

# A Quantum Chemistry Study of the Chemical Bond (2)

Guangyao Zhou

Beijing Kein Research Center for Natural Sciences, Beijing  
Email: 13923756124@163.com

Received: May 2<sup>nd</sup>, 2018; accepted: May 22<sup>nd</sup>, 2018; published: May 29<sup>th</sup>, 2018

---

## Abstract

Some quantum chemical concepts involved in study of chemical bonds are described. By means of quantum chemistry calculation, we conducted molecular orbital analysis and electron density difference analysis, and from view point of Hellman-Feynman electrostatic theorem, we investigated the nature of ionic bond, which is one of typical kind of chemical bond, and studied underlying electronic structure of ionic crystal, which is constructed by ionic bonds. We showed that ionic bond is binding force caused by electrons in bonding region shared among nuclei (or groups).

## Keywords

Chemical Bond, Hellman-Feynman Electrostatic Theorem, Electron Sharing, Ionic Bond, Ionic Crystal, Electroneutrality Principle

---

# 化学键的量子化学研究(二)

周光耀

北京科音自然科学研究中心, 北京  
Email: 13923756124@163.com

收稿日期: 2018年5月2日; 录用日期: 2018年5月22日; 发布日期: 2018年5月29日

---

## 摘要

阐述了化学键研究所涉及的几个基本量子化学概念。通过量子化学计算, 进行分子轨道和电子密度差分析, 从Hellman-Feynman静电定理的视角, 考察了化学键之一离子键的本质, 并研究了由离子键所构成的离子晶体的内在电子结构特征。离子键是在核(或基团)之间共享成键区电子所引起的结合力。

## 关键词

化学键, Hellman-Feynman 静电定理, 电子共享, 离子键, 离子晶体, 电中性原理

Copyright © 2018 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

人类在生产实践和科学实验中, 逐渐认识了化学、形成了化学学科。

化学的根本问题是化学键, 即原子之间是怎样产生结合力的, 这结合力的本质是什么?

### 1.1. 《化学键的本质》是化学键认识的一个历史总结

美国科学家 Pauling 1938 年出版《化学键的本质》[1] (第三版 1960 年), 总结了此前百多年化学键的研究成果, 特别是上世纪 30 年代量子化学早期用于化学键研究的成果, 奠定了化学键本质研究的基础。关于化学键认识的历史, Pauling 在晚年曾写文章[2]进行过总结, 另有大量的综述[3] [4] [5] [6] [7]。

《化学键的本质》将化学键定义为: 就两个原子或原子团而言, 如果作用于它们之间的力能够导致聚集体的形成, 这个聚集体的稳定性又是大到可让化学家方便地作为一个独立的分子品种来看待, 则我们说在这些原子或原子团之间存在着化学键。简单地说, 化学键是指分子内部原子之间的结合力, 这个定义是对客观化学事实的抽象概括, 它没有涉及化学键本身的机制, 至今仍是适用的。

《化学键的本质》将化学键按其性质作的分门别类, 至今仍然是化学常识。现在化学键按成键机制大体被分为: 共价键、离子键和金属键。还有和这些键的机制不一样的, 为另类: 氢键、范德华作用。

事到如今, 又半个多世纪过去了, Pauling 所定下的化学键定义和分门别类的格局还没有原则性的变化。

人类认识客观世界, 总是从个别到一般, 又从一般到个别的。化学实践和化学键的认识也是这样。先一一认识个别的化学实体、化学键, 然后发现它们的共性, 归纳成一般的概括、概念。相同性质的化学键归为一类, 认为不能在同一类的则另类, 从而分门别类。

共价键。定义是两个原子通过共用电子对产生的吸引作用, 典型的共价键是两个原子吸引一对成键电子。这实质是一种核(或基团、原子团)之间的电子共享。形成共价键的多为非金属元素。例如, 两个氢核同时吸引一对电子, 形成稳定的氢分子。还有极性共价键、配位键也属于此种。

离子键。定义是两个原子间的电负性相差极大时, 形成阳离子和阴离子, 它们通过静电作用相互吸引而成键。一般是金属与非金属之间的成键。

金属键。这是金属原子结合在一起时, 金属离子被固定在晶格结点上, 处于离域电子的“海洋”之中, 电子可以在核之间自由流动。

氢键。被列入另类, 定义是在分子中失去电子较多的带正电荷的 H, 同时靠静电吸引两个电负性高带有负电荷原子。

范德华作用。也被列入另类。是电子已经配对的原子或分子之间形成的微弱引力。它被认为是三种力的作用: 静电力、诱导力、色散力。这些更加不同于上面的各种类型。

在化学键认识的历史中, 由个别到一般, 这种对化学键的分门别类, 再由一般到个别, 去认识更多

的个别化学实体，历来大大地促进了对化学键的认识，形成了丰厚的化学键知识系统。

## 1.2. 各种化学键从 Hellman-Feynman 静电定理的视角看有着统一的本质

人类认识还有这样的规律，即看似分门别类纷繁复杂的不同事物，如果能找到它们共同平易的本质，就是认识的更高层次，是认识的升华。

化学实践和化学实验新发现的化学结合作用，用现有的分门别类并不能完全包容。比如  $H_2^+$ ，并没有配对电子，是一个单电子键。在氢键通式  $X-H\cdots Y$  中，发现了弯曲氢键，且是  $Y$  与  $X$  直接有氢键相关，而不是  $H$  与  $Y$  之间。还有费解的蓝移氢键。氢键和范德华作用与共价键在本质上还完全不一样。这些事实要求化学键概念需要深入变化和发展，看化学结合力、化学键是否有一个统一的机制和概念。

然而，经典的分门别类的化学键、化学作用，它们之间对其本质的解说差别是那么大，是不那么能够弥合、统一的，那些根深蒂固的定义、概念反而成为化学键进一步研究、统一的障碍。

在前文[8]我曾经引用过 Hellman-Feynman 静电定理，它实际上给出了化学结合力、化学键的物理本质：原子(或基团)对成键区的电子共享产生了结合力。这结合力对抗了体系中电子之间、核之间的斥力，达到各种程度的稳定平衡，形成了化学键。

现在可以根据 Hellman-Feynman 静电定理来考察分门别类的化学键、化学作用，不只是从它们已有的定义、概念出发，而是从形成化学键、化学作用前后的分子轨道 MO 和电子密度差  $\Delta\rho$  的具体图像和数值，观察它们是怎样在实现原子(或基团)对成键区的电子共享产生结合力的。

其实，共价键本来就是电子共享，它是电子共享的最基本形式。所有的计算都表明如此。而且用电子共享这个概念，把单电子自然也包含进来了，不用专门说共价键是配对电子。前文[8]已经专题讨论过共价键了。

金属键本就公认是“高度离域的共价键”，自然也是电子共享，是无数的核在无数的电子海洋之中，是这样一种电子共享。

关键是离子键，它历来被认定是正负离子之间靠静电作用相互吸引而成键，不认为也是一种电子共享。比如  $Li-F$ ，由于二者电负性差距极大，成键后电子主要跑到  $F$  上去了，成为正负离子。这其实只是想当然，实际上，如果用现在精细的量子化学计算， $Li$  有 0.6568 个电子转移到  $F$  上了，它可以认为是强极性共价键，也属于电子共享。离子键所构成的离子晶体呢，它们真的成为正负离子了吗？本文专题讨论离子键和离子晶体的问题。

## 1.3. 本文的一些约定

本工作用 Gaussian16 程序[9]进行量子化学计算，各种计算方法(选择收敛好的)会在文中说明，而基组统一用 6-311++G\*\*。另外的基组则在文中说明。进一步用 Multiwfn 3.1 [10]进行数据处理和作图。

作电子密度差  $\Delta\rho$  时，原子  $\rho$  的数据取自 Multiwfn 程序自带的球对称化原子波函数文件。等值线起始值为  $\pm 0.0004$ ，用几何级数来生成等值线，步长为 2，设定等值线条数为 10。虚线为  $\rho$  减少的区域，实线为  $\rho$  增加的区域。此外的数值则在文中说明。距离不标出单位时是  $\text{\AA}$ ，电荷和能量数值不标出单位时是 a.u.

## 2. 离子键与离子晶体

长期以来，基于实验结构测定的晶体(含离子晶体)研究，得到长足的发展，总结出了晶体的各层次的规律性和理论解释，形成丰富完整的晶体学科体系[1, 11]，促进了晶体材料的科学研究和应用。

本节则是从分子轨道 MO 和电子密度差  $\Delta\rho$  的具体图像和数据，根据 Hellman-Feynman 静电定理来

考察离子键和离子晶体在共享成键区电子时的具体情形。

## 2.1. 离子键

离子键被认为是两个原子间的电负性相差极大时，电子转移会形成阳离子、阴离子，它们通过正负电荷的静电作用相互吸引而成键，形成离子键和离子键晶体。一般是金属与非金属之间成键。这与上面电子共享的共价键在本质、机理上似乎并不相同、不相容，它阻碍了化学键概念的统一。

在前文讨论极性共价键时，转移电子主要进入了反键区，并不会形成因正负电荷静电吸引对成键作贡献。可以对离子键、离子晶体具体计算一下，看看实际情况到底如何。即离子性可以到什么程度呢？真是离子的相互静电吸引吗？所谓离子键、离子晶体是怎样共享电子的？

既然因电子转移形成了离子，那么就应以电子转移的量来衡量键的离子性。即如果转移了 0.5 个电子，就说它有 50% 的离子性。转移了 1 个电子，就说它有 100% 的离子性，此时形成了正负离子。至于对电荷转移量的计算，本文采用分子与组成它的原子的电子密度差  $\Delta\rho$  来求得， $\Delta\rho$  中的增加量就是转移的电子量，并可以用盆积分[10]的方法对其精确定量。 $\Delta\rho$  求得的电荷在原子上的转移量，就是原子的净电荷，也是定量离子性的数据依据。

本文用  $\omega$ B97XD [12] 方法计算。

首先看看 Li-F 这个具有代表性离子键分子的电子结构。经过优化，键长为 1.5784(手册[13]气相分子为:1.51±0.08)。这里，据电荷分布计算的键长与实测符合，支持了电荷分布的合理性。在作离子键、离子晶体的  $\Delta\rho$  时，原子的电子密度通过 Multiwfn 自带的球对称化的原子波函数获得，避免了分子中原子基函数在不同取向下的  $\Delta\rho$  作图结果不同的问题。

Li-F 分子可以看作是 Li 的单电子和 F 的单电子形成的化学键，并形成了 Li-F 分子的一个 MO4，见图 1(A)，虚实线是 MO 的相位。在这个分子里，对照分子轨道基函数系数看，Li 的那个单电子受 F 的强力吸引大大向 F 变形、极化了，Li 还采用了能向前延伸、转移的 p 型基函数，可以看作是广义的 sp 杂化。

这 MO4(即  $\sigma$  键)与 Li 的单电子轨道和 F 的那个单电子轨道作电子密度差  $\Delta\rho$  等值线图，见图 1(B)，正负值为电子密度的增减量。这里只是对相应的轨道作  $\Delta\rho$ 。如果作全电子的  $\Delta\rho$ ，F 上的孤对电子虽然与分子的成键轨道 MO4 是正交的、不参与成键，但是 Li-F 的键电子与孤对电子的排斥和大量转移电子过来会使孤对电子发生形变，杂在  $\Delta\rho$  图中会影响对键电子图像的认识、分析、定量。

这个  $\Delta\rho$  图 1(B) 可以清晰地看到自由的 Li、F 原子结合成 Li-F 分子后电子密度  $\rho$  的变化。Li 大量的电子转移到 F 上了，计算的电荷转移量为 0.6568。这个是总的电荷转移量，就是此时的原子净电荷，用以判断离子性的大小，即 66% 的离子性，这里没有区分成键区和反键区的电子。Pauling 的《化学键的本质》当年根据实际经验计算判断它在气体时具有 94% 的离子性。

从图 1(B) 可以看到，Li、F 之间有电子在成键区增加，是成键的共享电子的增加。同时，在 F 的背后也有转移电子在显著增加，这些转移电子恰恰勾画出了与反键区相同的区划，这部分电子是反键性质

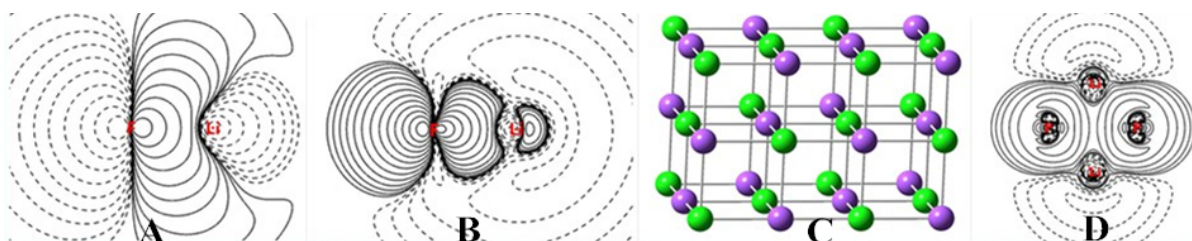


Figure 1. (A) MO4 in LiF; (B)  $\Delta\rho$  in LiF; (C) crystal in  $(\text{LiF})_{18}$ ; (D)  $\Delta\rho$  in  $(\text{LiF})_2$

图 1. (A) LiF 的 MO4; (B) LiF 的  $\Delta\rho$ ; (C)  $(\text{LiF})_{18}$  的晶体; (D)  $(\text{LiF})_2$  的  $\Delta\rho$



的[8]。可见不能简单地将双方的成键看作是电子转移形成的正负电荷的静电吸引作用。转移电子并不都增加到成键区，那样成键区电子的密度会过高、排斥会过大。电子排斥使得过量的电子安排在反键区了，具有反键性质。这是极性键、强极性键，乃至所谓离子键共同的情况，这种情况否定了离子键是正负离子吸引的理论设想。离子键同样也只是对成键区的电子共享。

图 1(B)还可以看到，转移走了大量电子的 Li 核后面也有少量的增值，这是 Li 转移走电子后电负性增大余下电子收缩密度增加的结果。

## 2.2. 离子晶体

离子键构成的 LiF 离子晶体，它属于 NaCl 型正立方体晶体，见图 1(C)。LiF 晶体中 F 上净增加的电子就是晶体中 Li 向 F 转移的电子，也即此时原子净电荷。转移电子的量正是判断键的离子性的依据。

取晶体中的一个 Li-F 来计算，与晶体中的键长一致，晶体中 Li-F 实测键长为 2.01(手册[13]:2.009)。从它的  $\Delta\rho$  得到单个的 Li-F 中 Li 向 F 转移了 0.7002 个电子，即计算有 70%的离子性。

再取晶体中的两个 Li-F 来计算，即算  $(\text{LiF})_2$ ，它的全电子  $\Delta\rho$  的等值线图见图 1(D)。它是由两个 LiF 组成一个晶面的正四边形，键长、键角取晶体中的。这里一个 Li 与两个 F 相连成键，一个 F 与两个 Li 相连成键。值得注意的是，当用 Multiwfn 来计算晶体的  $\Delta\rho$  中一个指定的 F 原子上新增的电荷量时，需要精确指定计算原子上净增电荷的空间。这空间，F 与 F 之间有一个交界，越过交界就把对方的电荷也划入了，这交界就是 F 与 F 距离的一半。 $(\text{LiF})_2$  中一个 F 上的电荷净增量为 0.5674。从图中的正负区看，负值区中也有一点正的值，但在对指定 F 的一个特定空间作电荷盆积分时正负值是分别加和的，并不会涉及 Li 处的微小正值。何况通过 Multiwfn “盆积分”细算这小空间的电子量为  $\pm 0.0025$ ，可以忽略。

既然 Li-F 有大量的电子转移，在 LiF 晶体中，一个 Li 周围围绕着 6 个电负性大的 F，想来且不是 Li 要真正成为正离子？同时，F 周围有 6 个电负性小的 Li，且不是 F 要真正成为负离子？

图 1(C)，画出了 LiF 立方晶体一块微晶  $(\text{LiF})_{18}$  的一个立方晶格图，晶体中的 LiF 的键长取实测值 2.01。微晶  $(\text{LiF})_{18}$  包含了 6 配位的 Li 和 6 配位的 F，而且在面、棱、角上还有 5、4、3 配位的 F。它上下共三层，图 2(A)是中层截面的  $\Delta\rho$  的等值线图，此层共有 12 个原子。

需要说明的是：从微晶  $(\text{LiF})_{18}$  的  $\Delta\rho$  的正负电荷增值看，F 处的转移电荷比较集中，而 Li 周围的减少电荷则比较发散，作盆积分时，正值区的计量易于充分一些，电子转移量只计算正值电荷即可，得失的电荷正负值的绝对值是相等的。

算  $(\text{LiF})_{18}$ ，求得它对各原子的电子密度差  $\Delta\rho$ 。这里，可以找到与 Li 相连成键的各种 F，用 Multiwfn 程序对这各种 F 在指定的空间范围进行盆积分，得到该原子上的电荷净增加量如下(1、2 是上面单独算出的)：

与 1 个 Li 相连成键的 F 上的电荷转移量为 0.7002。

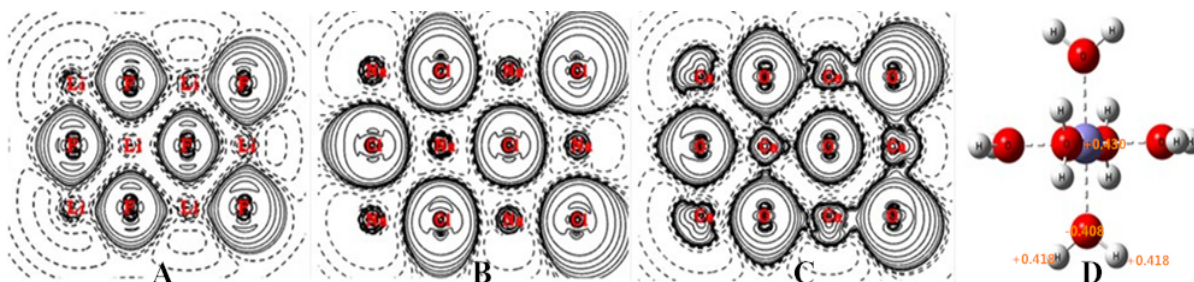


Figure 2. (A)  $\Delta\rho$  in  $(\text{LiF})_{18}$ ; (B)  $\Delta\rho$  in  $(\text{NaCl})_{18}$ ; (C)  $\Delta\rho$  in  $(\text{CaO})_{18}$ ; (D) atomic charges in  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

图 2. (A)  $(\text{LiF})_{18}$  的  $\Delta\rho$ ; (B)  $(\text{NaCl})_{18}$  的  $\Delta\rho$ ; (C)  $(\text{CaO})_{18}$  的  $\Delta\rho$ ; (D)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  的原子净电荷

与 2 个 Li 相连成键的 F 上的电荷转移量为 0.5674。

与 3 个 Li 相连成键的 F 上的电荷转移量为 0.4543。

与 4 个 Li 相连成键的 F 上的电荷转移量为 0.3746。

与 5 个 Li 相连成键的 F 上的电荷转移量为 0.3243。

与 6 个 Li 相连成键的 F 上的电荷转移量为 0.2602。

6 配位是该晶体内的实际情况，而且这是 6 个键同时转移电子的总量，是原子净电荷，单个键的转移量为 0.0433。

这里虽然对一个微晶的面、边、角算出了各种相连数(或说配位数)的 F 原子电荷聚集情况，但是对实际晶体，6 连接才是该晶体基本形式。可以看到，随着 F 与 Li 的连接数目增多，F 上从 Li 转移过来的电荷量却显著减少。同样随着 Li 与 F 的连接数目增多，Li 上电荷转移走的量也显著减少。总的说来就是 LiF 晶体的离子性反而大大减小了！出乎意料，为什么会是这样？

对于一个客观存在的 Li-F 键，既可以看作是具有一个价电子的 Li 和具有一个价电子的 F 电子配对结合成键的，又可以看作是负离子  $F^{-1}$  向正离子  $Li^{+1}$  产生配位结合成键的。可以从这两种情况来分析一下。

在 Li 和 F 之间成键时，电负性大的 F 原子参加成键的轨道得到部分电子，电子对核的屏蔽增强，使其电负性降低，电负性小的 Li 原子失去部分电子，电子对核屏蔽减弱，其电负性升高，当得失电子使双方电负性均衡，便不再有电子流动，此时符合电负性均衡原理。

当在  $(LiF)_2$  中 Li 与两个 F 相连成键，由于 Li 在与第一个 F 相连成键时它失去了电子，这个 Li 的电负性是提高了的，它再与第二个 F 相连成键时，Li 总共减少的电子就远不像单键那么多了，而且还会影响已有的电子转移，平衡的结果是二 F 拉走的电子总量反而减少了。何况在  $(LiF)_2$  中彼此是连接成环的，F 连接的两 Li 是同时被另一个 F 拉走过电子电负性提高了的，拉过来的电子就少了，平衡结果就是实际的计算值。这里 4 个原子的单电子生成 4 个单电子键。

试想当一个 F 要从周围已经连有 5 个 F 的 Li 那里拉走电子会是多么不容易，在 LiF 晶体中，每个 F 只额外拉来 0.2602，离子性只有 26%，远远不能形成正负离子，何来离子键、离子晶体？

从  $F^{-1}$  向  $Li^{+1}$  配位的视角来看， $F^{-1}$  是用它的孤对电子去配位的，孤对电子受 Li 正离子吸引有部分进入到 Li 正离子的势场空间，双方达到电负性均衡。在  $(LiF)_2$  中，第二个 LiF 的孤对电子来配位时，Li 正离子已经接受了第一个 LiF 的部分配位电子，电负性已经有所下降，配位时转移电子的量就不会那么多了，并且第二个供电子的又会影响第一个的供电子，这样平衡下来，配位键总的转移的电子反而减少了。

特别是当 Li 正离子外面有 6 个 LiF 提供的配位电子时，Li 正离子同时接受配位电子，这些电子又都在同一价壳层，各配位键相互排斥，所以配位键转移总的电子就反而大大减少了。

在 LiF 晶体中，由于一个 Li 外面有 6 个 LiF 配位，配位的 LiF 之间的键电子排斥是很大的，使得 Li-F 在晶体中拉开至 2.01，而单个的 Li-F 优化键长为 1.5955。相互之间键电子排斥使得电子不易流向 Li。晶体中的这个键长，使得键中的 Li 与 F 的 2s 不能参与成键，它在成键的 MO 系数中近乎为 0，参加成键的只是向外延伸的 2p，它在成键的 MO 系数中采用了高轨道 p 型基函数，大大延伸了。

图 2(A) 是 Li(或 F) 周围有 6 个 F(或 Li) 配位的微晶的一个  $\Delta\rho$  的截面图。图中可以看到电子转移紧缩到 F 上的情况，还可以看到 F 与 F 之间是电子减少的深谷，Li-F 键之间也是电子减少的深谷，它反映了 LiF 各键键电子之间是独立的、键电子之间是排斥的。也可以看到 F 向 Li 配位的形象和共享电子的成键区，以及晶体边缘的 F 合在一起反键区。

其实，原子分摊的参与成键的分子轨道系数，可以认为是广义的“杂化”，更加精确的杂化。

关于杂化，习惯上认为是原子的轨道预先主动杂化了去成键，其实应反过来想：电子在原子势场中

成键时，因为键电子相互排斥，决定了方位、距离，才同时被动地决定了杂化，基函数线性组合系数就是来描述键电子在这种原子势场中各自分离的存在状态的。

在 LiF 晶体中，由于配位的键电子之间相互排斥，原子间距拉得很长，它们的延伸使得不够延展的 2s 电子轨道都基本上退出了成键，使得 2p 的两瓣都可以分别去成键。如果像单键那样的键长成键，就是 2sp 杂化了，且用杂化后的较小的瓣单方向去成键，较大的瓣用来安排过多的转移电子。

对于被认为是典型的离子键 LiF 分子，虽然可以认为转移电荷达到了 0.7002，离子性达到 70%，但是电子多半还是落入反键区，不能认为成键是离子的正负电荷的静电吸引，成键还只是包含部分转移电子的整个成键区的共享电子。

对于 LiF 晶体，这里随着配位连接数的增多，逐步减少了像 LiF 分子那样的电子反键区，这反过来大大地抑制了电子转移量，当配位连接达到 6 时，全部反键区都失去了，只好把键大大伸长以便安排电子，转移电子只有 0.2602，离子性只有 26%。当然也可以把密集的配位键看成相互为反键区，反键区的功能转化为键电子之间的排斥，性质和作用是一样的。

键电子之间的排斥使得键上电荷向 F 转移量减少是 LiF 离子晶体的常态。

可见在 LiF 晶体中并没有形成正负离子，远远没有产生正负电荷的静电吸引而形成离子键，有的还只是极性共价键在成键区的电子共享。每个键上有一个分数电子，偏向 F 多了 0.0433 电子。

还可以算(NaCl)<sub>18</sub>的例子，同样求得它对各原子的电子密度差  $\Delta\rho$ ，图 2(B)是它的中层截面的  $\Delta\rho$  的等值线图，此层共有 12 个原子。

在(NaCl)<sub>18</sub>，从它的  $\Delta\rho$ ，可以找到与 Na 相连成键的各种 Cl，用 Multiwfn 程序对这各种 F 在指定的空间进行盆积分，得到该原子上的电荷增加量如下(1、2 是单独算出的)：

与 1 个 Na 相连成键的 Cl 上的电荷转移量为 0.6508。

与 2 个 Na 相连成键的 Cl 上的电荷转移量为 0.6091。

与 3 个 Na 相连成键的 Cl 上的电荷转移量为 0.5141。

与 4 个 Na 相连成键的 Cl 上的电荷转移量为 0.4501。

与 5 个 Na 相连成键的 Cl 上的电荷转移量为 0.4006。

与 6 个 Na 相连成键的 Cl 上的电荷转移量为 0.3512。

6 配位是该晶体内的实际情况，而且是 6 个键同时转移电子的总量，这是原子净电荷，单个键的转移量为 0.0585。

还可以算(CaO)<sub>18</sub>的例子(也是 NaCl 型晶体)，求得它对各原子的电子密度差  $\Delta\rho$ ，图 2(C)是它的中层截面的  $\Delta\rho$  的等值线图，此层共有 12 个原子。在(CaO)<sub>18</sub>，从  $\Delta\rho$  可以找到与 Ca 相连成键的各种 O，用 Multiwfn 程序对这各种 O 在指定的空间进行盆积分，得到该原子上的电荷增加量如下(2 是单独算出的)：

与 2 个 Ca 相连成键的 O 上的电荷转移量为 0.9303。

与 3 个 Ca 相连成键的 O 上的电荷转移量为 0.8132。

与 4 个 Ca 相连成键的 O 上的电荷转移量为 0.6967。

与 5 个 Ca 相连成键的 O 上的电荷转移量为 0.6049。

与 6 个 Ca 相连成键的 O 上的电荷转移量为 0.5235。

6 配位是该晶体内的实际情况，而且是 6 个键同时转移电子的总量，这是原子净电荷，单个键的转移量为 0.0867。

对于上面电荷数据，不同的量子化学方法算的电荷数值是会有系统差别的，但是在同一种方法中所表现出的系列变化规律性和基本数量级还是符合实际可信可用的。

### 2.3. 电中性原理

上面数据表明, 电负性大的 F、Cl、O 分别与电负性小的 Li、Na、Ca 配位成键生成离子晶体时, 它们并不是电荷分离形成正负离子, 带有或正或负的形式电荷, 而是向 F、Cl、O 的电荷实际转移量出乎意料大大地减少了。

其实, Pauling 早在 1948 年就写文章[14]论及此事, 并提出了电中性原理(electroneutrality principle), 后来又在再版的《化学键的本质》[1]中论述和应用了这个电中性原理。可见他早已从广泛的晶体实验中感悟到了这个客观存在的事实, 并且把它归纳上升到原理的高度。

Pauling 提出的电中性原理说: 稳定的分子和晶体的电子结构, 在于使每个原子上的净电荷接近于零(或介于 $\pm 1$ 单位电荷之间)。

在 Pauling 的化学键体系, 一方面用形式电荷表达分子或者晶体的离子性, 电荷可以多到几个正负电荷单位, 这形式电荷有助于对离子晶体分门别类; 另一方面又根据实际晶体实践经验感悟, 提出了电中性原理, 说分子和晶体每个原子上的净电荷很小、接近于零。上面实际计算的离子晶体中 F、Cl、O 的净电荷如此之小, 证明电中性原理是符合客观实际的。

电中性原理和实际计算表明, 分子和晶体的电子结构是每个原子上的净电荷很小、接近于零, 由此派生了许多应用[1, 15]。

离子晶体常可以溶解于水生成水合离子, 而又常常会标出这水合离子的形式电荷, 于是好像印证了离子晶体中原子原本也具有同样高的离子电荷。

实际上, 即使是水合离子, 比如  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , 它也不是  $\text{Fe}^{3+}$ , 而是正电荷分散在内层 6 个  $\text{H}_2\text{O}$  的 12 个 H 上, 以及外层更多水分子上[15], 它也符合电中性原理的概括, Fe 的净电荷也会尽可能地小。

用考虑电子相关的 post-HF 方法 MP2 计算  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , 体系电荷 3+, 5 个单电子[16]。优化结构, 水是用它的孤对电子与  $\text{Fe}^{3+}$  配位的, 见图 2(D)。由于没有  $\text{Fe}^{3+}$  的球对称化的原子波函数, 不能作  $\Delta\rho$ 。净电荷取 Mulliken atomic charges 数据。此图 6 个水向  $\text{Fe}^{3+}$  转移了大量的电子, 转移量高达 2.570, 这使得原本 3+ 的 Fe 的电荷只剩下 +0.430, 如果再加外层水分子, 电荷还会更小。这充分体现了电中性原理。图 2(D)中只标出了一个水分子的净电荷, 所有水分子的净电荷数值是一样的。

还可以用 DFT-D 之 B2PLYPD3[17]来计算一下, 得到  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  中 Fe 的净电荷为 +0.403。

本文虽然不认为有真正意义上的离子键、离子晶体, 但还是不妨这么称呼, 也是形式上的吧。只是不要仅停留在离子晶体或水合离子的形式电荷的层次上, 以免受形式电荷的误导, 而是要具体计算一下得到的实际的电荷量, 来看待、分析离子晶体或水合离子, 给电中性原理以具体的电荷数据支撑。

### 3. 结论

离子键、离子晶体的结合力, 不是形成正、负离子引起的正负电荷的纯粹静电引力。离子键的转移电子多安排在反键区, 离子晶体远不是真正形成正负离子, 实际的转移电荷还很小, 符合电中性原理。

离子键、离子晶体中的键, 是极性共价键, 这些键结合力的本质是原子对键上成键区的电子共享。

### 致 谢

本文的计算由北京科音研究中心的卢天博士提供计算资源, 并对此研究工作进行了讨论, 特此致谢!

### 参考文献

- [1] L. 鲍林, 等. 化学键的本质[M]. 卢嘉锡, 等, 译. 上海: 上海科学技术出版社, 1960: 22107.
- [2] L. 鲍林. 化学键的本质与分子结构理论的进展[J]. 管似斌, 译. 湖南师院学报(自然科学版), 1983(增刊).



- [3] 廖正衡. 化学键理论发展的四个阶段[J]. 化学教育, 1986, 7(6): 54-57.
- [4] 杨锋, 罗明道, 屈松生. 化学键理论的回顾与展望[J]. 湖北民族学院学报(自然科学版), 1996, 14(2), 92-94.
- [5] 袁振东, 司雅红. 电子的发现与化学键电子理论的发展[J]. 化学教育, 2016, 37(24): 27-81.
- [6] 恩里科·克莱门蒂. 化学键合模型概念的发展——从原杨子和分子轨道到化学轨道[J]. 化学通报, 2008(8): 363-600.
- [7] 曲行文. 试论化学键的理论与的统一[J]. 科学、技术与辩证法, 1986(1): 8-15.
- [8] 周光耀. 化学键的量子化学研究(一) [J]. 物理化学进展, 2018, 7(1): 9-18.
- [9] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A.V., Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H.P., Ortiz, J.V., Izmaylov, A.F., Sonnenberg, J.L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V.G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery Jr., J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M.J., Heyd, J.J., Brothers, E.N., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T.A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A.P., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J.M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J.B. and Fox, D.J. (2016) Gaussian 16, Revision A.03. Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [10] Lu, T. and Chen, F.W. (2012) Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, **33**, 580-592.
- [11] 钱逸泰. 结晶化学导论[M]. 第三版. 合肥: 中国科技大学出版社, 2005.
- [12] Chai, J.-D. and Head-Gordon, M. (2008) Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom-Atom Dispersion Corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **10**, 6615-6620.
- [13] 姚允斌, 解涛, 高英敏. 物理化学手册[M]. 上海科学技术出版社, 1985.
- [14] Pauling, L. (1948) The Modern Theory of Valence. *Journal of the Chemical Society*, **76**, 1461-1467.
- [15] 刘新锦, 黄铁钢. 鲍林电中性原理的若干应用[J]. 大学化学, 1990, 5(8): 58-60.
- [16] 张祖玉. 六水合铁(III)离子颜色的研究[J]. 重庆三峡学院学报, 2005, 21(3): 114-115.
- [17] Grimme, S. (2006) Semiempirical Hybrid Density Functional with Perturbative Second-Order Correlation. *The Journal Of Chemical Physics*, **124**, 034108.

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2168-6122, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [japc@hanspub.org](mailto:japc@hanspub.org)