是形式的可能性底存在，本身自然並不能作為某種關於分子底構造和特性的結論底根據。

用函數 (α) 計算能量比僅僅用一個函數 Ψ ，

* 應當注意到古典的分子構造式與鮑林所了解的“共振的構造”之間的本質的區別。前者是分子本身直接的近似的表現，而後者則是沒有直接物理意義的近似的數學函數底有條件的表現。

算出來的值低些。這個差異鮑林則解釋為“穩定着”分子的“共振能”。其“實驗測定”的可能，給他當作“共振”存在底最有說服力的證明。

但是，在實際上，“共振能”只是簡單的變分原理底數學的結果，根據變分原理，體系底電子底能量，用一定數目的任意的函數底平直聯合算出來的，永遠比用較少數目的同樣的函數算出來的要小（按絕對值說要大）。

運用變分法，可以把一個任意的，甚至是最荒謬的函數 f_k （只要它是反對稱的、連續的、有限的而在無窮時變為零的），用於總和（ α ）中，以代替為“共振的構造”所表現的函數中的一個。而用這樣的函數計算，算出的能量底值，不可避免地比未用到被加項 f_k 的函數 ψ' 所計算出的要小。^{*}

這樣，顯然，“共振能”這個術語沒有直接的物理意義。至於所謂“實驗的共振能”，那是實際的分子（例如苯）底能量與假設的定位鍵分子（例如開苦奈式的苯構造）底能量之間的差異。顯然，這個能量底差異簡單地不過是反映了有機化學中對加和公式的偏差（其性質已經在第一章中說明了），也牽聯到較之古典的構造來不同的——中介的——電子密度底分配。這個差異底相對數量在某些簡單情況下，可以近似地用變分法計算出來。但是，這自然完全不足證明對加和性的偏差決定於“共振”，正如用海特勒——倫敦法計算 H_2 鍵底能量底近似值的可能並不足證明構造 I 和構造 II 底真實性，或“共振”底真實性。

看到前述的一切，從而會認為，鮑林底一切的“共振”概念對於化學來說僅僅只有它所建議的標記方法的意義^{**}。這個方法在於用“構造”底總集來表示分子。正如在前言裏提到的，這個方法底出現，比起古典的原子價理論來是進了一步，因為它給予了可能更完全地照顧到分子中原子底相互影響。本質上，這個方法是一個定性地計算中介和其他效應的新方法，在英美學派化學家中乃更直接地用弧形的和直線的箭頭，指示電子層移動底方向，來表示這些效應了。

但是，正如在前面看到了的，鮑林及其追隨者不把“共振”概念底意義局限於新的標記方法的作用。他們並沒有直接寫出來，但事實上他們底研究的基本假定就是：“共振”和“共振的構造”客觀上存在，並決定着分子底特性。鮑林底“理論”底基

本目的就是企圖從這些“共振的構造”底“特性”中引出分子底特性。在他的專著裏〔文獻 14〕一開頭他就寫道（第 45 頁上）：“如果發生了帶部份的離子的性質的共價鍵底性質的問題，那麼為了回答這個問題，必需研究相應的共振的構造”。這個思想，推廣到任何分子，事實上成為“共振論”底基礎。

這樣，鮑林底“共振論”底基本的方法論錯誤在於企圖不是用真實的物理的因素，而是用這些不存在的“構造”去說明分子底特性，在於企圖把這些“構造”加諸分子之上，在於把它絕對化。不去作量子力學計算底實際上物理的解釋，不去實際地解釋對加和性偏差的原因，中介現象底原因，鍵底離位底原因等等，鮑林卻把這一切一股腦兒用“共振的構造”來“說明”，而其概念不過是得自對近似計算方法的任意解釋底結果。

當意圖用“構造”底總集去表示分子的時候，在寫出構造時，常常不僅用原子價底形式的規律，而且基本上用某些已知的實驗事實（對稱性，化學的類似性，偶極矩，鍵底長度等）作為指導。在這樣的表現中，本質上沒有什麼錯誤^{***}，可爭論的只在於用這個方法表現分子底特性適當到什麼程度。由於這種方法的有根據的結構底結果，常常可以作出某些似乎合理的關於分子中電子密度底分配，或者關於在取代基影響之下這個分配底變化（中介）的假定。如果進一步提到說明例如分子底化學性能的問題。那麼，在實際的科學研究中，問題底回答不能在任何程度上基於這些只根據形式的原子價規律而寫出來的構造（還不談到經常必需照顧到反應底條件，特別是另一個反應劑底特性）。問題底回答應該僅只基於從這些已知的實驗結果得出的結論。實質上，那些站在堅固的實驗基礎上的化學家們常常正是這樣做的，對於他們，“構造”實際上只起一個更內部地聯系到實驗結果

* 嚴格地說，函數 ψ 和函數 ψ' 得出同一的能量之值的情況也可以存在。

** 自然，是在這樣的條件下，即如果不把“構造”了解為近似的數學函數底表現，而把它了解為分子本身底表現。

*** 構造理論底奠基者波特列洛夫寫道：〔文獻 18〕，“要注意標記異構現象的構造式邏輯地必需反映真實的質點，即反映某些存在於其中的化學關係，不難得出這樣的意見：一切描述的方法，只有在它便利地反映了這些關係時“才可能是好的”。

的標記方法的作用(參看[文獻16])。一旦鮑林及其追隨者開始從“共振的構造中來尋找”這個那個分子特性底原因,引證它們來“說明”這些特性,那麼研究便不可避免地成為投機。

引一個簡單的例子。根據原子價底形式的規則,丁二烯分子可以用兩個方法表示:

已知的實驗事實,例如:化學性,2-3鍵長度比飽和碳氫化物中的鍵底長度小,能量稍微發生對加和性的偏差(如果按構造I計算)——說明了,丁二烯分子實際上不能用這個也不能用那個構造來完滿地表示(如果用以在飽和的碳氫化物構造式中完全相同的意義),但是按它自己底特性看來卻是關聯到這兩個構造的中間物。因此,可以同意同時用兩個構造來表示真實的分子。

具有更迭雙鍵的分子底比較特性,自然就引向關於這些雙鍵底共振(相互作用的觀念,引向關於雙鍵部份離位的假說),丁二烯底化學性能底特性是可以與此相聯的。

但是,鮑林認為這樣描述丁二烯是錯誤的。基於對擴大的海特勒——倫敦法的形式解釋,他宣佈([文獻14]第216頁):“根據新的觀點,共振現象決定於通常的那個構造與若干個包含少一個雙鍵的構造(例如構造II)之間的共振。”這樣,鮑林就完成了一種調換,這種調換底結果,使得構造底共振從分子計算方法底有條件的名號一變而成為決定着分子特性的現象,而“構造”本身事實上就終止其為分子本身底表現而變為不過是站在分子之上,命名分子底特性的東西。明顯得很,類似的聲明都是最純粹的投機,因為事實上不可能認為被解釋作“構造底共振”的計算方法可以客觀上決定分子底某種特性。每當選擇一個新的函數 ψ (多項式[2]就是由它組成的)的時候,或者另用某種其他的近似計算方法的時候,我們如果遵循這條形式解釋的道路,就會要應該用一些新的原因,一般地說,例如“共振”那樣的原因,來“說明”共振。

鮑林底“共振論”底擁護者有時企圖拿表現分子為“構造”底總集比之於分解向量於軸坐標。利用這一點相似,他們努力為他們根據“共振的構造”底“分析”來說明分子特性的企圖辯護。但是,

向量底組成部分與“共振的構造”之間的原則區別在於:向量投影底量可以計量,而並不存在的“構造”底特性原則上不能計量。這種向量底投影與“構造”之間的相似,只有在這樣的情況下,即,假如“構造”表現了給定分子底本徵波動函數,而且是在分子很少擾動的時候,才能作為辯護。但是,我們已經在前面看到了,事實上完全是另外一個樣子。

為了從“量子力學的共振”概念中分出合理的內核來,必需決定地拋棄一切引證“構造底共振”以“說明”分子特性的企圖,只把它作為基於已知實驗材料的表現分子的有條件的方法。這個標記方法也可以進一步在化學中起積極作用,但是嚴格地說來已經不算是鮑林底“共振論”了。

總起來說,我們應該再一次強調,量子力學及其在化學鍵理論部門中運用的基本的結果,是科學底無可置疑的成就。錯誤的只是鮑林對這些結果的形式的,叫做“電子共振”的解釋。為了把現代化學鍵理論從它的錯誤之中解放出來,必須拒絕對近似的量子力學的計算的鮑林底“共振的”解釋。必須拒絕作為某種客觀存在的現象的“構造底共振”概念,拒絕從這些“共振的構造”底特性中來作出分子底特性的結論來的企圖,拒絕作為某種特殊的“量子力學效應”底能量的“共振能”底概念,以及其他沒有直接物理意義的類似的概念。鮑林企圖用“共振”的概念來說明的大部份的效應,用中介理論說明並沒有特殊困難,而且這些說明底物理根據都由量子力學給出來了。只有幾個效應是除外的,例如化學鍵趨向“飽和”的性能,對能量加和性的偏差等,他們底解釋是超出了中介理論底範圍。這些效應需要特殊的物理解釋,這我們已經在第一章中企圖基於量子力學底已知的結果作出來了。

隨着拒絕鮑林底理論一道,應該全力發展和深入現代化學鍵理論,一方面以大量實驗材料,特別是有機化學材料底概括為基礎,另一方面以量子力學運用底結果為基礎。其中包括,例如:中介學說,鍵底離位概念,價底方向理論,分子中原子相互影響和分子底化學性對電子雲底空間方向的依賴關係的概念,苯環上有取代基時的定位理論,以及許多其他的對於理論化學發展具有最實際的意義的理論。

文 獻

1. Д. И. Блохинцев 量子力學導論, 國家書籍出版局 1944. Pauli 量子力學原理, 國家書籍出版局 1947.
2. Eyring, Walter, Kinball 量子化學, 外文書籍出版局 1948.
3. Rosen, 物理概覽 (Phys. Rev.) 1931, 33, 2099.
4. Slater 化學物理雜誌 (J. Chem. Phys.) 1933, 1, 687.
5. Conlson, Bell. 法拉第學會通訊 (Trans Faraday Soc) 1945, 41, 141.
6. Amdm, Pearlman. 化學物理雜誌 1941, 9, 503.
7. М. В. Волькенштейн. 列寧格勒大學通報 1945 No. 5.
8. Whaland 共振論, 外文書籍出版局 1948, 第47頁.
9. А. М. Беркенгейм 理論化學基礎, 莫斯科1941俄國理化協會會刊(ЖРФХО) 1915, 47, 605.
10. К. Бусков 實驗與理論物理雜誌(ЖЭТФ) 1931, 1, 39.
11. Н. Соколов. 物理化學著作選集, 蘇聯科學院出版局 第91頁, 1945.
12. Heitler London 物理雜誌 (Z. Phys.) 1927, 44, 455.
13. James, Coolidge 化學物理雜誌 1933, 1, 825.
14. Pauling 化學鍵性質, 莫斯科—列寧格勒. 1947.
15. Я. Сыдкин, М. Дяткина, 化學鍵與分子構造, 莫斯科—列寧格勒, 1946, 第 80 頁.
16. В. Н. Несмеев и В. А. Сазанова 蘇聯科學院報告化學部份 1949. No 4.
17. Г. Чепцов 理論有機化學綱要, 1949.
18. А. М. Бутлеров 俄國理化協會會刊 1885, 17,
20. (第一部份底附錄, 第 146 頁之後)

[譯自“化學底進展”1949年第6期]

關於“一九五二年天文年曆”延誤出版的檢討

“一九五二年天文年曆”係我院南京紫金山天文台編訂,由我局在北京印行,原定一月一日前可以出版,爲慰讀者之殷望,因於1952年初在人民日報刊登廣告。不料該書印成後,發現某些錯誤,即將原稿寄回南京紫金山天文台改正,由於南北兩地郵遞往返甚費時間,函電催索稿件多次,亦苦遲慢無法應急,又未及時登報聲明,有勞讀者枉顧并提出意見。我們檢討這一錯誤,是一種不負責任的工作作風,應該虛心地接受讀者對於我們的批評,從經驗教訓中改進今後的工作,並向讀者致歉。

中國科學院編譯局