

对一氧化氮分子结构的教学讨论*

朱万强** 罗宿星 李华刚 张世仙 勾华
(遵义师范学院化学系 贵州遵义 563002)

摘要 用分子轨道理论的轨道能表达式,结合核外电子的有效核电荷、分子中原子轨道的重叠积分对无机化学课程中一氧化氮的两种不同分子轨道能级顺序表示、氮分子与氧分子的分子轨道能级顺序差别等问题进行了讨论。讨论表明,如用徐光宪改进的计算核外有效核电荷方法,可得出符合实际的轨道能级顺序,可以解释教学中的问题及其他疑问。

关键词 大学化学 分子结构 分子轨道能级 一氧化氮

在无机化学课程中的分子结构部分,对于一氧化氮的分子结构,因在不同的教材中有不同的描述而经常引起师生的困惑。例如,关于一氧化氮的分子轨道能级顺序就存在两种不同的表示,其价电子结构为:① $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x}^*)^1$ 或 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2(2\pi)^1$ ^[1-7];② $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^1$ 或 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^1$ ^[8-14]。第二周期同核双原子分子(Li₂, Be₂, B₂, C₂, N₂, O₂, F₂)的分子轨道能级顺序从左到右依次降低,但氮分子的价轨道 σ 成键和 π 成键的能级顺序与氧分子的对应价轨道能级顺序发生了颠倒,而且氧分子和氟分子的轨道能明显比氮分子以前的分子下降幅度大,可得到对应的双原子分子轨道能级递变图(简称能级图)^[1,15-17]。对这一问题,无机化学教材给出的简单解释是2s、2p轨道的能量差减小后,导致它们发生了相互作用;而在结构化学教程中则是用“轨道混杂”概念对这一问题进行描述。对大一学生来说,要理解轨道混杂是有困难的;对它们递变规律的讨论也很牵强。

在现有的大学化学教材中,很少有对重叠积分在成键时的具体数据的应用和讨论,而只有来历和物理意义。在无机化学课程中,原子轨道组合成分子轨道的三原则是:对称性匹配、能量相近和最大重叠。如果能对后两个原则进行一些补充讨论,提供一些可参考的数据,就可以说明上述教学中存在的问题。

从量子力学的线性变分法得到的计算H₂和H₂⁺分子轨道能的公式是^[1,2,7]:

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad (1)$$

$$E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (2)$$

重叠积分 S 的计算与原子核外电子的有效核电荷 Z^* 有关,这涉及对原子核外电子屏蔽系数 σ 的计算,常用的计算方法是Slater方法^[18]和徐光宪修正法^[7,19]。前者结果对s轨道和p轨道没有区别,误差较大。

1 分子轨道能近似计算方法

Mulliken等人计算了各种具有 $n=1\sim 3$ 的原子轨道对,如(1s,1s)、(1s,2p σ)、(2p,2p σ)、(2p,2p π)等的重叠积分 S_{ij} 的数值^[20-21],文献^[21]给出了完整的积分表可供查询。轨道 i 和 j 的重叠积分 S_{ij} 是两个参数 p 和 t 的函数。参数 p 和 t 的定义如下^[20,22]:

* 基金资助:遵义师范学院2011年院级精品课程建设“无机化学”项目

** 通讯联系人,E-mail:zwq6653@sina.com

$$p = 0.946(\mu_i + \mu_j)R \quad (3)$$

$$t = \frac{\mu_i - \mu_j}{\mu_i + \mu_j} \quad (4)$$

式中 $\mu = Z^*/n$, Z^* 是核外电子的有效核电荷, $Z^* = Z - \sigma$ 。如前所述,对 σ 的计算,可按 Slater 方法或徐光宪修正法; R 是核间距,单位为 \AA ; n 为有效主量子数,第二电子层的有效主量子数 $n=2$ 。当原子轨道具有不同的 n 值时, i 对应于较小 n 值的轨道;当原子轨道具有相同的 n 值时, i 对应于较大的 μ 值。

β 积分由下式计算^[20,23]:

$$\beta = 1.75S_{ij} \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} \quad (5)$$

对同核双原子分子, $\alpha_1 = \alpha_2$; 对异核双原子分子, $\alpha_1 \neq \alpha_2$ 。 α 值均由文献提供^[20,24]。

本文讨论的是第二周期同核双原子分子或异核双原子分子,因此,它们具有相同 n 值。又分两种情况:如果是 s 轨道与 s 轨道或 p 轨道与 p 轨道成键,当用 Slater 法计算 Z^* 时, $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道的有效核电荷相等,则 $\mu_i = \mu_j, t=0$; 可根据 p 和 t 值,查出 S_{ij} 的值,代入式(1)计算成键轨道能(表3)。但用徐光宪修正法计算 Z^* 时, $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道的有效核电荷不相同,即 $\mu_i \neq \mu_j$,也有两种可能:①当 $t \neq 0$,设想 $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道有作用,即发生了轨道混杂,这也是一些教材中的说明。其计算结果见表1,但轨道符号及其对应的重叠积分符号、轨道能符号没有改变。②当 $t=0$,设想 $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道没有作用,轨道纯粹由 $2s$ 轨道或 $2p$ 轨道重叠,计算结果见表2。表2中 O_2 和 N_2 的计算结果与文献^[9]比较,相差并不大。另外,在处理比 H_2 和 H_2^+ 分子更复杂的分子时,常常将重叠积分 S 略去不计^[7],于是得到:

$$E_3 = \alpha + \beta \quad (6)$$

$$E_4 = \alpha - \beta \quad (7)$$

2 第二周期同核双原子分子价轨道的重叠积分和轨道能

第二周期同核双原子分子价轨道的重叠积分和轨道能见表1~表3,分别用 Slater 法和徐光宪修正法表示。

表1 第二周期同核双原子分子价成键轨道的重叠积分和轨道能(徐光宪修正法)

分子	单原子价电子	σ_{2s}	σ_{2p}	μ_{2s}	μ_{2p}	p	t	S_{p-p}^{σ}	S_{p-p}^{π}
B_2	$2s^2 p^1$	2.25	2.70	1.375	1.15	3.798	0.225	0.233	0.293
C_2	$2s^2 p^2$	2.50	3.01	1.75	1.495	3.807	0.225	0.233	0.293
N_2	$2s^2 p^3$	2.75	3.32	2.125	1.84	4.13	0.30	0.224	0.258
O_2	$2s^2 p^4$	2.92	3.57	2.54	2.215	5.443	0.10	0.28	0.125
F_2	$2s^2 p^5$	3.15	3.94	1.925	1.53	4.641	0.114	0.322	0.202

分子	S_{s-s}	β_{p-p}^{σ}	β_{p-p}^{π}	β_{s-s}	E_{p-p}^{σ}/J	E_{p-p}^{π}/J	E_{s-s}/J
B_2	0.465	-3.425	-4.307	-6.836	-15.36×10^{-19}	-15.74×10^{-19}	-16.66×10^{-19}
C_2	0.465	-4.608	-5.794	-9.195	-20.67×10^{-19}	-22.10×10^{-19}	-22.41×10^{-19}
N_2	0.427	-5.645	-6.50	-10.76	-26.24×10^{-19}	-26.62×10^{-19}	-28.24×10^{-19}
O_2	0.240	-9.065	-4.047	-7.77	-42.96×10^{-19}	-32.11×10^{-19}	-33.94×10^{-19}
F_2	0.359	-11.777	-7.388	-13.13	-35.60×10^{-19}	-37.70×10^{-19}	-40.11×10^{-19}

表中 σ 为屏蔽系数; S 为重叠积分; β 为积分; E 为轨道能,下同。

表2 第二周期同核双原子分子价成键轨道的重叠积分和轨道能(徐光宪修正法, $t=0$)

分子	P_{p-p}	P_{s-s}	S_{p-p}^{σ}	S_{p-p}^{π}	β_{p-p}^{σ}	β_{p-p}^{π}	E_{p-p}^{σ}/J	E_{p-p}^{π}/J
B ₂	3.460	4.136	0.264	0.370	-3.881	-5.439	-15.57×10 ⁻¹⁹	-16.18×10 ⁻¹⁹
C ₂	3.507	4.106	0.264	0.371	-5.221	-7.336	-20.94×10 ⁻¹⁹	-21.78×10 ⁻¹⁹
N ₂	3.829	4.423	0.303	0.318	-7.636	-8.014	-27.09×10 ⁻¹⁹	-27.24×10 ⁻¹⁹
O ₂	5.071	5.815	0.319	0.150	-10.328	-4.856	-35.01×10 ⁻¹⁹	-32.54×10 ⁻¹⁹
F ₂	4.11	5.17	0.324	0.273	-11.856	-9.985	-39.63×10 ⁻¹⁹	-38.87×10 ⁻¹⁹

在计算表1的数据时, t 值不等于0, 表示 s 轨道和 p 轨道有相互作用。表1中数据表明, 第二周期同核双原子分子由 p 轨道重叠形成 σ 和 π 键时, 从左到右 σ 键重叠积分 B₂ 与 C₂ 相同, 到 N₂ 时变小, 到 O₂ 时又变大; π 键重叠积分 B₂ 与 C₂ 相同, 到 N₂ 时变小, 到 O₂ 时继续变小; 最后得到的轨道能符合我们常见的能级顺序, 即在 B₂、C₂、N₂ 分子中, 都有 $E_{2s}^{\sigma} < E_{2p}^{\pi}$, $E_{2p}^{\pi} < E_{2p}^{\sigma}$, 并且相同形式轨道的轨道能按 B₂、C₂、N₂ 的顺序依次下降, 但变化梯度不大; 当到 O₂ 时, $E_{2p}^{\pi} > E_{2p}^{\sigma}$, 发生了能级交错, 并且 O₂ 中的 E_{2s}^{σ} 、 E_{2p}^{σ} 、 E_{2p}^{π} 大大低于 N₂ 对应的数值, 与实际变化趋势符合。数据还说明, 同一分子中, 轨道的重叠积分越大, 轨道相互作用越强, 轨道能越低, 与通常预期一致。但 π 轨道的重叠积分不一定比 σ 轨道的重叠积分小。

在表2数据中, t 值等于0(表中略去), 设想 s 轨道和 p 轨道无相互作用。表2中数据略去了 E_{s-s} 。数据表明, 第二周期同核双原子分子由 p 轨道重叠形成 σ 和 π 键时, 从左到右 σ 、 π 键重叠积分, 分子轨道能变化趋势与表1基本相同, 即与实际变化趋势符合。

表3 第二周期同核双原子分子价成键轨道的重叠积分和轨道能(Slater法, $t=0$)

分子	$\mu_{2s}=\mu_{2p}$	p	S_{p-p}^{σ}	S_{p-p}^{π}	β_{p-p}^{σ}	β_{p-p}^{π}	E_{p-p}^{σ}/J	E_{p-p}^{π}/J
B ₂	1.30	3.911	0.311	0.303	-4.572	-4.454	-15.85×10 ⁻¹⁹	-15.80×10 ⁻¹⁹
C ₂	1.625	3.812	0.303	0.318	-5.992	-6.288	-21.26×10 ⁻¹⁹	-21.38×10 ⁻¹⁹
N ₂	1.95	4.06	0.323	0.213	-8.14	-6.880	-27.29×10 ⁻¹⁹	-26.78×10 ⁻¹⁹
O ₂	2.275	5.208	0.304	0.146	-9.842	-4.727	-34.82×10 ⁻¹⁹	-32.46×10 ⁻¹⁹
F ₂	2.60	6.985	0.171	0.046	-6.254	-1.682	-37.15×10 ⁻¹⁹	-34.59×10 ⁻¹⁹

在表3中, 由于在计算有效核电荷时, 没有区分 s 轨道和 p 轨道, $\mu_{2s}=\mu_{2p}$ 表示它们的有效核电荷相同, 得到的结果与表2不同, 特别是 N₂ 形成 p 轨道的 σ 、 π 键的轨道能级顺序是 $E_{2p}^{\pi} > E_{2p}^{\sigma}$, 没有发生交错; B₂ 中也没有发生 E_{2p}^{π} 与 E_{2p}^{σ} 的交错; O₂ 和 F₂ 的能级顺序没有变化。这和早期文献提供的能级顺序是一致的^[25]。C₂ 中有能级交错, 与早期文献稍有出入。经核对积分表, C₂ 中 p 轨道形成的 σ 、 π 键, 在相同条件下的积分值都是 $S_{p-p}^{\sigma} < S_{p-p}^{\pi}$ 。

3 关于 NO 的价电子轨道能级顺序

在现有描述 NO 的两种价电子轨道能级顺序(① $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x}^*)^1$ 或 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2(2\pi)^{1[1-7]}$; ② $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^1$ 或 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^{1[8-14]}$)中, 究竟哪一种正确地表示了 NO 的价电子能级或结构呢? 理论和实验都已经给出了正确答案^[7,26-27], 即 NO 的价电子能级或结构应是①。

我们也用 Slater 法和徐光宪修正法分别计算得到了 NO 和 CO 的 E_{2p}^{π} 与 E_{2p}^{σ} 轨道重叠积分和轨道能级顺序(表4)。数据表明,按 Slater 法计算有效核电荷得到的能级顺序与实际不符;按徐光宪修正法计算有效核电荷得到的能级顺序与实际是一致的。

表4 异核双原子分子 NO 和 CO 价成键轨道的重叠积分和轨道能

分子	p	t	S_{p-p}^{σ}	S_{p-p}^{π}	β_{p-p}^{σ}	β_{p-p}^{π}	E_{p-p}^{σ}/J	E_{p-p}^{π}/J
NO(Slater 法)	4.596	0.076	0.322	0.205	-9.270	-5.901	-67.56×10^{-19}	-62.16×10^{-19}
CO(Slater 法)	4.169	0.167	0.286	0.250	-7.457	-6.519	-59.69×10^{-19}	-58.18×10^{-19}
NO(徐光宪修正法)	4.411	0.40	0.185	0.20	-5.324	-5.756	-61.24×10^{-19}	-61.93×10^{-19}
CO(徐光宪修正法)	3.966	0.72	0.035	0.153	-0.913	-3.989	-48.72×10^{-19}	-53.65×10^{-19}

4 结论

在计算轨道能时,如果不考虑 2s 和 2p 轨道的能级差,将导致能级顺序与实际不符。用徐光宪修正法修正过的核外电子有效核电荷可以得到与实际相符的结果。

参 考 文 献

- [1] 李炳瑞. 结构化学. 北京:高等教育出版社,2004
- [2] 周公度,段连运. 结构化学基础. 第4版. 北京:高等教育出版社,2008
- [3] 黄可龙. 无机化学. 北京:科学出版社,2007
- [4] 林梦海,林银钟. 结构化学. 北京:科学出版社,2004
- [5] 江元生. 结构化学. 北京:高等教育出版社,1997
- [6] 潘道皑,赵成大,郑载兴. 物质结构. 北京:高等教育出版社,1989
- [7] 徐光宪,王祥云. 物质结构. 第2版. 北京:科学出版社,2010
- [8] 北京师范大学,华中师范大学,南京师范大学. 无机化学(下册). 第4版. 北京:高等教育出版社,2002
- [9] 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学. 第5版. 北京:高等教育出版社,2006
- [10] 宋天佑,程鹏,王杏乔,等. 无机化学(上册). 第2版. 北京:高等教育出版社,2009
- [11] 河北师范大学. 无机化学(下册). 北京:高等教育出版社,2005
- [12] 张德聪. 结构化学. 广州:华南理工大学出版社,2000
- [13] 顾学成. 无机化学反应机理. 北京:化学工业出版社,2009
- [14] 刘新锦,朱亚先,高飞. 无机元素化学. 北京:科学出版社,2005
- [15] 北京师范大学,华中师范大学,南京师范大学. 无机化学(上册). 第4版. 北京:高等教育出版社,2002
- [16] 武汉大学,吉林大学. 无机化学. 第3版. 北京:高等教育出版社,1998
- [17] 陈启明,高剑南,倪行. 物质结构学习指导. 第2版. 北京:科学出版社,2010
- [18] Slater J C. *Phys Rev*,1930,36:57
- [19] 徐光宪,赵学庄. 化学学报,1956,22:441
- [20] 乔利 W L. 无机化学原理. 王盛水译. 北京:高等教育出版社,1988
- [21] Mulliken R S. *J Phys Chem*,1952,20:295
- [22] Mulliken R S, Rieke C A, Orloff D, et al. *J Phys Chem*,1949,17:1248
- [23] Wolfsberg M, Helmholz L. *J Chem Phys*,1952,20:837
- [24] Hinze J, Jaffe H. *J Am Chem Soc*,1962,84:540
- [25] 徐光宪. 物质结构(上册). 北京:人民教育出版社,1961
- [26] 高剑南,倪行. 无机化学,1987,3(1):75
- [27] 周公度. 大学化学,1988,3(2):30