

从氢原子质子化模型计算 H_2^+ 的结构参数

陈景

(云南大学化学与材料工程学院, 昆明 650091)

[摘要] 对氢分子离子提出了氢原子质子化的结构模型, 从微观时标和宏观时标分析了 H_2^+ 中库仑吸引力和两核排斥力的动态平衡, 认为氢原子畸变后的电子云在两核中点产生 $e/8$ 的电荷重心时可以束缚住一个裸质子; 据此推导出键长、键能及力常数的计算公式; 使用原子单位分别获得 $R_e = 2$ au, $D_e = 0.109\ 735$ au, $k = 0.109\ 735$ au, 与实验测定值及 Bishop 最精确的计算值惊人地接近。

[关键词] 氢分子离子; 键长; 键能; 力常数

[中图分类号] O561/562; O641.2/.3 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742 (2004) 11-0029-04

在文献 [1] 中, 笔者提出了“电子云”蕴涵着使用了宏观时标; 氢分子的化学键本质要分别从微观时标和宏观时标考察电子运动来认识; 要从吸引和排斥的动态平衡来计算 H_2 的结构参数等观点, 并推导出计算 H_2 平衡核间距、键能及力常数的 3 个不含任何人为性参数的公式。用与文献 [1] 相同的观点提出了氢分子离子的结构模型, 并进行了有关参数的计算。

氢分子离子是 2 个质子和 1 个电子构成的最简单的分子体系, 也是量子力学唯一能获得薛定谔方程精确解的分子体系。尽管 H_2^+ 结构非常简单, 但其求薛定谔方程精确解已很困难, 即使用简单的原子轨道线性组合 (LCAO) 变分法计算也相当复杂^[2]。20 世纪 70 年代前用各种近似法对 H_2^+ 的计算像对 H_2 的计算一样, 多不胜数^[3]。Bishop 用从头计算法 (abinitio) 已将 H_2^+ 的 R_e , D_e 及 k 值计算到小数点后第 9 位^[4~6], 最后他采用比 Born-Oppenheimer 近似法更好的绝热近似法获得了据称是当时最精确的一组 H_2^+ 的结构参数^[7]: $R_e = 1.997\ 735\ 336$ au, $D_e = 0.102\ 375\ 331$ au, $k = 0.102\ 896\ 975$ au (其中 D_e 值是笔者根据原文给出

H_2^+ 的总能量值 $-E = 0.602\ 375\ 331$ au, 减去一个氢原子的能量 0.5 au 而得)。

李政道认为: “世界上一切自然现象, 都是一组相当简单的自然原理构成基础的”, “常常是问题越基本, 其解越简单。需要的是正确的认识和观念, 而不是繁复的数学和计算”^[8]。基于这种理念, 笔者从另一种角度讨论 H_2^+ 的结构, 以不同的思路, 用考察库仑吸引力和排斥力的平衡计算 H_2^+ 的结构参数, 以一种不同的学术观点探讨化学键的本质。

1 氢分子离子的结构模型

氢分子离子是在用电子束轰击放电管中的氢气时在光谱中观察到的。它的性质活泼, 寿命很短, 一旦与其他物质接触立即夺取电子而形成氢分子。因此, 笔者认为从化学的角度看不能将其视为一种稳定的分子, 而可以将其视为质子化 (Pronation) 的氢原子, 也即是氢原子束缚了一个裸质子。 H_2^+ 的产生情况可示意于图 1 (及封面)。

图 1 中 (a) 表示出按 $1s$ 电子径向几率密度分布函数的电子云发生交盖形成了氢分子, 氢分子中

[收稿日期] 2004-06-21

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (50374060)

[作者简介] 陈景 (1935-), 云南大理市人, 中国工程院院士, 云南大学教授

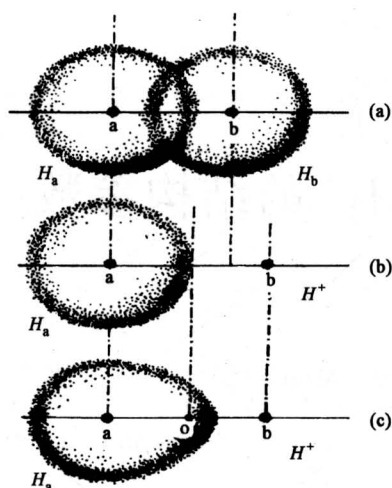


图1 H_2 失去一个电子形成 H_2^+

Fig.1 The formation of H_2^+ from H_2 when an electron lost

的2个自旋相反的电子仍然各自围绕着自己的核运动。交盖区中的2个球冠面电子云吸引着a, b两核, 克服了两核间的库仑排斥力, 达到一种巧妙的动态平衡。交盖的程度是交叉点与两核的连线成直角, 因此核间距 ab (H_2 的 R_e) 的长度为 $\sqrt{2}a_0$ 。图1 (b) 表示氢分子中的氢原子 H_b 失去了电子, H_b 原有的电子云对 a 核的吸引作用消失, 吸引与排斥的平衡被破坏, b 核向右边移动。图1 (c) 表示 b 核对 H_a 电子云的吸引, 它将 $1s$ 球形电子云拉成梨形。过程 (b)、(c) 是同时发生的, (c) 即是质子化的氢原子 - 氢分子离子的结构。

质子化的原子很多。例如卤化氢离子 (HX^+) 就可视为质子化的卤原子, 它们像 H_2^+ 一样非常活泼, 而且除 HF^+ 外, 其余质子化卤原子 HCl^+ 、 HBr^+ 、 HI^+ 的键能比相应分子还略大一些。这可以看作是裸质子与卤原子形成的偶极作用比氢原子与卤原子形成的离子键还要强一些, 见表1。

在化学反应的体系中, 还存在着许多质子化的分子, 例如酸溶液中的 H_3O^+ 是质子化的水分子; 氨溶液中的 NH_4^+ 是质子化的氨分子。在溶剂萃取反应的有机相中, 醚类、酮类、酯类、胺类等萃取剂分子都非常容易形成质子化的有机分子, 如质子化的 TBP (磷酸三丁酯) 其结构式为 $(C_4H_9O)_3P=O:H^+$, 质子化的 TOA (三辛胺) 其结构式为 $(C_8H_{17})_3N:H^+$, 这两种带正电荷的有机分子均是靠氧或氮原子上的孤对电子束缚了一个质子。

表1 卤化氢分子与相应的分子离子的键能 ($kJ \cdot mol^{-1}$)

Table 1 The bond-energy of halogenated hydrogen molecule and their corresponding molecule ion ($kJ \cdot mol^{-1}$)

卤化氢分子	HF	HCl	HBr	HI
键能 (D_e)	566.5	431.7	366.8	298.5
分子离子	HF^+	HCl^+	HBr^+	HI^+
键能 (D_e)	443.4	457.6	388.1	304.4

数据引自 В.И.Веденеев, Л.В.Гурвич 等,《化学键的离解能, 电离势和电子亲和能》(俄文版), 莫斯科, 1962, 42~60。原数据单位为 $kCal \cdot mol^{-1}$, 笔者进行了换算。

此外, 甚至在大量吸氢后的金属钯中, 有人认为 PdH_x ($x < 1$) 的结构状态是氢原子把它们的价电子传递给金属原子的 d 轨道, 因而变成可流动的质子。其根据的实验事实是: a. 在 PdH_x 中氢的流动性很大; b. 当氢的含量增加时, 钯的磁化率下降; c. 当一个电场加到 PdH_x 的线状体的两端时, 氢向着负极迁移^[9]。

2 氢分子离子结构参数的计算

2.1 H_2^+ 体系中的吸引作用与排斥作用

为了计算 H_2^+ 的结构参数, 先考察一个畸变的氢原子的电子云如何能束缚住一个质子。在图1 (c) 中, 以 b 为圆心, $R = ab$ 为半径作一个球面 EF, 如图2:

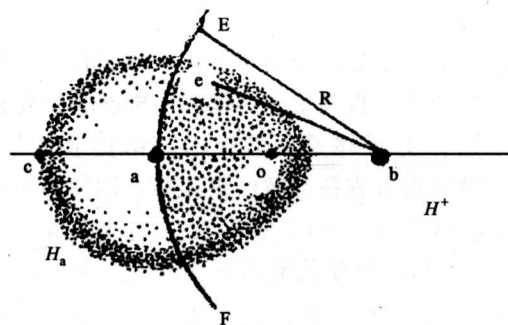


图2 H_a 电子云对 b 核的吸引

Fig.2 The attraction of electron cloud of H_a on b nucleus

图2中电子 e 对 a 核的吸引作用已为自身的绕核运动所平衡, 可以不作考虑。阴影部分表示以半径为 R 的球面截出的电子云。使用微观时标如阿秒 ($10^{-18} s$) 考察时, 电子 e 在右边阴影区任何一点出现时, 由于 e 与 b 的距离小于 ab , 电子对 b

核的吸引力均将大于两核间的排斥力。当 e 在 ab 中点 o 出现的瞬间, e 对 a 、 b 两核吸引力之和用简单的式 (1) 很容易算出将大于两核排斥力的 8 倍。而 e 在非阴影区, 特别是在 c 点及其附近出现时, 两核的排斥力最大, 两核距离将因此而拉开。

$$\frac{z_a \cdot e}{\left(\frac{R}{2}\right)^2} + \frac{z_b \cdot e}{\left(\frac{R}{2}\right)^2} = 8 \frac{ze}{R^2} = 8 \frac{z^2}{R^2} \quad (1)$$

使用宏观的时间标度 (如秒) 时, e 对 b 核的吸引作用要用电子云考察。显然, 只要畸变后的 $1s$ 电子云对 b 核的吸引作用相当于在 o 点存在一个 $q = e/8$ 的电荷重心, 则电子云即可束缚住 b 核。按照笔者的观点^[1], q 呈周期性地变化, 每一周期引起两核伸缩振动一次。根据上述的电子运动模式, 可以算出 H_2^+ 的结构参数。

2.2 H_2^+ 的平衡核间距 R_e

在 H_2^+ 中, 由于只有 1 个电子, 电子云引起两核相向靠近的吸引作用将为 H_2 的 $1/2$ 。同理, H_2^+ 中两核间的排斥力也应只是 H_2 的 $1/2$, 才能达到吸引和排斥的平衡。令 R_{eq} 表示 H_2 的平衡核间距, R_e 表示 H_2^+ 的平衡核间距则得下式:

$$\frac{z^2}{R_{eq}^2} = 2 \frac{z^2}{R_e^2}, R_e = \sqrt{2} R_{eq}$$

文献 [1] 中已计算出 $R_{eq} = \sqrt{2} a_0$, 将其代入上式得:

$$R_e = 2a_0 = 2au \quad (2)$$

此值与实验值完全一致。

2.3 H_2^+ 的键能 D_e

在图 1 (c) 及图 2 中, 当质子 b 从右边远处移近氢原子 H_a 并形成 H_2^+ 时, 体系将获得一个数值为 $(z_b \cdot q) / \frac{R_e}{2}$ 的势能降, 同时要付出一份使 H_a 球形电子云发生畸变的畸变能, 或称极化能。它表示不存在 b 核时, 畸变的电子云将自动地恢复到球壳形。已知处于平衡态时, o 点的电荷重心 $q = \frac{1}{8} e$, 因此畸变能的数值可按如下计算: 未畸变时, H_a 球形电子云的负电荷重心与质子 a 重叠, 原子呈中性; 畸变后 a 点的负电荷重心将减为 $\frac{7}{8} e$, 则在 a 点未能中和的正电荷为 $\frac{1}{8} z$ 。这就是说可将畸变作用视为拉出了一个偶极子, 所要付出的畸变能为 $\left(\frac{1}{8} z \cdot \frac{1}{8} e\right) / \frac{R_e}{2}$ 。

根据以上分析, 则 H_2^+ 的键能 D_e 应为:

$$D_e = \frac{z \cdot \frac{e}{8}}{\frac{R_e}{2}} - \frac{z \cdot \frac{e}{8}}{\frac{R_e}{2}} = \left(1 - \frac{1}{8}\right) \frac{ze}{4R_e} \quad (3)$$

将式 (2) 的 $R_e = 2a_0$ 代入式 (3) 得

$$D_e = \left(1 - \frac{1}{8}\right) \frac{ze}{8a_0} \quad (4)$$

使用原子单位时, $D_e = 0.109375$ au, 实验值为 0.1025305 au, 相对误差为 6.7% , 比 Kolos 和 Roothaan 等^[10] 在 1960 年使用包含 32 项的波函数计算出的 0.08305 au 准确得多 (原文给出 H_2^+ 的总能量 $-E = 0.58305$ au)。

2.4 H_2^+ 的振动力常数 k

按文献 [1] 及本文的计算模型, 可以推知 H_2 的振动频率应为 H_2^+ 的 2 倍。已知 H_2 的伸缩振动频率为 4400 cm^{-1} , 则 H_2^+ 的振动频率应为 2200 cm^{-1} , 实验值为 2297 cm^{-1} , 两者惊人地接近。

对于振动力常数还可从另一途径计算。文献 [1] 曾获得 H_2 的键能 D_e 及振动力常数 k 的两个计算式为:

$$D_e = \frac{ze}{4R_{eq}} \quad (5)$$

$$k = \frac{ze}{R_{eq}^3} \quad (6)$$

从式 (5) 移项得

$$R_{eq} = \frac{ze}{4D_e} \quad (7)$$

用式 (7) 置换去式 (6) 分母中的一个 R_{eq} , 得下式:

$$k = \frac{4D_e}{R_{eq}^2} \quad (8)$$

式 (8) 是一个将平衡核间距、键能及力常数关联在一起的公式, 将 R_{eq} 改为 H_2^+ 的 R_e , 并将式 (3) 及式 (4) 分别代入式 (8) 则得到:

$$k = \left(1 - \frac{1}{8}\right) \frac{ze}{4R_e} = \left(1 - \frac{1}{8}\right) ze / 8a_0^3 \quad (9)$$

使用原子单位时, $k = 0.109375$ au, 这就是说, H_2^+ 的键能值和振动力常数完全一致, 仅量纲不同而已。Bishop 的 D_e 值与 k 值也非常接近, 笔者的结果与他的一致。

3 结语

获得的结果列入表 2。

表2 氢分子离子的平衡核间距键能及力常数 (au)

Table 2 The equilibrium inter-nuclei distance, bond-energy and vibration force constant of H_2^+ (au)

计算式	计算值	实验值	相对误差/%
$R_e = 2a_0$	2	2	0
$D_e = \left(1 - \frac{1}{8}\right)ze/4R_e$ $= \left(1 - \frac{1}{8}\right)ze/8a_0$	0.109375	0.1025305	6.7
$k = \left(1 - \frac{1}{8}\right)ze/R_e^3$ $= \left(1 - \frac{1}{8}\right)ze/8a_0^3$	0.109375	0.102897*	6.3

*采用 Bishop 的计算值

表2结果表明,笔者对 H_2^+ 的平衡核间距、键能及力常数获得了3个十分简洁、物理含义清晰、只含 z , e , a_0 值,而不含任何人为性参数的计算公式。这些公式不代入 $R_e = 2a_0$ 时,与 H_2 的相应公式仅相差一个 $\left(1 - \frac{1}{8}\right)$ 的序数。这些公式的计算值不仅与实验值非常接近,而且计算过程还揭示了 H_2^+ 的 R_e 为什么等于 $2a_0$, D_e 和 k 值使用原子单位时,数值为什么几乎完全一致的原因。

像文献[1]计算氢分子结构一样,笔者希望

本文能引起读者的兴趣,并给予指正。

参考文献

- [1] 陈景. 用经典力学计算氢分子的键长键能及力常数[J]. 中国工程科学, 2003, 5(6): 39~43
- [2] 潘道皓, 赵成大, 郑载兴等编. 物质结构[M]. 北京: 高等教育出版社, 1987. 159~176
- [3] Kauzman W. Quantum Chemistry[M]. New York: Academic Press Inc, 1957. 376~382, 440~445
- [4] Bishop D M. J Chem Phys, 1970, 53: 1541; 1971, 54:2761
- [5] Bishop D M, Wetmore R W. J Mol Spectrosc, 1973, 46:502
- [6] Bishop D M, Wetmore R W. Mol Phys, 1973, 26: 145
- [7] Bishop D M. J Mol Spectrosc, 1974, 51: 422~427
- [8] 修泽雷. 唯物辩证法与新元素周期表[J]. Scientific American 中文版, 1999, 10: 59
- [9] 麦松威, 周公度, 李伟基, 等. 高等无机结构化学[M]. 北京: 北京大学出版社; 香港: 香港中文大学出版社, 2001: 345
- [10] Kolos W, Roothaan C C J, Sack R C R C. Rev Mol Phys[J]. 1960, 32: 178

Calculation of H_2^+ Structural Parameters based on Hydrogen Atomic Protonized Model*

Chen Jing

(College of Chemical and Material Engineering, Yunnan University, Kunming 650021, Yunnan, P. R. China)

[Abstract] The hydrogen atomic protonized model was introduced in present paper for calculation of H_2^+ structural parameters. The dynamic equilibrium between Coulomb attraction and inter-nuclei repulsion force was discussed respectively from macro- and micro- time scale, and it is suggested that the charge barycenter, $e/8$, formed at the midpoint between two nuclei by distortional electron-clouds of hydrogen atoms, could attract a naked proton. Three formulas deduced from above model for bond-length, bond-energy and force constant of hydrogen molecule ion were $R_e = 2a_0$, $D_e = \left(1 - \frac{1}{8}\right)Ze/8a_0$ and $k = \left(1 - \frac{1}{8}\right)Ze/8a_0^3$. When atomic-unit used, they are respectively $R_e = 2au$, $D_e = 0.109735au$. and $k = 0.109735au$., which are satisfactorily accorded with the experimental values and Bishop's most accurate calculated values ($R_e = 1.997\ 735\ 336au$., $D_e = 0.102\ 375\ 331au$., $k = 0.102\ 896\ 975au$.).

[Key words] hydrogen molecule ion; bond-length; bond-energy; force constant