

用经典力学计算氢分子的键长键能及力常数

陈景

(云南大学化学与材料工程学院, 昆明 650091)

[摘要] 氢原子中1s电子的电子云呈球形, 电子的最大几率密度分布出现在玻尔半径 a_0 的球壳内, 认为几率密度分布及电子云属统计规律, 意味着已经使用了宏观时标, 这样就使氢分子体系中能量和时间的作用量远大于普朗克常数; 根据电子云的交叠, 用经典力学计算了基态氢分子的结构常数, 获得键长、键能及力常数的表达式分别为 $R_e = \sqrt{2}a_0$, $D_e = ze/4\sqrt{2}a_0$, $k = ze/2\sqrt{2}a_0^3$, 采用原子单位(a. u.)时 z 、 e 及 a_0 均为1, 获得 $R_e = 1.414$ a. u., $D_e = 0.177$ a. u., $k = 0.354$ a. u., 这些数值与实验值的相对误差分别 $<1\%$, $<2\%$ 和 $<4\%$; 成键模型直观, 物理意义明确, 计算中不含任何人为性参数。

[关键词] 氢分子; 键长; 键能; 力常数

[中图分类号] O56 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2003)06-0039-05

1 前言

氢分子是宇宙中结构最简单的分子。氢分子的形成原因是认识化学键本质最重要的问题。1927年, 海特勒(Heitler)和伦敦(London)首次用波函数 ψ_1 和 ψ_2 的线性组合计算氢分子键长和结合能, 虽然得到的 R_e 值和 D_e 值与实验值相差很大, 但他们的工作成为了量子化学兴起的里程碑。其后有许多学者对氢分子做过计算, 至1960年就有40篇论文发表^[1], 其中James和Coolidge使用的波函数包含13项, 计算值和实验值已非常接近, 柯罗斯(Kolos)和卢桑(Roothaan)使用的函数则包含了50项^[2], 计算值与实验值完全一致。但这些计算不但十分复杂, 而且人为性参数过多, 物理意义不明确。时至今日, 这仍是一件憾事。

电子是半径小得无法测量不可再分的微观粒子。在氢原子中, 电子以 $10^8 \sim 10^9 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度被束缚在半径约为 10^{-8} cm 的空间中运动, 速度之快和空间之小使其运动不遵循经典力学定律, 而是受Heisenberg测不准原理, Pauli原理, 能级跃迁

等规律支配, 其状态只能用“几率密度分布”和“电子云”等概念描述。但氢原子中的电子永远是一个粒子, 粒子数不会增多也不会减少^[3]。笔者认为对于原子空间中的电子运动应该引入用微观时标和宏观时标分别考察运动状态的概念, 前者的单位小于飞秒($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$), 后者的单位大于微秒($1 \mu\text{s} = 10^{-6} \text{ s}$), 典型的单位如秒。“电子云”应该是使用了宏观时标才出现的图像。此时, 基态氢原子的1s电子云呈球形, 在玻尔半径(a_0)的球面上电子的几率密度分布最大, 一个电子的电荷可视作按几率密度分散在球形空间中。

Philips指出^[4], 当一个体系的作用量(能量和时间的乘积)比普朗克常数($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)大得很多时, 或者说体系包含的量子个数很大时, 它将呈现经典行为。基态氢原子的体系能量为 -13.6 eV , 相当于 $21.787 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。当用飞秒时标观察时, 体系作用量为 $21.787 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, 仅比普朗克常数大3倍多, 它的行为只能用量子力学描述。当用秒去观察时, 能量和时间乘积的作用量将比普朗克常数大 10^{15} 倍, 从而使两个球形电子云

叠加后的体系，可以用经典力学计算。

2 成键模型

根据 Pauli 原理，当两个氢原子具有自旋相反的电子时，它们的电子云可以叠加，此时在两核之间出现了两个球冠面组成的电子云，笔者在本文称之为核间电子云。其中每个球冠面上的电子云都吸引着另一个原子核（质子），它们可以抵消两核之间的排斥力（如图 1 所示）。

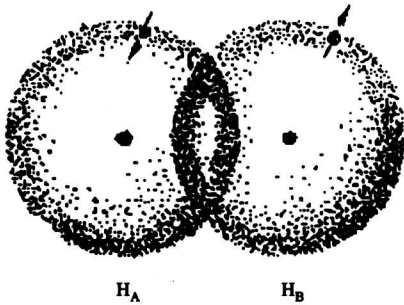


图 1 氢分子中电子云形状示意图

Fig.1 Schematic diagram of the shape of electron cloud in hydrogen molecule

从力的角度考察时，在某一特定的核间距下，核间电子云的两个球冠面对异核的吸引力可以等于两核之间的排斥力，使体系处于相对平衡状态，此时的平衡核间距 R_e 即为氢分子的键长。从能的角度考察时，每个球冠面的电子云都在另一核的正电场中获得了势能降，使氢分子中两个电子能量之和比两个孤立氢原子中电子能量之和降低了 ΔV 。根据维里定理^[5]，势能降低时动能将增加，且 $-\Delta T = \frac{1}{2}\Delta V$ ，因此电子势能降的一半将以电子动能增加而保留在氢分子中；另一半则使氢分子的运动加剧，以反应热的形式释放出来，即氢分子的键能 D_e ；欲使氢分子断键，则需供给这部分键能。

上述模型表明：

a. 使用电子云图时，A 原子中未进入交叠区空间的电子云 S_A （见图 2），不受 B 核吸引，不产生势能降，因为 B 核的正电场已被它自身的球壳形电子云屏蔽。同理 B 原子未进入交叠区的电子云， S_B 也不产生势能降。这种屏蔽影响相当于微观时标考察时两个电子之间的排斥作用。

b. 用比飞秒还短的阿秒（ $1\text{as} = 10^{-18}\text{s}$ ）观察，则电子出现在两核之间的轴线上时，对异核的吸引力最大；出现在两核轴线外端沿长线上时，两

核间的排斥力最大，因此两核处于不停地振动中，这就说明氢分子的形成是两个质子及两个电子建立了一种新的吸引与排斥的动态平衡体系。

3 计算

3.1 基态氢分子的键长

图 2 中球冠面 S_a （阴影部分）对 B 核产生吸引力 f_a ，未进入 B 原子球壳内的电子云 S_A 对 B 核不产生吸引，对束缚两核不提供贡献。同理， S_b 也对 A 核产生吸引， S_B 则不对 A 核产生吸引。

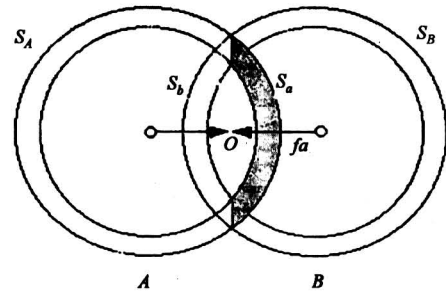


图 2 基态氢分子

Fig.2 The ground state hydrogen molecule

作为一级近似，假定 S_a 对 B 核吸引后不发生形变，其面电荷密度不受扰动，仍均匀地为 $\rho = e/4\pi a_0^2$ ，则 S_a 对 B 核在轴线 AB 上的吸引力 f_a 可用积分求出：

$$f_a = f_b = \frac{ze}{2a_0} \left(\frac{2a_0}{R^2} - \frac{1}{2a_0} \right) \quad (1)$$

在式（1）中 z 为质子电荷， e 为电子电荷， $a_0 = 0.529 \times 10^{-10}\text{m}$ ， R 为核间距。式（1）表明球冠面 S_a 及 S_b 分别对 B 核及 A 核的吸引力为核间距 R 的函数。于是，核间电子云束缚两核的吸引力为：

$$F_{\text{吸引}} = f_a + f_b = \frac{ze}{a_0} \left(\frac{2a_0}{R^2} - \frac{1}{2a_0} \right) \quad (2)$$

从（1）式及（2）式看出，当 $R = 2a_0$ ，即两个氢原子的球形电子云不发生交叠时， f_a 、 f_b 及 $F_{\text{吸引}}$ 均为零。

两核之间的排斥力为：

$$F_{\text{排斥}} = z^2/R^2 \quad (3)$$

当 H_2 处于平衡状态时， $F_{\text{吸引}} = F_{\text{排斥}}$ ，用 R_e 表示平衡核间距，则得下式：

$$\frac{ze}{a_0} \left(\frac{2a_0}{R_e^2} - \frac{1}{2a_0} \right) = \frac{z^2}{R_e^2} \quad (4)$$

因 $z=e$ ，于是可得：

$$R_e = \sqrt{2}a_0 = 0.748 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (5)$$

(4)，(5) 式采用原子单位时，

$$z=e=a_0=1 \text{ a.u. 则} \\ R_e = 1.414 \text{ a.u.}$$

实验值为：

$$R_e = 1.40 \text{ a.u.}, \text{ 误差} < 1\%。$$

3.2 基态氢分子的键能

直接计算球冠面 S_a 和 S_b 在 B, A 核场中发生的势能降将比较复杂，但按经典静电力学考虑时，可先计算出 S_a 和 S_b 在键轴中点 (图 2 中的 O 点) 的等效电荷重心 q_a 和 q_b ，即 S_a 和 S_b 对异核的静电吸引作用可用 q_a 对 B 核和 q_b 对 A 核的作用代替，然后用 q_a 和 q_b 来计算形成氢分子时电子势能的变化。先从吸引力和排斥力的关系求出等效电荷重心的值：

$$\frac{zq_a}{\left(\frac{R_e}{2}\right)^2} + \frac{zq_b}{\left(\frac{R_e}{2}\right)^2} = \frac{z^2}{R_e^2}, \\ q_a = q_b = q = \frac{z}{8} = \frac{e}{8}。 \quad (6)$$

已知 q_a 和 q_b 后，即可方便地计算形成 H_2 时，两个 $1s$ 电子获得势能降的总和 ΔV 为：

$$\Delta V = \frac{zq_a}{\frac{R_e}{2}} + \frac{zq_b}{\frac{R_e}{2}} = \frac{4zq}{R_e} = \frac{ze}{2R_e} \quad (7)$$

前已述及，根据维里定理，一半的势能降将转化为电子动能 ΔT ，只有一半释放出来，因此键能 D_e 为：

$$D_e = \Delta V - \Delta T = \frac{1}{2}\Delta V = \frac{ze}{4R_e} \quad (8)$$

将 $R_e = \sqrt{2}a_0$ 代入 (8) 式，并采用原子单位，则得

$$D_e = \frac{ze}{4\sqrt{2}a_0} = 0.177 \text{ a.u.}$$

实验值为 0.174 a.u. ，误差 $< 2\%$ 。

3.3 基态氢分子的力常数

根据本文模型，用微观时标考察时，氢分子体系中两核之间的排斥是绝对的，只有当电子出现在 S_a 或 S_b 球冠面上时，才会产生两核互相靠近的运动。以图 3 描述 B 核的运动状态如下：

图 3 中， B 核在 B 点受到 A 核的排斥力最大，开始向右运动，此后 A 原子的电子在 S_a 上出现，对 B 核产生吸引，当 B 核运动到 T 端时，电子出

现在 \overline{AB} 轴线与 S_a 球冠面相交的区域，吸引力 f_a 最大， B 核开始返向运动。换言之， A 原子的电子在 S_a 上不同位置出现将导致 O 点电荷重心 q_a 的变化，即是导致 f_a 的变化。假设这种变化的涨落是周期性的，则 B 核将在 \overline{BT} 线上作弹性振动。设 $\overline{OB} = r = \frac{R}{2}$ ， $\overline{OE} = \frac{R_e}{2}$ ，则因 f_a 与位移量 r 呈正比，但方向相反，可得式：

$$f_a = -kr = -k\frac{R}{2} \quad (9)$$

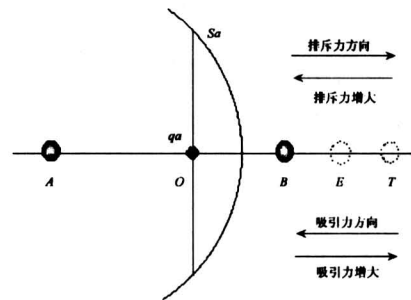


图 3 电荷重心 q_a 周期性涨落引起 B 核弹性振动示意图

Fig.3 Elastic vibration of B nucleus caused by the periodic fluctuation of the charge centre-gravity q_a

将 (1) 式代入。消去代表方向的负号，则得

$$\frac{Ze}{2a_0} \left(\frac{2a_0}{R^2} - \frac{1}{2a_0} \right) = k\frac{R}{2}, \\ k = \frac{Ze}{Ra_0} \left(\frac{2a_0}{R^2} - \frac{1}{2a_0} \right)。 \quad (10)$$

当 B 核处于 E 点时： $R = R_e = \sqrt{2}a_0$ 则，

$$k = \frac{Ze}{\sqrt{2}a_0^2} \left(\frac{1}{a_0} - \frac{1}{2a_0} \right) = \frac{ze}{2\sqrt{2}a_0^3} \quad (11)$$

采用原子单位时，

$$k = \frac{1}{2\sqrt{2}} \text{ a.u.} = 0.354 \text{ a.u.}$$

从红外及拉曼光谱测定的实验值为 0.368 a.u. [6,7]，相对误差为 3.8% 。

若将 (11) 式表述为

$$k = \frac{ze}{R_e^3}$$

代入 R_e 的实验值 1.401 a.u. ，则 $k = 0.364 \text{ a.u.}$ ，相对误差仅为 1% 。

4 讨论

笔者认为量子力学的“电子几率密度分布”及

“电子云”的概念蕴含着使用了宏观时标，因此在电子云图的基础上，考虑了氢分子体系中吸引和排斥的平衡，势能与动能的关系，用经典力学计算了氢分子的键长、键能和力常数。本文获得的结果列入表1。

表1 氢分子的键长键能和力常数

Table 1 Bond-length, bond-energy and force constant of hydrogen molecule

计算式	计算值/a. u.	实验值/a. u.	相对误差/%
$R_e = \sqrt{2}a_0$	1.414	1.401	0.93
$D_e = \frac{ze}{4\sqrt{2}a_0}$	0.177	0.174	1.72
$k = \frac{ze}{2\sqrt{2}a_0^3}$	0.354	0.368	3.80
$k = \frac{ze}{R_e^3}$	0.364*	0.368	1.09

* 将 R_e 的实验值代入公式所得的计算值

从表1看出，用经典力学推导出的3个公式十分简洁，量纲准确，与实验值的吻合程度已相当满意。

1) $R_e = \sqrt{2}a_0$ 表明氢分子键长是氢原子玻尔半径 a_0 的 $\sqrt{2}$ 倍。此值意味着两个氢原子 $1s$ 电子的球形电子云以 90° 的圆弧相交，在此条件下， S_a 上电子云对 B 核的吸引力以及 S_b 对 A 核的吸引力与两核之间的排斥力呈动态平衡，出现了几何形态优美，库仑力非常微妙的关系。

2) $D_e = \frac{ze}{4\sqrt{2}a_0} = \frac{z^2}{4R_e}$ 表明基态氢分子的键能恰恰等于按键长计算的两核排斥能的 $1/4$ 。这种关系的产生来自于计算过程中要求在两核中点必需有数值为 $e/4$ 的负电荷重心才能使两核之间的排斥力等于负电荷重心对两核的吸引力，而且这种平衡是动态的，因为负电荷重心对微观时标呈周期性变化。 $e/4$ 的负电荷重心由 S_a 和 S_b 两个球冠面组成，它们在异核正电场中的势能降之和减去电子动能的增加恰为氢分子的键能。这就是说氢分子的键能只相当于 S_a 或 S_b 一个球冠面的负电荷重心在异核正电场中获得的势能降，因此其数值为 $D_e = \frac{1}{2}$

$\frac{ze}{4} \frac{R_e}{2} = \frac{ze}{4R_e}$ ，这又是一种耐人寻味的奇妙关系。

3) $k = \frac{ze}{2\sqrt{2}a_0^3} = \frac{ze}{R_e^3}$ 是按使用微观时标考察时， S_a 及 S_b 电子云的电荷重心 q_a 及 q_b 呈周期性变化，

引起两核如弹簧一样发生伸缩振动而获得的计算式，这种推导中假定了两核之间排斥力最大时，负电荷重心值最小，而两核距离最大时，负电荷重心最大，也即电子出现在两核之间，在这种规律运动中获得了 k 值的表达式。

4) 经典力学不能解决原子和分子的激发态、光谱、各种轨道 (s 、 p 、 d 、 f) 的差异、轨道的杂化、 π 键与共轭键等物质结构中的各种问题，但笔者利用量子力学中电子云图的概念，把经典力学应用到计算氢分子的键长、键能和力常数，获得了3个简单而漂亮的公式，它表明化学键形成不存在什么电子交换力，暗示着在原子空间物质运动仍然存在一定的规律性。

5) 本文的基本概念还表明，原子结构中的电子运动及化学键的本质需要使用极短的时标来认识。最新的科技进展支持这种观点，如飞秒化学技术已能拆开分子中的某个强键而不影响弱键；已知一个分子里的一个原子完成一次典型振动需要 $10 \sim 100$ fs^[10]；最新的报道称，科学家首先用短脉冲的 x 射线轰击氦原子外壳，使之产生一个很小的孔隙，然后借助 0.9 fs 的超短激光脉冲成功地观测到了其他电子如何将这一孔隙“修补”填满^[11]。总之，在21世纪，人们必然能加深对爱因斯坦和玻尔之间关于量子力学完备性争论的认识。

笔者的成键模型和计算方法，特别是氢分子键长、键能和力常数的3个表达式，希望能引起读者的兴趣，给予指正。

参考文献

- [1] Mclean A D, Weiss A, et al. Configuration interaction in the hydrogen molecule—the ground state [J]. Rev Modern Phys, 1960, 32 (2): 211
- [2] Kolost W, Roothaan C C J. Accurate electronic wave functions for the H_2 molecule, Rev Modern Phys, 1960, 32 (2): 219
- [3] Levine I N, Quantum Chemistry [M]. [s. l.]: Allyn and Bacon, Inc, 1974. 111
- [4] 曾瑾言. 量子力学 (第2卷) [M]. 北京: 科学出版社, 2000. 442~463
- [5] 麦松威, 周公度, 李伟基. 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. 22
- [6] Phillips L F, 基础量子化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1974. 2

- [7] Pitzer K S. Quantum Chemistry [M]. 1954. 139, 426
 Molecules [M]. New York: D. Von Nostrand Company, Inc, 2nd ed, 1961: 532
- [8] Kauzmann W. Quantum Chemistry [M]. 1957. 382, 246, 437
 [10] D. Labrader, Science [J]. 2002, (11): 34
- [9] Herzberg G. Infrared and Raman Spectra of Diatomic
 [11] 科技日报 [N]. 2002 - 12 - 30 (7)

Calculation of Bond-length, Bond-energy and Force Constant of Hydrogen Molecule by Classical Mechanics

Chen Jing

(College of Chemical and Material Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China)

[Abstract] The 1s electron cloud in hydrogen atom has the largest probability density distribution around a spherical shell with Bohr radius a_0 . The author thinks the probability density distribution and electron cloud belong in fact, to statistic regularity, and imply a macro-time scale is used, therefore in hydrogen molecule the product of energy and time is far larger than Planck Constant. Based on the overlap of electron cloud, the ground state hydrogen molecule structural parameters are calculated with the classical mechanics, and the hydrogen molecule bond-length R_e , bonding-energy D_e and force constant k are represented $R_e = \sqrt{2}a_0$, $D_e = ze/4\sqrt{2}a_0$, $k = ze/2\sqrt{2}a_0^3$, respectively. When atomic-unit is used, z , e and a_0 are all 1, and there is $R_e = 1.414$ a. u., $D_e = 0.177$ a. u., $k = 0.354$ a. u.. Compared with experimental values, the respective errors are less than 1%, 2% and 4%. In this calculation, hydrogen molecule chemical bonding model is concise and has clear physical meaning, and no any artificial parameters are introduced.

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

(cont. from p.6)

The Decision-making & Practice of the Three Gorges Project

Lu YouMei

(China yangtze Three Gorges Project Development Corporation, Yichan, Hubei 443002, China)

[Abstract] China Yangtze Three Gorges Project is a particularly giant hydro-development project in the world with enormous scale and complex technology. Coming through seventy years project planning, verifying and decision-making, this ten years construction practice has demonstrated that not only great progresses have been made within project implementation stage, but also most of conclusions from the verifications and decision-making stage are correct. Some problems like sedimentation, environment and resettlement is still waiting to be tested in the actual operation of the project. This paper provides a brief introduction to the decision-making and practice of the Three Gorges Project.

[Key words] Yangtze River; Three Gorges Project; decision-making; practice