


**中国科学技术大学**  
 University of Science and Technology of China

---

## 简易计算化学键偶极矩的方法探讨

王传浩

---

指导教师：余庆选


**中国科学技术大学**  
 University of Science and Technology of China

**Slater规则<sup>[3]</sup>**  
 (1s)(2s,2p)(3s,3p)(3d)(4s,4p)(4d)(4f)(5s,5p)(5d)(5f)(6s,6p)(6d)(6f).....

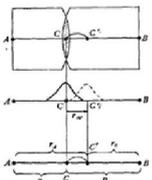
- 1.位于被屏蔽电子的右边的各组对被屏蔽电子的 $\sigma=0$ 。
- 2.s轨道上的两个电子之间的 $\sigma=0.3$ ，其他主量子数相同的各分层电子之间的 $\sigma=0.35$ 。
- 3.被屏蔽的电子为ns或np时，则主量子数(n-1)的各电子对它们的 $\sigma=0.85$ ，而小于(n-1)的各电子对它们的 $\sigma=1$ 。
- 4.被屏蔽的电子为nd或nf时，则位于它们左边各组电子对它们的屏蔽常数 $\sigma=1$ 。

**局限性**  
 半经验规律  
 适用于对化学的定性解释，不一定适用于定量计算


**中国科学技术大学**  
 University of Science and Technology of China

**双原子键的三中心静电模型**

当键电荷q向吸引力大的B核迁移时，B核由于q的靠近而引起屏蔽增大，其距离的减小不足以抵消屏蔽增大的影响，使其有效核电荷相应减小；与此同时，A核由于q的远离而使屏蔽减小，有效核电荷增大，直到整个体系达到平衡。



**局限性**  
 将复杂原子用点电荷简化  
 未考虑A、B其他电子对键电荷和A、B作用力


**中国科学技术大学**  
 University of Science and Technology of China

**1.基于 $Z=Z_0(1 \pm \epsilon)$ 的计算法**

$$Z_A = Z_{A0}(1 + \epsilon) \quad Z_B = Z_{B0}(1 - \epsilon)$$

$$-\frac{q^2 Z_{B0}}{R_B^2} + \frac{Z_{A0} Z_{B0}}{(R_A + R_B)^2} = 0 \quad -\frac{q^2 Z_{A0}}{R_A^2} + \frac{Z_{A0} Z_{B0}}{(R_A + R_B)^2} = 0$$

$$q^2 = \frac{R_A R_B \sqrt{Z_{A0} Z_{B0}}}{(R_A + R_B)^2}$$

**局限性**  
 $Z=Z_0(1 \pm \epsilon)$ 为直观想法，未经过严格验证，使用了唐敖庆教授的建议  
 受力平衡建立在Hellmann-Feynman定理适用于键电荷迁移前的成键体系


**中国科学技术大学**  
 University of Science and Technology of China

**假设：键电荷迁移前后数值不变  $q=q^*$**

$$q = \frac{Z_A Z_B (R_A + R_B)^2}{(\sqrt{Z_A} + \sqrt{Z_B})^2 R_A R_B^2}$$

$$\left(\frac{a}{\beta} - 1\right) \epsilon^2 + \frac{a}{\beta} \epsilon + \left(1 - \frac{a}{\beta}\right) = 0 \quad a = \frac{\sqrt{Z_A Z_B}}{(\sqrt{Z_A} + \sqrt{Z_B})^2} \quad b = \frac{Z_A - Z_B}{(\sqrt{Z_A} + \sqrt{Z_B})^2} \quad \alpha = \frac{R_A^2 R_B R_B \sqrt{Z_A Z_B}}{(R_A + R_B)^2} \quad \beta = \frac{Z_A Z_B}{(\sqrt{Z_A} + \sqrt{Z_B})^2}$$

$$\epsilon = \frac{-b \frac{a}{\beta} \pm \sqrt{\left(b \frac{a}{\beta}\right)^2 - 4\left(1 - \frac{a}{\beta}\right)\left(1 - \frac{a}{\beta}\right)}}{2 \frac{a}{\beta} - 1}$$

**局限性**  
 建立在假设键电荷迁移前后数值不变的基础上


**中国科学技术大学**  
 University of Science and Technology of China

$$r_n = \frac{R_B \sqrt{Z_A} - R_A \sqrt{Z_B}}{\sqrt{Z_A} + \sqrt{Z_B}}$$

$$\mu_{AB} = q r_n + q \left(r_n - \frac{R_B - R_A}{2}\right)$$

**说明**  
 由量子化学知识推导出的结论

 **中国科学技术大学**  
University of Science and Technology of China

### 2.基于静电平衡判据约束条件的计算法

$$\frac{qZ_{AO}(1+\epsilon)}{(R_A+r_*)^2} = \frac{qZ_{BO}(1-\epsilon)}{(R_B-r_*)^2}$$

$$\epsilon = 2 = \frac{Z_B(R_A+r_n)^2 - Z_A(R_B-r_n)^2}{Z_B(R_A+r_n)^2 + Z_A(R_B-r_n)^2}$$

**局限性**  
未考虑键合后原子距离的变化  
 $r_m$ 采用之前结论计算值,距真实值有差别

 **中国科学技术大学**  
University of Science and Technology of China

### 计算

选取常见的H-Cl、C-O、N-O  
A、B、C为方程的系数

A、B	H-Cl	C-O	N-O
$R_A(A)$	0.37	0.27	0.74
$R_B(A)$	0.99	0.74	1.01
$R_B(A)$	1.28	1.13	1.15
$Z_{AO}(A)$	1	3.25	4.55
$Z_{BO}(A)$	6.1	4.55	3.9
$q(A)$	0.48913	0.854545	1.028052
<b>a</b>	0.205141	0.248239	0.249629
<b>b</b>	0.423601	0.08392	-0.02852
<b>c</b>	0.433275	0.885637	0.440595
<b>d</b>	0.55666	0.954932	1.051528
<b>A</b>	0.82457	-0.7897	-0.89461
<b>B</b>	0.382248	0.077856	-0.05826
<b>C</b>	0.144836	0.072257	0.577836
$\epsilon_1$	0.692839	0.361115	0.794633
$\epsilon_2$	0.692839	0.361115	0.794633
$Z_A(A)$	1.692839	4.423625	8.165579
$Z_B(A)$	1.873683	2.806925	0.800932
$r_m(A)$	0.292749	0.243043	0.592635
$\mu(A)$	0.646302	1.234014	1.518096
$\mu(B)$	1.08	0.11	0.16

 **中国科学技术大学**  
University of Science and Technology of China

### 结论

- 三物质的偶极矩都与实测值有差距,其中CO、NO相差较大。
- $\mu_{计算}$ : H-Cl < C-O < N-O     $\mu_{测}$ : C-O < N-O < H-Cl。可以看出,对CO、NO而言,相对大小关系与测量值相符,而HCl偏差较大。

### 反思

- Slater常数是定性的,不符合定量计算的精度要求。
- 化学键类型角度分析,与HCl相比,CO、NO中有反馈 $\pi$ 键,抵消了一部分偶极矩,故整体偶极矩较小。与狭义上的化学键相比, $\pi$ 键、 $\delta$ 键作用机理较复杂,故假设模型不适用于含有 $\pi$ 键、 $\delta$ 键等较复杂的体系。

 **中国科学技术大学**  
University of Science and Technology of China

### 改进

选取较为常见的 $\sigma$ 键体系,并使用较为精确的 $Z_{AO}$ 、 $Z_{BO}$ 进行计算<sup>[1]</sup>

A-B	$r_m$ (Å)	$Z_{AO}$ (Å)	$Z_{BO}$ (Å)	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$\mu_{计算}$ (D)	$\mu_{测}$ (D)				
H-F	5.14	4.76	0.303	0.095	5.26	2.36	0.855	0.891	0.92	2.19	2.18
H-Cl	5.14	4.76	0.291	0.057	1.29	2.00	0.503	0.556	1.10	1.75	1.28
C-F	4.94	4.76	0.303	0.002	1.25	0.84	0.398	0.0025	1.24	0.84	0.88
C-Cl	5.14	4.94	0.078	0.110	1.25	2.34	0.436	0.107	1.07	1.95	1.50
I-Br	5.14	5.14	0.541	0.009	1.30	0.71	0.167	0.009	1.29	0.706	1.21
Br-Cl	5.14	4.94	0.045	0.041	1.25	0.95	0.193	0.038	1.73	0.89	0.57
H-Cl	1.00	4.94	0.786	0.279	0.561	1.05	0.787	0.279	0.561	1.05	1.08
Hg-Cl	5.53	4.95	0.36	0.054	1.32	1.96	0.343	0.046	1.28	1.80	1.44-2.5
Hg-Br	5.53	5.14	0.39	0.166	1.29	2.84	0.390	0.154	1.32	2.75	1.54-3.1
Hg-I	5.53	5.14	0.39	0.283	1.29	3.70	0.404	0.282	1.30	3.70	2.9
Br-F	2.90	4.76	0.65	0.08	0.86	1.12	0.645	0.067	1.01	1.17	1.09
H-Cl	2.48	4.94	0.225	0.19	0.93	2.28	0.730	0.187	0.61	1.48	1.07
Si-F	3.17	4.76	0.69	0.068	0.945	1.64	0.690	0.068	0.945	1.64	2.37
P-Cl	3.86	4.94	0.31	0.049	1.10	0.81	0.312	0.048	1.03	0.79	0.81
P-Br	3.86	5.14	0.814	0.007	1.10	0.04	0.100	0.003	1.11	0.80	0.36
P-I	3.86	5.14	0.814	0.083	1.10	0.7	0.067	0.069	1.10	0.12	"0"
Sn-Br	4.06	5.14	0.205	0.078	1.14	1.60	0.428	0.080	1.00	1.44	1.9
Sn-I	4.06	5.14	0.078	0.075	1.14	0.85	0.280	0.078	1.09	1.00	0.8

 **中国科学技术大学**  
University of Science and Technology of China

### 总结

- 对于多种典型的 $\sigma$ 键体系适用。
- 对于第一步代入的H-Cl模型,对网上查到的多种半径分别代入也得到了不同的结果,本文中采取较为常见的半径数值进行计算(也是误差较大的一组)。故采取不同半径对偶极矩的准确计算具有重要意义。
- 从结果来看,不能确保估算的每种 $\sigma$ 键体系的 $\mu$ 误差较小,而且对 $\sigma$ 键体系,在未知 $R_{AB}$ 的情况下无法进行计算。而 $R_{AB}$ 往往难以获得,笔者尝试从剑桥晶体结构数据库中查询数据,但未能如愿,故直接引用了 $\mu$ 的图表,对常见的几种原子半径代入计算发现会有10-25%的偏差。而对于如C-F自由基等特殊物质,其 $R_{AB}$ 又难以查到。

综上,本文中所述的两种计算方法,对较多的 $\sigma$ 键体系有良好的适用性,但是从查询难度以及选取半径、电荷等常量对结果引起的不确定性上考虑,这种粗略计算方法仍有较大的改进空间。

 **中国科学技术大学**  
University of Science and Technology of China

### 参考文献

- [1]杨频 Hellmann\_Feynman定理在化学键研究中的应用\_键中原子有效核电荷的计算 山西大学学报 1981.02
- [2]杨频 有效核电荷及其应用 科学通报 1977.09
- [3]张祖德 无机化学 中国科学技术大学出版社 2008.11
- [4]胡友秋、程福臻、叶邦角、刘之景 电磁学与电动力学[上册](第二版) 科学出版社 2014.06

谢谢