

相对论效应对 AH_2 化合物($A = Be, Mg, Ca, Sr, Ba$)构型的影响规律探讨

李婷婷 许 兵 俞文杰 王雪峰*

(同济大学化学科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 讨论了相对论效应对分子构型的影响。选取第IIA族金属氢化物为介绍对象, 探讨了该族金属氢化物结构变化趋势以及稳定结构中A—H键的自然键轨道(NBO)数据变化趋势, 分析总结了相对论效应在轨道杂化理论中的应用并提出教学建议。

关键词: 大学化学; 相对论效应; 杂化轨道; 第IIA族氢化物

中图分类号: O611.2; G64

Discussion on the Relativistic Effects on Structures of AH_2 ($A = Be, Mg, Ca, Sr, Ba$) Compounds

LI Ting-Ting XU Bing YU Wen-Jie WANG Xue-Feng*

(School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China)

Abstract: We report here the relativistic effects on molecular configuration. The most stable states of group IIA metal hydride were calculated by density functional calculation and we discussed the relationship between the AH_2 molecule structure and the NBO data of A—H bond. The application of the relativistic effects in hybrid orbital was concluded and some advice was given about chemical education in college.

Key Words: University chemistry; Relativistic effects; Hybrid orbital; Group IIA metal hydride

我们知道, $BeCl_2$ 化合物是典型的由 sp 杂化轨道形成的化合物。由于 Be 的 $2s$ 轨道上的电子被激发到 $2p$ 轨道上, 形成两个 sp 杂化轨道, 两个轨道的夹角为 180° , 再分别与 Cl 原子的 p 轨道形成 σ 键, 所以 $BeCl_2$ 的分子结构是直线型。然而随着科学研究的日益发展, 人们发现与 Be 处于同一族的二氢化合物 AH_2 ($A = Be, Mg, Ca, Sr, Ba$), 随着原子序数的增加, 最稳定的分子构型从直线型变成折线结构^[1,2], 表明随着重原子的加入, sp 杂化已经不起主导作用, 此时相对论效应对结构的影响凸显出来。下面我们就 AH_2 的分子构型和化学键的组成进行分析, 讨论相对论效应对第IIA族金属氢化物结构变化趋势的影响, 并在此基础上提出教学上的合理建议, 希望能够使学生认识并利用相对论效应这一基本原理, 来解释相关化合物结构变化的规律。

1 AH_2 系列分子构型

我们运用 Gaussian 09 软件优化了 AH_2 系列分子在势能面上的最稳定结构, 为了从计算结果上体

*通讯作者, Email: xfwang@tongji.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金项目(21371136)

现相对论效应对 AH_2 分子结构的影响, 我们分别对 AH_2 分子进行两组计算: 一组H、Be、Mg原子使用6-311++G(3df, 3pd)基组, Ca、Sr和Ba原子使用考虑相对论效应的SDD基组; 另一组Be、Mg、Ca、Sr和Ba均使用不考虑相对论效应的Stuttgart_ECPnXY^[3,4]基组计算(Be、Mg: X = S, Y = DF; Ca、Sr、Ba: X = M, Y = HF)。所有计算均使用B3LYP计算方法。图1为由两组基组分别优化的 AH_2 分子在势能面上的最稳定结构, 其中第一列结构使用考虑相对论效应的基组计算(其中对H、Be、Mg使用6-311++G(3df, 3pd)基组, Ca、Sr和Ba使用考虑相对论效应的SDD基组), 第二列结构使用不考虑相对论效应的Stuttgart_ECPnXY基组计算。

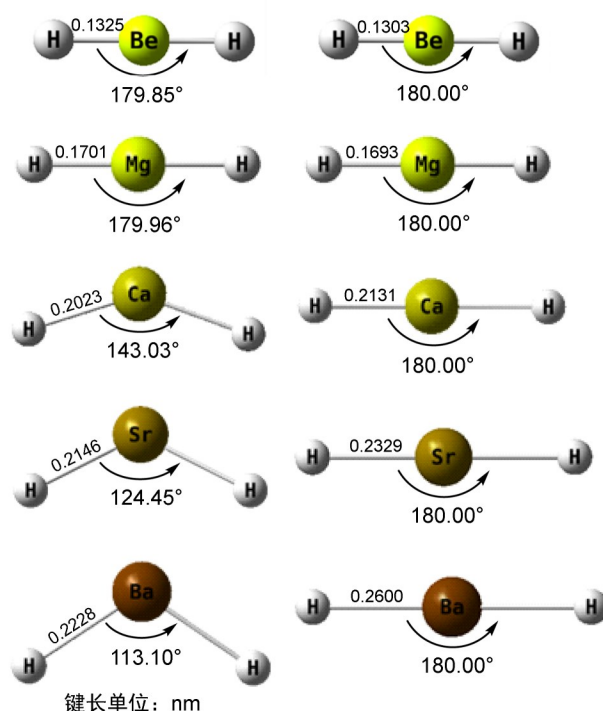


图1 B3LYP优化所得 AH_2 的最稳定结构

从计算结果来看, 比较了考虑相对论效应和不考虑相对论效应的情况, 对于 BeH_2 和 MgH_2 , 考虑相对论效应时H—A—H的夹角近似为 180° (H—Be—H夹角 179.85° , H—Mg—H夹角 179.96°), 与传统教科书中的内容一致。而从 CaH_2 分子开始, 考虑相对论效应时的最稳定构型变成折线结构, H—A—H的夹角从 143.03° (Ca)逐渐减小到 113.10° (Ba), 由于A原子的增大, H—A的键长也逐渐增长; 而不考虑相对论效应时, AH_2 分子的稳定构型一直都是直线型, H—A—H的夹角始终是 180.00° 。

另一方面, 我们又比较了考虑相对论效应情况下 AH_2 分子的直线构型和折线构型的能量差。图2左边为 AH_2 为直线结构时的能量(视为 $0.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 右边为折线结构的能量(相对能量), 从图中可观察到, 随着A原子序数的增加, 折线结构相对直线结构的能量越来越小, 折线结构取代直线结构变成了 AH_2 分子的最稳定构型(global minima)。此结果与实验值相符^[1,2], 由此可见, 相对论效应对 AH_2 分子构型的影响十分显著。

2 NBO (自然键轨道)数据

表1为两种基组计算的 AH_2 分子最稳定结构的NBO数据。在使用考虑相对论效应的

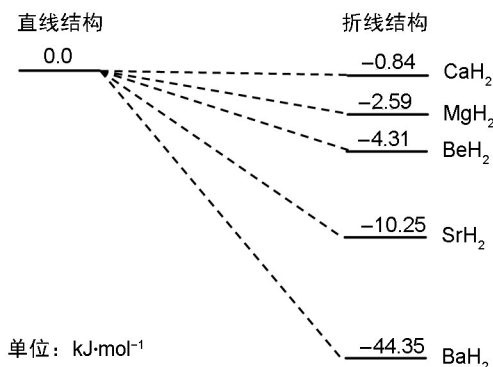
图2 AH₂分子直线结构和折线结构的能量比较(使用考虑相对论效应基组)

表1 A原子在A—H键中的NBO数据

基组	轨道	杂化成分/%				
		Be—H	Mg—H	Ca—H	Sr—H	Ba—H
6-311++G (3df, 3pd)/SDD	<i>s</i>	49.84	49.59	40.87	42.52	36.81
	<i>p</i>	49.98	49.86	33.16	13.86	1.70
	<i>d</i>	0.16	0.40	35.98	43.62	61.35
Stuttgart_ECPnXY	<i>s</i>	49.84	49.76	40.15	41.05	30.51
	<i>p</i>	49.98	49.94	50.00	50.00	49.70
	<i>d</i>	0.16	0.24	9.85	8.95	19.49

6-311++G (3df, 3pd)/SDD基组计算的成分中, 从BeH₂到BaH₂, A—H键中A原子的*s*轨道成分的比例由49.84% (Be)减少到36.81% (Ba), 减少幅度不大; 而*p*轨道成分由49.98% (Be)减少到1.7% (Ba), 减少幅度较大。与之相反的是次内层*d*轨道的比例由0.16% (Be)增加到61.35% (Ba), 大幅升高, 表明随着重原子的参与, 次内层*d*轨道取代最外层*p*轨道, 成为成键的主要因素。而在Stuttgart_ECPnXY^[3]基组计算的组分中, 价层*s*轨道成分的比例在逐渐降低, 价层*p*轨道成分却没有太大的变化, 次内层*d*轨道的成分虽然在逐渐上升, 但其增长的幅度较小, 没有前一组数据大, 成键的主要成分还是*s*和*p*轨道。

我们知道, 离核越近的电子, 由于所受的核吸引力越强, 其平均速度就越大, 当其平均速度增大到较之光速已不能忽略的时候, 相对论效应便越发显著。由式(1)^[5-7]可知, 相对论效应使得核外电子的质量增大, 轨道半径减小, 能级就相应地降低。按照原子轨道的正交性, 1*s*轨道收缩, 必然会引起2*s*、3*s*、4*s*、5*s*以及6*s*等*ns*轨道收缩, 其能级也相应减小^[6]。但又由于对称性的差异, *s*轨道收缩后, 其轨道上的电子对核的屏蔽效应会随之增大, 使得外层*d*和*f*轨道的有效电荷减小, *d*和*f*轨道的径向分布会出现膨胀, 能级升高。

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (1)$$

表2为碱土金属A (A = Be, Mg, Ca, Sr, Ba)的核外电子排布。可以看出, 碱土金属A的核外均有空的*p*轨道, 若在成键时不考虑相对论效应, 则与BeCl₂分子一样, *s*轨道上的电子被激发到*p*轨道上, 形成2个*sp*杂化轨道, 分别与H原子的*s*轨道形成σ键, 使得3个原子按照直线型排列, 所形成的AH₂分子自然是直线型。当考虑相对论效应时, 外层的*s*轨道收缩, 而外层空的*p*轨道膨胀, 不容易发生*sp*杂化, 而此时次内层的*d*轨道径向膨胀, *ns*轨道与(*n* - 1) *d*轨道的能量差降低, 使得*s*轨道能与*d*轨道越来越容易形成杂化。由表2中成键轨道数据也可以看出, 从CaH₂开始, 次内层*d*轨道就参

表2 碱土金属A的核外电子排布

分子	核外电子排布	主要成键轨道
BeH ₂	[He] 2s ²	2s、2p _z
MgH ₂	[Ne] 3s ²	3s、3p _z
CaH ₂	[Ar] 4s ²	4s、3d _{xy} 、3d _{x²-y²} 、3d _{z²}
SrH ₂	[Kr] 5s ²	5s、4d _{xy} 、4d _{x²-y²} 、4d _{z²}
BaH ₂	[Xe] 6s ²	6s、5d _{xy} 、5d _{x²-y²} 、5d _{z²}

与了成键。不同于纺锤形的 p 轨道,花瓣形的 d 轨道使得新形成的杂化轨道不再是直线型,而是成为折线型,当杂化轨道与H原子的 s 轨道成键时,折线型的杂化轨道使得3个原子不再按照直线型排列,从而导致AH₂分子成为了折线型。从BeH₂到BaH₂,A—H成键的杂化成分中 d 轨道的成分不断增加,使得AH₂分子的弯曲程度更大,H—A—H键角越来越小。

3 教学上的建议

在大学本科的结构化学教学中,分子结构占有重要地位,相对论效应对分子构型的影响显然是不可忽略的,但目前在大学化学的课堂上,对相对论效应的教学是一带而过的,并没有充分重视这个领域的教学,尤其是相对论效应对化学键的影响没有直观地展示给学生。目前计算软件非常丰富,建议教学时可引进一些相关计算软件,如Gaussian等,让学生从数据中寻找相对论效应的影响规律,将无形的数据和有形的分子结构有机结合起来,透过分子构型理解分子成键的本质,这会给学生留下深刻的印象,从而达到充分掌握相对论效应的目的。

参 考 文 献

- [1] Wang, X. F.; Andrews, L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 610.
- [2] Wang, X. F.; Andrews, L. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11511.
- [3] Kaupp, M. P.; Schleyer, V. R.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1360.
- [4] Fuentealba, P.; Szentpaly, L. V.; Preuss, H.; Stoll, H. *J. Phys. B* **1985**, *18*, 1287.
- [5] 严成华. 化学通报, **1983**, No. 1, 42.
- [6] 周公度. 大学化学, **2005**, *20* (6), 50.
- [7] 周公度. 大学物理, **2005**, *24* (12), 8.