

由NO分子从头计算结果和紫外光 电子能谱确定NO的分子结构

高剑南

倪行

(华东师范大学)

(南京师范大学)

对于NO分子轨道的能级次序现有两种不同的说法,不少人根据NO与 O_2^+ 是等电子体,由 O_2^+ 分子的能级次序确定NO分子组态。本文用NO和 O_2^+ 从头计算结果以及NO的紫外光电子能谱相结合的方法说明NO的 5σ 轨道是弱成键轨道, 5σ 的轨道能稍高于 1π 轨道能,也就是说NO的能级次序是与 N_2 分子相同的;NO与 O_2^+ 虽是等电子体,但是能级次序并不相同,因此由 O_2^+ 的能级次序确定NO分子的电子组态是不妥的。

关键词: 从头计算 紫外光电子能谱 等电子分子 一氧化氮 能级次序 电子组态

众所周知第二周期电子数小于或等于14的双原子分子的能级次序与 N_2 分子相同,电子数等于或大于16的双原子分子的能级次序与 O_2 分子相同。那末电子数为15的NO分子其能级次序究竟同 N_2 分子还是与 O_2 分子相同?对于这个问题目前说法不一。M. Karplus^[1], D. W. Turner^[2]等认为NO分子的基组态为 $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^4 2\pi^1$,即能级次序同 O_2 分子,而R. L. Dekock^[3], R. E. Ballard^[4]等却认为NO的基组态为 $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 2\pi^1$,即能级次序同 N_2 分子。国内有关教材大多赞成前者,理由是NO与 O_2^+ 是等电子体, O_2^+ 是 O_2 分子失去一个 2π 电子后形成的,因此可按 O_2 分子能级次序确定NO分子的组态。

本文用华东师大量子化学科研组自编的HFR-SCF从头计算程序^[10]计算了NO与 O_2^+ ,计算结果和对NO紫外光电子能谱的分析表明:NO的 5σ 轨道是弱成键轨道,其轨道能稍高于 1π 的轨道能,因而R. L. Dekock等对于NO分子基组态的说法是正确的。

一. HFR-SCF从头计算NO和 O_2^+ 的结果

本文用4—31G和6—21G应用自编的从头计算程序在Victor 9000微机上计算了NO和 O_2^+ ,结果如下:

两个基组的计算结果是一致的,说明NO与 O_2^+ 的 5σ 和 1π 能级非常接近,不过NO为 5σ 能级稍高于 1π ,而 O_2^+ 为 5σ 能级稍低于 1π 。

表 1 NO和O₂⁺的总能量和轨道能Table 1 Total Energies and Orbital Energies of NO and O₂⁺

		NO		O ₂ ⁺	
bond length(Å)		1.1508		1.1227	
basis set		4-31G	6-21G	4-31G	6-21G
total energy(a.u)		-129.0462	-129.0431	-148.8994	-118.9086
coef. vir.		0.9999	0.9984	1.0008	1.0007
orbital energy (a.u)	1σ	-20.6795	-20.7054	-21.2692	-21.3372
	2σ	-15.7074	-15.7419	-21.2674	-21.3353
	3σ	-1.6381	-1.6161	-2.2944	-2.2861
	4σ	-0.9224	-0.9036	-1.5365	-1.5377
	1π	-0.6849	-0.6588	-1.2116	-1.2061
	5σ	-0.6664	-0.6108	-1.2289	-1.2112
	2π	-0.4403	-0.4098	-1.0259	-1.0083

根据 4—31G 计算得到的特征向量计算 NO 与 O₂⁺ 各轨道的电荷密度, 然后用自编的绘图程序绘制各轨道的电荷密度的等值线图。

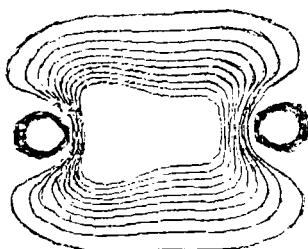


图 1 NO3σ轨道电荷密度等值图

(最外一条等值线电荷密度为 0.022 电子数/bohr³, 两条等值线的间隔 0.015 电子数/bohr³, 左 O, 右 N, 下同)

Fig.1 Contour diagram of the 3σ orbital charge density for nitric oxide (charge density of a outermost contour line is 0.022 electron No./bohr³ and spacing between two contour line is 0.015 electron No./bohr³ left stands for O, right stands for N, same as follows)

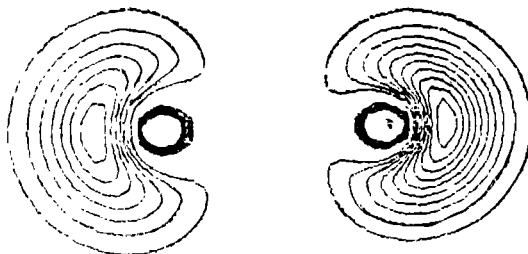
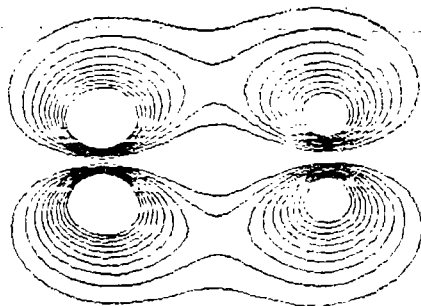
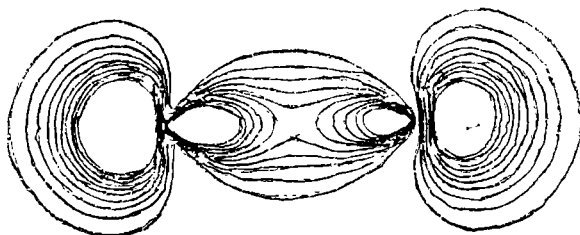
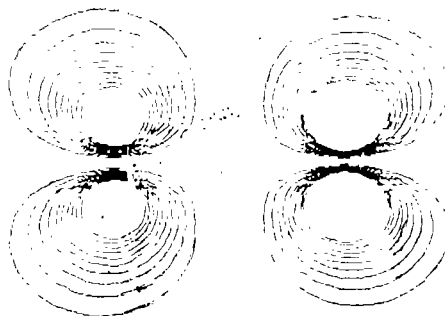


图 2 NO4σ轨道电荷密度等值图

Fig.2 Contour diagram of the 4σ orbital charge density for nitric oxide

图3 NO 1π 轨道电荷密度等值图Fig.3 Contour diagram of the 1π orbital charge density for nitric oxide图4 NO 5σ 轨道电荷密度等值图Fig.4 Contour diagram of the 5σ orbital charge density for nitric oxide图5 NO 2π 轨道电荷密度等值图Fig.5 Contour diagram of the 2π orbital charge density for nitric oxide

由图可知, NO的 3σ 轨道和 1π 轨道是典型的成键轨道, 4σ 和 2π 轨道是典型的反键轨道, 而 5σ 轨道兼有 3σ 和 4σ 的图形特征, 其两核中间有电荷密度分布, 说明它是成键轨道, 而其外侧有相当大的电荷密度, 并且显著地大于两核中间电荷密度的分布, 说明NO的 5σ 轨道是一个弱的成键轨道。

二. NO的紫外光电子能谱

NO是一个开壳层分子, 其基谱项为 $x^2\Pi$ 。在电离 2π 电子后 NO^+ 的基谱项为 $x^1\Sigma^+$ 。如果电离的是其他壳层的电子, 则都因剩余电子和 $2\pi^1$ 电子的自旋耦合方式不同而有单重态和三重态之分, 这样, 对应于同一壳层上电子的电离可有两个或多个谱项。

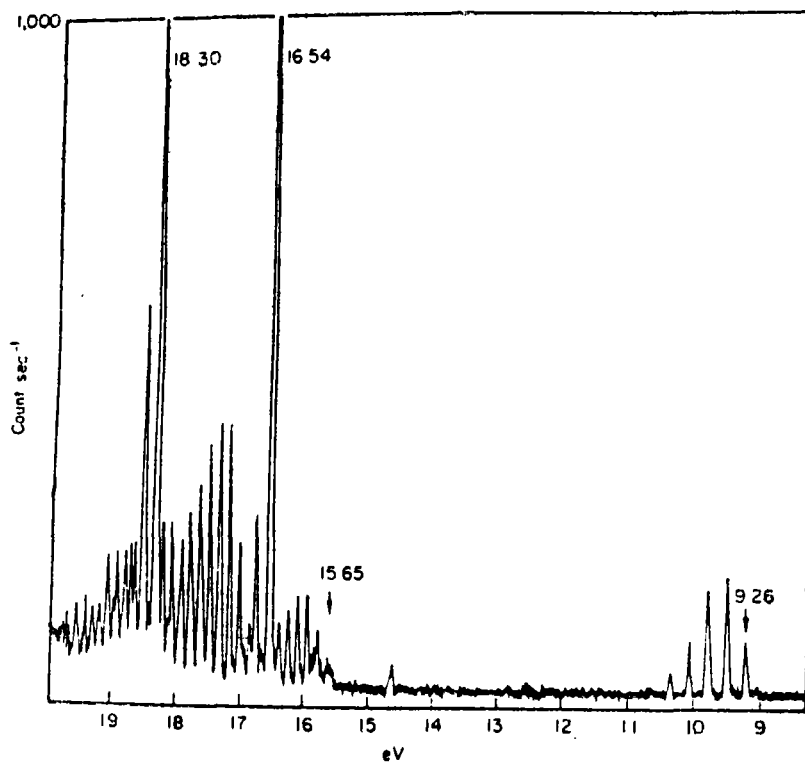


图6 NO紫外光电子能谱(He I线, 全谱)

Fig.6 UPS of nitric oxide (He I, full spectrum)

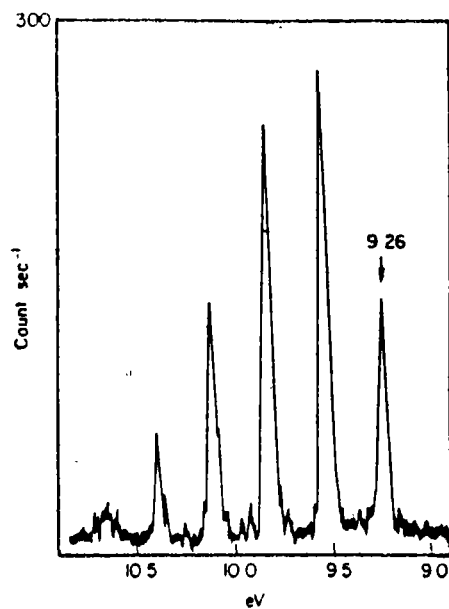


图7 NO紫外光电子能谱的第一谱带

Fig.7 UPS of nitric oxide (first band)

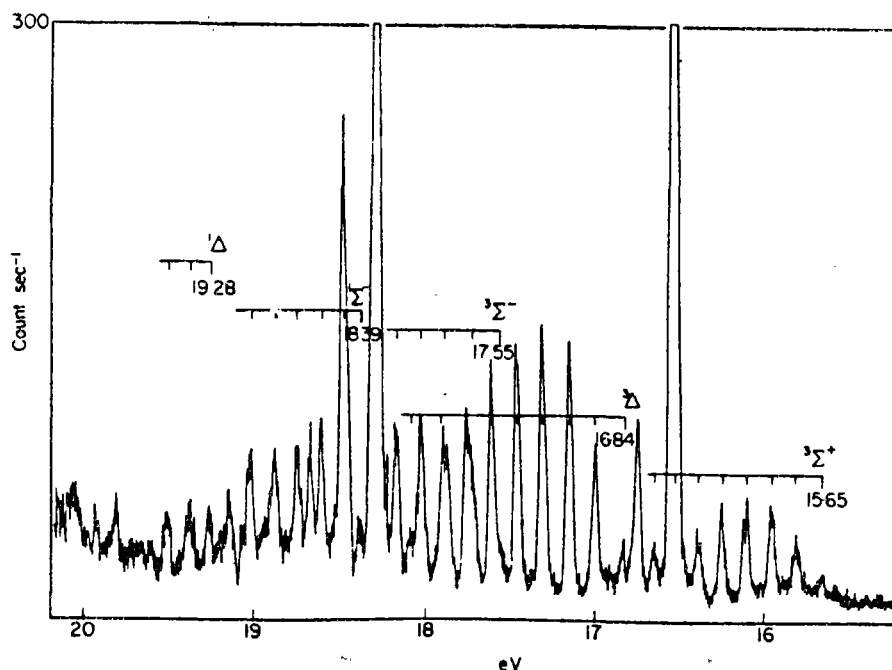
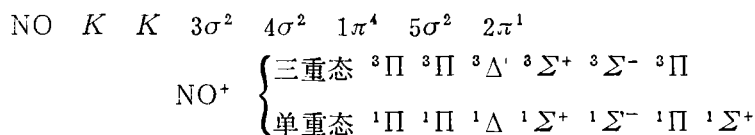


图8 NO紫外光电子能谱较高电离能的谱带

Fig.8 UPS of nitric oxide (higher ionization potentials bands)



由21.21eV的HeI线作激发源测得的NO的紫外光电子能谱⁽⁶⁾只能测得对应于最外的三个价轨道谱带(3σ电子的绝热电离能为40.6eV和43.8eV, 4σ电子的绝热电离能21.7eV⁽⁴⁾都已超过HeI线激发源的能量)。

分析紫外光电子能谱必须首先确定各个谱带的归属, 然后根据各个谱带的形状以及中性分子和各分子离子态的0—1振动频率的比较, 确定各谱带所代表的分子轨道的性质。表2列出了D. W. Turner等对于NO紫外光电子能谱分析的结果⁽⁷⁾。

根据表2对于NO各谱带的标记, 对照NO⁺各谱项符号可知, 第一谱带 $x^1\Sigma^+$ 对应于2π电子的电离; 第二、四、五、七、八谱带对应于1π电子的电离; 第三、六谱带对应于5σ电子的电离。对于电离能最小的第一谱带对应于轨道能最高的2π电子的电离, 这是不容置疑的, 问题是其他谱带的归属是否正确, 为了验证其合理性, 我们用 ΔE_{SCF} 法, 用4—31G计算了1π电子和5σ电子的垂直电离能。 ΔE_{SCF} 的计算结果如表3所示。

表中($\alpha\alpha$)是指两个未偶电子处在相同的自旋态, 而($\beta\alpha$)指未偶电子处在不同的自旋态。对于NO⁺1π³5σ²2π¹($\beta\alpha$)组态本文未作计算, 因其对应为谱项 $^1\Sigma^-$ 、 $^1\Sigma^+$ 、 $^1\Delta$, 其中 $^1\Sigma^+$ 谱带所示的1π电子的电离能已超过HeI线能量, 没有确切的实验数据。在计算 Σ_x 时采用中性分子的键长, 因而算得的是垂直电离能。

表 2 NO分子的电离能、电子状态和观察到的振动频率

Table 2 Ionization Potentials, Electronic States and Observed Vibrational Frequencies for Nitric Oxide

	state	photoelectron band	adiabatic I.P. (eV)	observed vibrational frequency (cm ⁻¹) (0-1 vibrational spacing)
NO ⁺	$x^1\Sigma^+$	1st	9.26	2260
	$^1\Sigma^+$	2nd	15.65	1200
	$^1\Pi$	3rd	16.54	1610
	$^1\Delta$	4th	16.84	1200
	$^1\Sigma^-$	5th	17.55	1200
	$^1\Pi$	6th	18.30	1450
	$^1\Sigma^-$	7th	18.39	1100
	$^1\Delta$	8th	19.28	1000
NO	$x^2\Pi$			1890 ⁽⁸⁾

表 3 NO的1 π 、5 σ 电子电离能的计算值和实验值Table 3 ΔE_{SCF} Vertical IPs and Experimental IPs of the 1 π and 5 σ Electron for Nitric Oxide

configuration	NO ⁺ 1 π^3 5 σ^2 π^1 ($\alpha\alpha$)			NO ⁺ 1 π^3 5 σ^1 2 π^1 ($\alpha\alpha$)	2 π^1 ($\beta\alpha$)
term	$^3\Sigma^+$	$^3\Delta$	$^3\Sigma^-$	$^1\Pi$	$^1\Pi$
adiabatic I.P. (expt.) eV	15.65	16.84	17.55	16.54	18.30
	av. 16.68				
NO ⁺ Ef(a.u.)	-128.4854			-128.4853	-128.4087
NO ⁺ Ei(a.u.)	-129.0462			-129.0462	-129.0462
ΔE_{SCF} (a.u.)	0.5608			0.5609	0.6375
ΔE_{SCF} (eV)	15.26			15.26	17.35

尽管计算所得的是垂直电离能，与绝热电离能的实验值相差1eV左右，但由于各谱带电离能计算值的大小次序与实验值极为吻合，所以我们的计算结果支持了D. W. Turner等对于NO各谱带归属的分析。在此基础上可进一步分析各谱带所属分子轨道的分子。

基于第一谱带 $x^1\Sigma^+$ 由多个振动峰组成，说明2 π 电子或为成键电子或为反键电子，其0—1振动频率2260cm⁻¹显著地高于中性分子NO的0—1振动频率1890cm⁻¹，说明2 π 电子电离后加强了化学键，因而2 π 轨道必为反键轨道。这由NO键长1.1508Å，电离2 π 电子后键长1.0619Å变短也能说明⁽⁹⁾。

第二、四、五、七、八谱带对应于1 π 电子的电离，它们都具有复杂的振动精细结构，其0—1振动频率1000~1200cm⁻¹显著地低于中性分子的0—1振动频率，因而

1π 轨道为较强的成键轨道。

剩下第三、六谱带与图中其他谱带不同，它们仅由一、二个振动峰组成，如同 N_2 、CO的紫外光电子能谱中 5σ 轨道的谱带结构，属于非键电子或弱成键、弱反键电子的电离。又因 $0-1$ 振动频率 1610 、 1450cm^{-1} 虽然低于 1890cm^{-1} ，但其偏离程度远小于 1π 电子的电离，所以这两个谱带所对应的 5σ 轨道是弱成键轨道。

以上对于NO紫外光电子能谱图的分析与对NO图分子轨道的电荷密度等值图的分析是一致的。另外， 5σ 轨道所对应的谱带落在 1π 轨道诸谱带之中，说明这两个轨道的能量是极其接近，这与计算结果也是一致的。

三. 结论

(1) NO的计算结果和对NO紫外光电子能谱的分析说明NO分子的 5σ 轨道为弱成键轨道， 5σ 轨道能稍高于 1π 轨道能，也就是说NO的能级次序与 N_2 分子是相同的。

(2) NO与 O_2^+ 虽是等电子体，但是能级次序并不相同，因此由 O_2^+ 的能级次序确定NO的电子组态是不妥的。

致谢：本文得到潘道昭教授的指导和林海伦、熊建章、廖孟生、张帆等同志的帮助，在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Karplus, M. and Porter, R.N. *Atoms and Molecules*, Cambridge, Mass Stony Brook N.Y., P.361 (1970).
- [2] Turner, D.W. et al., *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, N. Y., P.37 (1970).
- [3] Dekock R.L., and Gray, B., *Chemical Structure and Bonding*, Benjamin P.260, (1980).
- [4] Ballard, R.E., *Photoelectron Spectroscopy and Molecular Orbital Theory*, Adam Hilger Ltd. P.113 (1978).
- [5] 谢有畅、邵美成，结构化学，人民教育出版社，102页(1979)；潘道昭主编，物质结构，人民教育出版社，200页(1982)；李世丰主编，结构化学，冶金工业出版社，115页(1984)。
- [6] 同[2] P.53.
- [7] 同[2] P.53.
- [8] Lefebvre-Brion, H., and Moser, C.M., *J.Chem.Phys.*, 44, 295 (1966).
- [9] 周公度，无机结构化学，科学出版社，73页(1982)。
- [10] 潘道昭、刘珊林、钮泽富、唐长馥、林海伦，全电子LCAO-MO-HFR-SCF从头计算通用程序CNUG设计技术，中国化学会主办第一届计算化学会议论文集(一)量子化学，(1984)。

ELETRON CONFIGURATION OF NO MOLECULE DERIVED FROM *ab initio* CALCULATION AND UPS RESULTS

Gao Jiannan

Ni Xing

(*Huadong Normal University*)

(*Nanjing Normal University*)

There exists controversy concerning the orbital ordering of NO molecule. One of the opinions was to reason that the electron configuration of NO molecule is the same as that of O_2^+ molecule based on the fact that NO is isoelectronic with O_2^+ . In the present paper, we suggest, according to *ab initio* calculation results in combination with UPS, an ordering of the NO molecule orbital, i. e. 5σ being a weak bonding orbital and lying slightly higher in energy than 1π , corresponding to the case of N_2 molecule. The result shows that it seems not appropriate to determine the orbital ordering of NO on the energy level ordering of O_2^+ basis, although they are isoelectronic.

Keywords *ab initio* calculation UPS isoelectronic molecule nitric
oxide energy level ordering electron configuration