

氢化物 $H_n A$ 中 A-H 键振动频率规律性的探讨*

伏 金 华

(重庆师范大学 化学学院, 重庆 400047)

摘 要 振动频率是分子结构中的一个重要参数,它的大小反映出化学键的强弱和分子的稳定性。由于测定的实验值为数有限,建立直观而简单的准确估算方法具有重要的理论意义和实用意义。为了计算方便,本文总结出一个新的计算所有常见的氢化物中 A-H 键振动频率 ν_{A-H} 与价层轨道平均能、键长的关系方程 $\nu_{A-H} = 1462.45\Phi_1 + 1.25\Phi - 2536.16$ 。该公式简单,参数少,使用起来相当方便。用该公式计算了 17 个氢化物中 A-H 键振动频率 ν_{A-H} ,结果与实验数据一致。

关键词 氢化物 振动频率,价层轨道平均能,键长

中图分类号 :O641.12

文献标识码 :A

文章编号 :1672-6693(2008)01-0070-03

振动频率是分子结构中的一个重要参数,它的大小反映出化学键的强弱和分子的稳定性,国内外不少学者对它进行了研究^[1-6]。前人从不同的角度提出了许多计算氢化物 $H_n A$ 型分子中 ν_{A-H} 的计算公式,例如余训民等人^[1]对 A-H 键振动频率提出了一个比较好的公式,文献 2]、[5]分别对它进行了改进,从不同角度进行了计算,但其普遍性规律缺乏深入系统的探讨,大多数公式涉及常数或参数较多。由于原子的价层轨道平均能反映原子核对价层电子和成键电子的吸引力^[7],而平均能通常用均方根值来表征^[8-9],考虑到原子的价层轨道平均能用均方根值来表示比用算术平均值更好。因此,本文在文献 [5]的基础上用原子价层轨道能均方根值代替原子价层轨道能算术平均值,总结出一个新的计算所有常见的 $H_n A$ 型分子中 A-H 键振动频率 ν_{A-H} 的公式。

1 公式的建立

根据文献 1] ,A-H 键振动频率 ν_{A-H} 由键的离子部分和共价部分组成

$$\nu_{A-H} = a\Phi_1 + b\Phi_2 + c \quad (1)$$

式中的 a 、 b 、 c 均为常数, Φ_1 为有效键电荷密度, Φ_2 为电负性几何平均分数和与键长的比。 $\Phi_1 =$

$\frac{z_A^* z_H^*}{r_{A-H}} (\sqrt{z_A^*} + \sqrt{z_H^*})^2$, $\Phi_2 = \frac{(X_A + X_H)}{r_{A-H}} \sqrt{X_A X_H}$, 其中 Z_A^* 、 Z_H^* 分别为 A 原子和 H 原子的有效核电荷, X_A 、 X_H 分别为 A 原子和 H 原子的电负性, r_{A-H} 为 A-H 键的键长。文献 2]中将 Φ_2 改为 $\Phi_2^* = \frac{(E_{A\text{平}} + X_{H\text{平}})}{r_{A-H}} \sqrt{E_{A\text{平}} E_{H\text{平}}}$, 文献 5]又在文献 2]的基础上将 Φ_1 改为 $\Phi_1^* = \frac{E_{A\text{平}} E_{H\text{平}}}{(\sqrt{E_{A\text{平}}} + \sqrt{E_{H\text{平}}})^2}$, 其中 $E_{A\text{平}}$ 、 $E_{H\text{平}}$ 分别为 A 原子和 H 原子的价层轨道能算术平均值。

本文试将文献 5]中 Φ_1^* 、 Φ_2^* 的原子价层轨道能算术平均值用原子价层轨道能均方根值替换

$$\Phi_1' = \frac{E_{A\text{均}} E_{H\text{均}}}{(\sqrt{E_{A\text{均}}} + \sqrt{E_{H\text{均}}})^2} \quad (2)$$

$$\Phi_2' = \frac{(E_{A\text{均}} + X_{H\text{均}})}{r_{A-H}} \sqrt{E_{A\text{均}} E_{H\text{均}}} \quad (3)$$

将(2)、(3)式代入(1)式

$$\nu_{A-H} = a'\Phi_1' + b'\Phi_2' + c' \quad (4)$$

式中的 a' 、 b' 、 c' 均为常数, Φ_1' 为有效键电荷密度, Φ_2' 为原子价层轨道能均方根值几何平均分数和与键长的比。计算时 ν_{A-H} 取自文献 1] $E_{A\text{均}}$ 、 $E_{H\text{均}}$ 用文献 10]中的中性原子的轨道能 E 和文献 8]的

* 收稿日期 2007-06-21

资助项目 重庆市教委科学技术研究项目(No. 040806)

作者简介 伏金华(1985-)女,四川绵阳人,2004 级本科生,研究方向为理论无机化学。

均方根计算公式计算而得。

为了证明设想的正确性,利用已知氢化物 A-H 键振动频率的实验数据代入(4)式进行计算机拟合,发现 ν_{A-H} 与 Φ_1' 、 Φ_2' 有良好的线性关系,复相相关系数为 0.9974 $a' = 1462.45$ $b' = 1.25$ $c' = -2536.16$ 。具体表示如下

$$\nu_{A-H} = 1462.45\Phi_1' + 1.25\Phi_2' - 2536.16 \quad (5)$$

2 结果与讨论

本文利用(5)式计算了常见的 H_nA 中 A-H 键的振动频率 ν_{A-H} 值。为了便于比较,表 1 中列出了实验值和文献 [1] ~ [6] 计算的结果。

表 1 H_nA 型分子中 A-H 键振动频率 ν_{A-H} 实验值与计算值比较表

键型 A-H	$r_{A-H}/$ nm	$E_{A-H}/$ eV	Φ_1	Φ_2	实验 值	ν_{A-H}/cm^{-1}						相对偏差/%								
						文献 [1]	文献 [2]	文献 [3]	文献 [4]	文献 [5]	文献 [6]	本文	文献 [1]	文献 [2]	文献 [3]	文献 [4]	文献 [5]	文献 [6]	本文	
C-H	1.1	14.2	3.47	1.82	3020	3018	3005	3069	3094	3040	3070	3006	-0.07	-0.5	1.62	2.45	0.66	1.66	-0.46	
N-H	1.02	17.1	3.8	1.97	3448	3467	3450	3416	3437	3463	3412	3405	0.55	0.06	-0.93	-0.32	0.44	-1.04	-1.25	
O-H	0.98	19.9	4.07	2.08	3756	3752	3726	3753	3660	3702	3744	3708	-0.11	-0.8	-0.08	-2.56	-1.44	-0.32	-1.28	
F-H	0.92	25	4.5	2.28	4139	4140	4121	4140	4161	4226	4115	4230	0.02	-0.43	0.02	0.53	2.1	-0.58	2.20	
Si-H	1.48	11.2	3.07	1.36	2150	2156	2150	2016	2186	2164	2141	2149	0.28	0	-6.23	1.67	0.65	-0.42	-0.05	
P-H	1.43	13.1	3.33	1.4	2327	2360	2352	2330	2436	2391	2410	2359	1.42	1.07	0.13	4.68	2.75	3.57	1.38	
S-H	1.34	14.4	3.5	1.49	2627	2616	2606	2670	2579	2589	2685	2585	-0.42	-0.8	1.64	-1.83	-1.45	2.21	-1.60	
Cl-H	1.27	17.1	3.8	1.59	2921	2892	2871	2998	2884	2709	2978	2884	-0.99	-1.71	2.64	-1.27	-7.26	1.95	-1.27	
Ge-H	1.53	11.6	3.13	1.31	2070	2099	2094	1934	2011	2128	1932	2120	1.4	1.16	-6.57	-2.85	2.8	-6.67	2.42	
As-H	1.52	13.7	3.41	1.32	2185	2221	2214	2115	2227	2274	2131	2291	1.65	1.33	-3.2	1.92	4.07	-2.47	4.85	
Se-H	1.47	14.1	3.46	1.36	2360	2357	2350	2374	2335	2381	2361	2381	-0.13	-0.42	0.59	-1.06	0.89	0.04	0.89	
Br-H	1.41	16.2	3.71	1.42	2650	2649	2632	2611	2584	2624	2592	2613	-0.04	-0.68	-1.47	-2.49	-0.98	-2.19	-1.40	
Sn-H	1.7	9.95	2.89	1.19	1860	1843	1846	1673	1773	1825	1748	1817	-0.91	-0.75	-10.0	-4.68	-1.88	-6.02	-2.31	
Sb-H	1.73	11.6	3.14	1.16	1891	1896	1893	1818	1981	1936	1913	1921	0.26	0.11	-3.86	4.76	2.38	1.16	1.59	
I-H	1.61	14.1	3.47	1.24	2310	2290	2279	2236	2300	2239	2306	2227	-0.87	-1.34	-3.2	-0.43	-3.07	-0.17	-3.59	
Pb-H	1.84	8.81	2.7	1.11	1564	1560	1571	1541	1620	1616	1643	1602	-0.26	0.45	-1.47	3.58	3.32	5.05	2.43	
Bi-H	1.81	9.46	2.81	1.12	1699	1700	1698	1685	1728	1667	1802	1680	0.06	-0.06	-0.82	1.71	-1.88	6.06	-1.12	
平均相对偏差 = $\sum \text{相对偏差}(\%) / 17$						0.56	0.69	2.62	2.28	2.24	2.45	1.76								

1)从表中数据可以看出,本文的计算结果与实验值相当一致,17个 H_nA 型分子中 A-H 键的振动频率的平均相对偏差仅为 1.76%,最大相对偏差仅为 4.85%,相对偏差小于 2.5% 的占 88.24%。其中偏差稍大的几个可能是由于所引用的 ν_{A-H} 值实验条件不尽相同所致^[1]。尽管该结果稍差于文献[1]、[2]的结果,却大大优于文献[3]~[6]的结果。

2)本方法最大的优点在于公式用价层轨道能统一起来,而且本公式仅涉及两种参数,原子价层轨道能均方根值和键长。由于原子价层轨道能是由光谱法直接测得的,考虑了相对论效应,消除了其他相关能的影响,因而其结果准确性比由电负性、原子有效核电荷等经验参数计算更高。

3)该公式不仅涉及的参数少,计算方便,还能充分反映 H_nA 型分子中 A-H 键振动频率 ν_{A-H} 与成键原子内在性质(原子价层轨道能均方根值)的直接关系,因而物理意义更明确,形式也更简洁。

参考文献:

- [1] 余训民, 杨道武, 王坚. 氢化物中 A-H 键物理化学性质递变规律的研究: A-H 键振动频率的计算[J]. 科学通报, 1991, 36(19): 1472-1475.
- [2] 喻典. A-H 键振动频率规律性的研究[J]. 化学通报, 1993(10): 45-47.
- [3] 袁汉杰, 李文津. 共价型分子氢化物 Y_nX-H 中 X-H 键的振动频率与电负性的关系[J]. 分析测试通报, 1986, 5(5): 12-19.
- [4] 宋小平. 氢化物 H_nA 中 A-H 键振动频率规律性[J]. 化学通报, 1990(6): 51-53.
- [5] 程文, 喻典. 氢化物 H_nA 中 A-H 键振动频率规律性的研究[J]. 重庆师范学院学报(自然科学版), 1995(1): 66-68.
- [6] 梅平, 尹业高. 对氢化物 H_nA 中 A-H 键振动频率规律性的探讨[J]. 华中师范学院学报(自然科学版), 1988, 22(4): 440-45.
- [7] 韩长日. 离子基团和中性基团电负性计算[J]. 化学学

- 报,1990(48) 627.
- [8] 曹锡章,宋天佑,王杏乔.无机化学[M].第三版.北京高等教育出版社,1994.29.
- [9] 谭艳丹,潘锋.一个异核双原子氯化物分子键长的经验

- 公式 J].重庆师范大学学报(自然科学版),2007,24(2) 60-61.
- [10] 徐佳,徐光宪,王祥云.中性原子的轨道能量[J].化学通报,1986(3) 46-50.

Studies of the Regularity of Vibrational Frequency of Chemical Bond A-H in the Covalent Molecular Hydrides

FU Jin-hua

(College of Chemistry , Chongqing Normal University , Chongqing 400047 , China)

Abstract :The vibrational frequency is an important parameter of molecular structure. It reflects the energy of chemical bond and the molecular's stability. Because of experimented data always limited ,establishing direct-viewing and the simple accurate estimate method has the important theory significance and practical significance. The predecessor proposed some formulae to calculate the vibrational frequency ν_{A-H} of all familiar covalent molecular hydrides from the different angle. Although they obtains some results ,they still lack discussion in its universal regularity thoroughly and systematically. In this paper we summarize a new formulae to calculate the vibration frequency ν_{A-H} of all familiar covalent molecular hydrides. It shows the relationship between the vibration frequency ν_{A-H} and the bond length ,the average energy of valence orbit is suggested in the present paper $\nu_{A-H} = 1462.45\Phi_1 + 1.25\Phi_2 - 2536.16$. This formulae is a succinct summary ,simpler ,less parameters and uses more conveniently than reported. The formulae has been able to calculate the vibrational frequency ν_{A-H} of 17covalent molecular hydrides and the results are in good agreement with the experimented data.

Key words :hydrides ;vibrational frequency ; average energy of valence orbits ; bond length

(责任编辑 欧红叶)