

计算化学在分子轨道教学中的应用

周玉芬^{1,2} 杨艳菊¹ 滕波涛^{1,*}⁽¹⁾浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华 321004;⁽²⁾金华职业技术学院制药与材料工程学院, 浙江 金华 321007)

摘要: 分子轨道理论是理解分子电子结构与微观性质的重要理论之一, 也是本科生与研究生结构化学教学中的重点与难点。学生对原子轨道组合形成分子轨道、分子轨道能级交叉混合等知识的理解缺乏形象直观、定量的认识。本文通过基于量子化学或密度泛函理论的 Gaussian 03 计算软件, 计算、绘制并分析了 F₂、O₂、N₂、HF、CO 等的分子轨道能级图, 将学生较难理解的内容定量、直观地呈现出来, 形象地解释了分子轨道成键原则与电子填充原则等分子轨道理论中的重难点, 加深了学生对分子轨道理论的理解, 特别是 *sp* 轨道混杂导致的 σ_{2p_z} 与 π_{2p} 轨道能级交叉这一难点, 激发了学生学习的主动性和积极性, 提高了教学质量。在此基础上, 利用分子轨道理论分析了 CO₂ 的电子结构, 使学生学会应用分子轨道理论解决实际问题, 巩固了相关课堂理论知识。

关键词: 分子轨道理论; 计算化学; 轨道混杂; 能级图

中图分类号: G64; O621.1

Application of Computational Chemistry into the Teaching of Molecular Orbital Theory

ZHOU Yu-Fen^{1,2} YANG Yan-Ju¹ TENG Bo-Tao^{1,*}⁽¹⁾College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang Province, P. R. China;⁽²⁾College of Pharmaceutical and Material Engineering, Jinhua Polytechnic, Jinhua 321007, Zhejiang Province, P. R. China)

Abstract: Molecular orbital (MO) theory is one of the most important theories to understand the electronic structure and microscopic properties, and it is also the key and difficult point in the teaching of inorganic chemistry and theoretical chemistry for undergraduate and graduate students. Since there is lack of the intuitive and quantitative diagrams for the formation of molecular orbitals from the atomic orbitals, as well as the *s-p* orbital mixing and the energy level crossing in the present textbook, students have difficulty in understanding the MO theory. In this paper, we introduce the computational chemistry into the teaching of the MO theory. Based on the theoretical results calculated by Gaussian 03 program, the images and energy levels of molecular orbitals for F₂, O₂, N₂, HF and CO are obtained and analyzed, which makes the abstract theory quantitative, intuitive, and easily to understand. Correspondingly, the rules of molecular orbital bonding and electron filling are well explained, which helps students to better understand the MO theory, especially for the *s-p* orbital mixing and the energy level crossing of σ_{2p_z} and π_{2p} orbitals. According to the molecular orbital analysis of F₂, O₂, N₂, HF and CO, the electronic configuration of CO₂ is analyzed by using MO theory. On the basis of the teaching practice above, the students' initiative and enthusiasm are greatly improved, and the effective learning of MO theory is realized.

*通讯作者, Email: tbt@zjnu.cn

Key Words: Molecular orbital theory; Computational chemistry; Orbital mixing; Energy-level diagram

1 引言

分子轨道理论是处理多原子分子结构的一种有效的近似方法,是原子轨道理论对分子的自然推广,也是化学键理论的重要内容^[1]。分子轨道注重分子的整体性,认为分子中的电子围绕整个分子运动。分子轨道理论较好地解释了多原子分子的电子结构。在分子轨道理论教学中,一方面,电子填充规则与成键规则比较抽象;另一方面,现有教材通常是给出 s 、 p 原子轨道能级及其组合形成的分子轨道能级分布的定性示意图,缺乏定量的数据及相应轨道的形状^[2]。这对理解 F_2 分子轨道结构是没有问题的,但是当理解 N_2 分子轨道中 sp 轨道混合及 σ_{2p_z} 与 π_{2p} 轨道能级交叉时,容易使学生产生理解方面的困难。如何理解 s 、 p 轨道能级相差较小,导致 s 、 p 轨道混合及 σ_{2p_z} 与 π_{2p} 轨道能级出现交叉?如果能够给出定量的数据,并画出相应轨道的形状,这样就能够方便直观地帮助学生理解这些分子的轨道结构以及分子轨道理论中电子填充与成键规则了。

然而,由于学生的理论知识水平与授课学时数有限,要学生手工去求解薛定谔方程来定量获得这些分子的轨道结构几乎是不可能的。随着理论计算化学及其应用程序的快速发展与高性能计算机的普及^[3],使得我们能够利用理论计算软件来帮助学生获取分子轨道的能级及形状等电子结构信息,结合课堂中的分子轨道理论知识,使抽象、晦涩的分子轨道理论跃然纸上,形象立体,能够从定性、定量等多角度帮助学生理解分子轨道理论。

本文作者利用 Gaussian 03 软件^[4]计算了典型分子的轨道结构,通过分析轨道能级图,将分子轨道理论中抽象的电子填充与成键规则形象地展示出来;并将难于理解的轨道混合及能级交叉进行了定性、定量的分析,使抽象复杂的教学内容变得形象简单,提高了教学质量。

2 计算方法

本文利用 Gaussian 03 软件在 B3LYP/6-31G*理论水平下对 F_2 、 O_2 、 N_2 、HF、CO等分子进行了几何构型优化^[5,6],在此基础上计算了轨道能级、形状和电子排布,并画出相应的分子轨道能级图,如图1-图5所示。

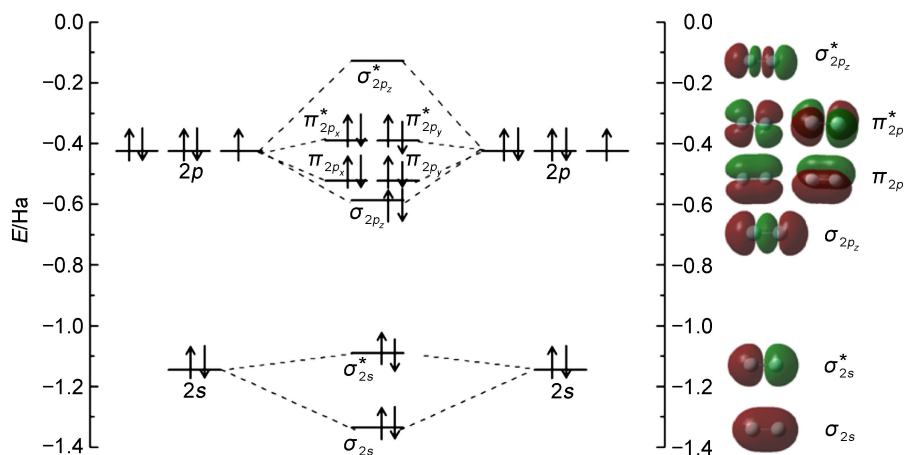
3 结果与讨论

3.1 F_2 与 O_2 分子轨道

F_2 、 O_2 、 N_2 与CO等分子的 $1s$ 电子为内层电子,与 $2s$ 、 $2p$ 轨道电子能量相差比较大,在分子相互作用成键的过程中变化较小。因此,本文重点分析其价层电子在成键中的分子轨道。图1给出了 F_2 的分子轨道能级、形状和电子排布图。

由图1可以看出,2个F原子的 $2s$ 轨道相互作用,形成 F_2 分子的 σ_{2s} 成键与 σ_{2s}^* 反键轨道,对应的能级分别为-1.336与-1.090 Ha; F原子的 $2p$ 轨道有5个电子,当两个F原子上的 $2p_z$ 原子轨道相互作用时,形成了 F_2 分子的 σ_{2p_z} 成键与 $\sigma_{2p_z}^*$ 反键轨道,对应的能级分别为-0.587与-0.127 Ha;当两个F原子上的 $2p_x$ 原子轨道相互作用时,形成了 F_2 分子的 π_{2p_x} 成键与 $\pi_{2p_x}^*$ 反键轨道,对应的能级分别为-0.523与-0.391 Ha;由于 $2p_y$ 原子轨道能级、形状均与 $2p_x$ 相同,其形成的分子轨道也与之相同,只是 π_{2p_y} 与 $\pi_{2p_y}^*$ 轨道方向与 x 轴垂直。

根据能量最低原则与鲍林不相容原理,电子应从能级最低的轨道填充,因此价层电子依次填充 σ_{2s} 、 σ_{2s}^* 、 σ_{2p_z} 、 π_{2p_x} 与 π_{2p_y} 、 $\pi_{2p_x}^*$ 与 $\pi_{2p_y}^*$ 。由于 $\sigma_{2p_z}^*$ 反键轨道能级较高,所以该反键轨道未填充电子。

图1 F_2 的分子轨道能级图、轨道形状和电子排布

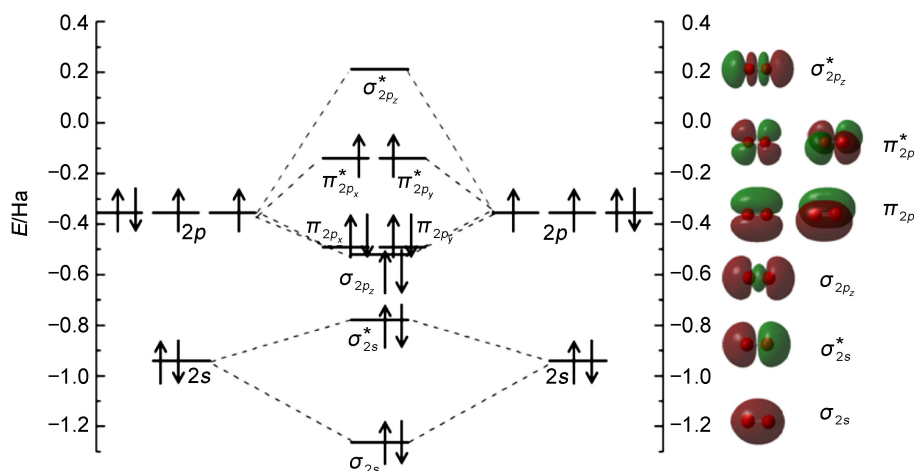
因此, F_2 分子基态的价层电子组态为 $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^2(\pi_{2p_y}^*)^2$, 按照键级的定义可以计算得到其键级为 1。

通过利用量子化学计算软件 Gaussian 03 计算获得了原子轨道及其形成的分子轨道的能量, 不仅给学生定性的解释, 而且是定量的概念。同时, 通过计算得到了不同能级的电子轨道图, 直观形象, 大大提高了学生对分子轨道理论的感性认识及学习兴趣。

此外, 根据计算得到的不同能级轨道图, 可以非常形象地理解轨道的对称性及相应命名。以键轴中心为原点, 如果轨道中心对称, 称为 g 轨道; 如果中心反对称, 称为 u 轨道^[7]。因此, 对同核双原子分子轨道, 其 σ 与 π^* 轨道为中心对称, 表示为 σ_g 与 π_g ; σ^* 与 π 轨道为中心反对称, 表示为 σ_u 与 π_u 。故 F_2 分子基态的价层电子组态也可按照对称性记为 $(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$ 。

O 原子的电子结构为 $1s^2 2s^2 2p^4$, 较 F 原子少一个 p 电子。根据能量最低原则, 外层电子依次填充至 σ_{2s} 、 σ_{2s}^* 、 σ_{2p_z} 与 π_{2p} 轨道。根据 hunds 规则, 剩余的 2 个 p 电子自旋平行地填充到 $\pi_{2p_x}^*$ 与 $\pi_{2p_y}^*$ 轨道上, 如图 2 所示。

因此, O_2 分子是顺磁性的, 其基态的价层电子组态为 $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2(\sigma_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^1(\pi_{2p_y}^*)^1$; 按照对称性命名记为 $(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$ 。另一方面, 由图 2 还可以看出, O 原

图2 O_2 的分子轨道能级图、轨道形状和电子排布

子的 $2s$ 与 $2p$ 轨道能级分别为 -0.940 与 -0.356 Ha, 能级差为 0.584 Ha; O_2 分子的 σ_{2p_z} 与 π_{2p}^* 轨道能级分别为 -0.521 与 -0.491 Ha, 两者能级比较接近。

3.2 sp 分子轨道混杂

N原子较O原子少一个 p 电子, 因此由2个N原子组成的 N_2 分子的 $1\pi_g$ 轨道没有电子填充^[8]。另外, 与 O_2 和 F_2 的分子轨道不同, N_2 的 $3\sigma_g$ 与 $1\pi_u$ 轨道能级分别为 -0.426 与 -0.462 Ha, 即 N_2 的 $3\sigma_g$ 轨道能量高于 $1\pi_u$ 轨道, 出现了能级交叉, 如图3所示。

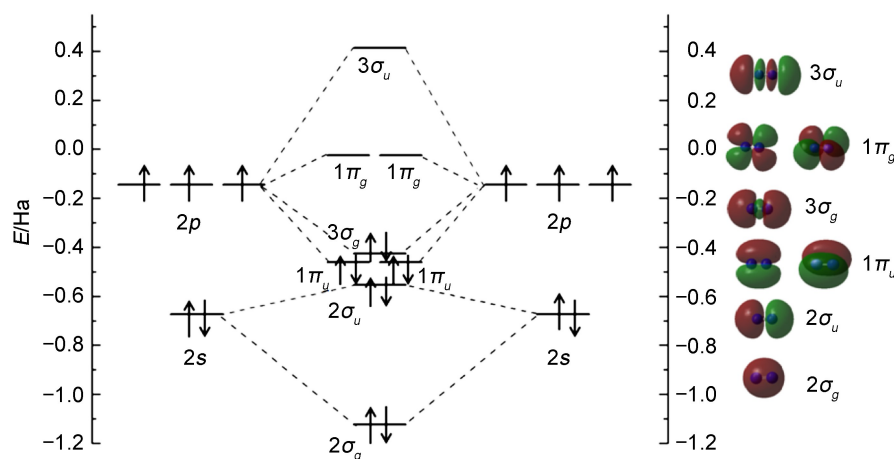


图3 N_2 的分子轨道能级图、轨道形状和电子排布

这是由于N原子的 $2s$ 轨道(-0.674 Ha)与 $2p$ 轨道(-0.145 Ha)的能级差为 0.529 Ha, 较 F_2 (0.720 Ha)与 O_2 (0.584 Ha)的能级差小, 如果仍按照类 F_2 分子轨道排列, 其 $2\sigma_g$ 与 $3\sigma_g$ 、 $2\sigma_u$ 与 $3\sigma_u$ 轨道间的能级较 F_2 与 O_2 相应轨道的差值减小。由于两者对称性一致, 导致其分子轨道发生相互作用, 使 $3\sigma_g$ 轨道上移变成弱成键, $2\sigma_g$ 轨道下降, 形成强成键; 同时 $3\sigma_u$ 上移, 通常因为能级较高, 成为空轨道, $2\sigma_u$ 轨道能量下降, 成为弱反键; 而 π 轨道的能级基本不变。因此, 导致 $3\sigma_g$ 与 $1\pi_u$ 轨道出现能级交叉, 称之为 sp 轨道混杂, 相应 N_2 分子基态的价层电子组态为 $(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$ 。

由原子间 sp 轨道能级差降低导致的 sp 轨道混杂在部分异核双原子分子中表现更为突出。图4给出了CO的分子轨道能级、形状和电子排布图。

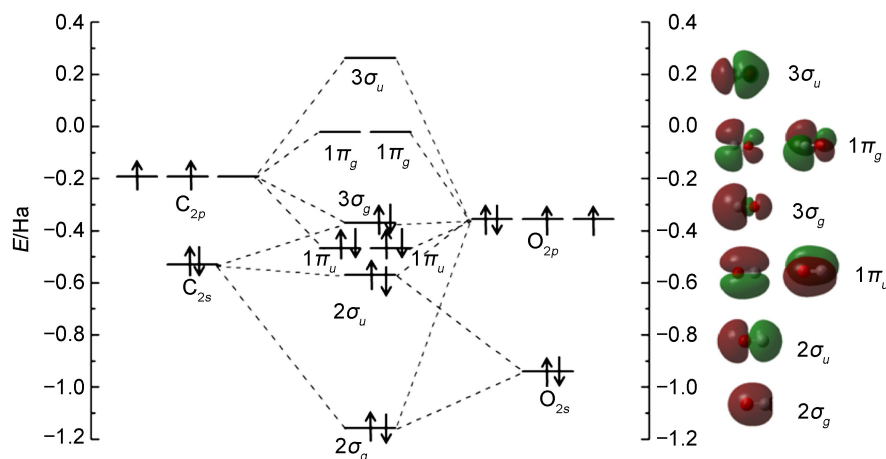


图4 CO的分子轨道能级图、轨道形状和电子排布

由于C原子的 $2s$ (-0.531 Ha)与 $2p$ (-0.192 Ha)轨道能级差降至 0.339 Ha, 同时C的 $2s$ 轨道与O原子的 $2p$ 轨道(-0.356 Ha)能级差更小, 导致其轨道混合作用更强。从图4可以看出, C原子的 $2s$ 轨道与O原子的 $2s$ 、 $2p$ 轨道相互作用, 形成CO分子的 $2\sigma_g$ 成键与 $2\sigma_u$ 反键轨道; C原子的部分 $2s$ 电子与 $2p_z$ 原子轨道与O原子的 $2p_z$ 原子轨道相互作用时, 形成了CO分子的 $3\sigma_g$ 成键与 $3\sigma_u$ 反键轨道; 当C原子上的 $2p_x$ 、 $2p_y$ 原子轨道与O原子的 $2p_x$ 、 $2p_y$ 原子轨道相互作用时, 形成了CO分子的 $1\pi_u$ 成键与 $1\pi_g$ 反键轨道。从轨道能级结构来分析, CO也出现了 $3\sigma_g$ (-0.371 Ha)与 $1\pi_u$ (-0.467 Ha)能级交叉, 其能级差(0.096 Ha)大于相应 N_2 的差值(0.036 Ha)。特别需要指出的是, 由于 sp 轨道的混合作用导致 $3\sigma_g$ 轨道能级上升, 退化为非键轨道。

图5给出了HF的分子轨道能级、形状和电子排布图。

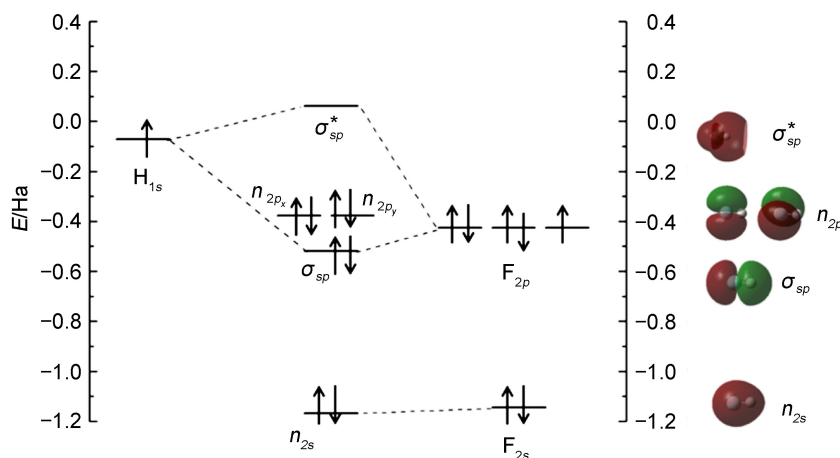


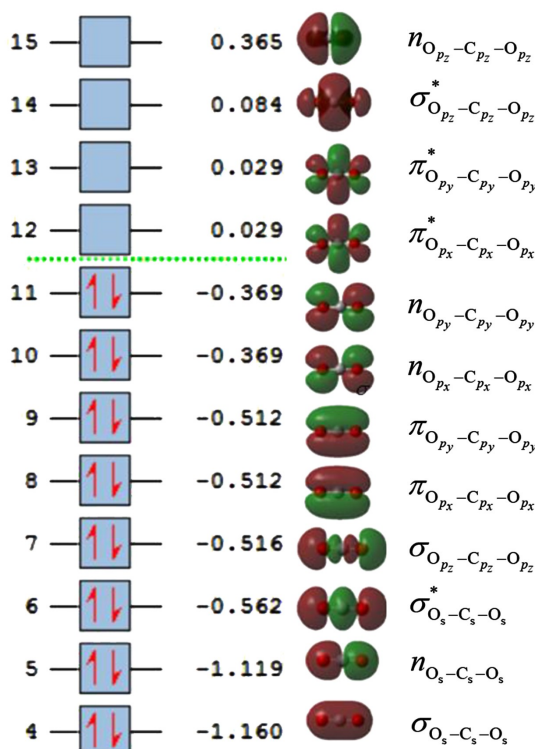
图5 HF的分子轨道能级图、轨道形状和电子排布状况

如图5所示, HF分子共有5条占据分子轨道。其中, 由于F原子 $2s$ 轨道能级很低, 故 n_{2s} 属于非键轨道。根据能级相近和对称性匹配条件, 氢原子的 $1s$ 轨道和氟原子的 $2p_z$ 轨道相互作用形成 σ_{sp} 轨道, 其能级比 $1s$ 和 $2p_z$ 原子轨道的能级都要低, 为成键分子轨道, 而 σ_{sp}^* 是对应的反键分子轨道。F原子的其他 p 轨道各有2个电子, 形成分子时, 能级基本保持不变, 故 n_{2p} 分子轨道也属于非键轨道。因此, HF分子基态的价层电子组态为 $(n_{2s})^2(\sigma_{sp})^2(n_{2p_x})^2(n_{2p_y})^2$ 。此外, 通过观察HF分子轨道形状可知, HF的分子轨道图形已失去了中心对称性。这是由于F的电负性大于H, 因此电子云偏向F原子, 形成了极性共价键。

3.3 CO₂分子能级和轨道图分析

通过F₂、O₂、N₂、CO与HF分子的轨道分析的学习, 笔者又引导学生利用分子轨道理论尝试复杂分子轨道分析, 如图6所示CO₂的轨道结构。

首先, 我们不考虑C、O原子的 $1s$ 轨道的内层电子及 sp 轨道的混杂, 利用分子轨道理论的成键三原则来定性分析一下CO₂可能的轨道结构。根据对称性匹配与能级相近原则, 按照原子轨道线性组合生成相同数量分子轨道的方法, 由2个C原子与1个O原子的 $2s$ 轨道组合产生3个分子轨道, 分别对应1个 $\sigma_{O-C_1-O_2}$ 成键、 $n_{O-C_1-O_2}$ 非键与 $\sigma_{O-C_1-O_2}^*$ 反键轨道; 由3个原子的 p_z 轨道之间组合形成 $\sigma_{O_{p_z}-C_{p_z}-O_{p_z}}$ 成键、 $n_{O_{p_z}-C_{p_z}-O_{p_z}}$ 非键和 $\sigma_{O_{p_z}-C_{p_z}-O_{p_z}}^*$ 反键轨道; 由O、C原子的 p_x 轨道组合形成CO₂分子的 $\pi_{O_{p_x}-C_{p_x}-O_{p_x}}$ 成键、 $n_{O_{p_x}-C_{p_x}-O_{p_x}}$ 非键与 $\pi_{O_{p_x}-C_{p_x}-O_{p_x}}^*$ 反键轨道。由于 p_y 原子轨道对称性与 p_x 轨道相同, 能级简并, 因此其形成的分子轨道亦与 p_x 轨道组合结果相同。

图6 CO₂能级与轨道图

轨道能级单位为Ha

由于C与O原子存在部分的 sp 轨道混杂,因此需要借助Gaussian 03软件进行计算,定量确定不同轨道的能级及形状,具体结果如图6所示。然后按照轨道能级顺序依次将CO₂的16个价电子分别填充至能级较低的8个轨道中,即获得CO₂分子基态的价层电子组态 $(\sigma_{O_s-C_s-O_s})^2(n_{O_s-C_s-O_s})^2(\sigma_{O_s-C_s-O_s}^*)^2(\sigma_{O_{p_z}-C_{p_z}-O_{p_z}})^2(\pi_{O_{p_x}-C_{p_x}-O_{p_x}})^4(n_{O_{p_x}-C_{p_x}-O_{p_x}})^4$,进而获得CO₂的最高占据轨道(HOMO)和最低未占据轨道(LUMO)分别为 $n_{O_{p_x}-C_{p_x}-O_{p_x}}$ 与 $\pi_{O_{p_x}-C_{p_x}-O_{p_x}}^*$ 。

4 结 语

笔者通过在分子轨道理论教学中引入计算化学,通过Gaussian 03量子化学软件计算分子的轨道能级及形状,使定性的理论解释上升为定量的能级概念,同时使微观的电子结构变成直观的物理图像,从而使抽象的理论具体化,大大提高了课堂教学的有效性,激发了学生的学习兴趣,培养了其理论联系实践,应用理论分析实际问题的能力。

参 考 文 献

- [1] 周公度,段连运. 结构化学基础. 第3版. 北京: 北京大学出版社, 2002.
- [2] Miessler, G. L.; Fischer, P. J.; Tarr, D. A. *Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, 2014; pp 117–164.
- [3] Martini, S. R.; Hartzell, C. J. *J. Chem. Edu.* **2015**, 92, 1201.
- [4] 侯若冰. 大学化学, **2008**, 23 (5), 29.
- [5] Esselman, B. J.; Hill, N. J. *J. Chem. Edu.* **2016**, 93, 932.
- [7] 郭顺勤. 大学化学, **1986**, 1 (2), 16.
- [8] 许 薇, 许家喜. 大学化学, **2016**, 31 (8), 60.