

三、氢分子和氢原子的量子化学计算

(一) 氢分子的薛丁谔方程和海特勒—伦敦解法

氢分子是含有两个原子核 a 及 b 和两个电子 1 及 2 的体系，它们间的距离如右图所示：这一体系的势能（用原子单位表示）等于：

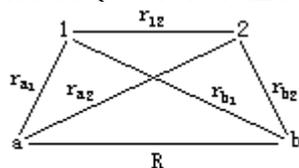


图 4-1 氢分子的坐标图

$$V = -\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

由此可以写出氢分子的薛丁谔方程式如下：

$$H\phi = \left\{ -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right\} \phi = E\phi \quad (1)$$

1927 年海特勒和伦敦首先用变分法求得上述方程式的近似解 (Heitler and London, Z. f. Phys. 44, 407, 1927)。

氢分子是由两个氢原子组成的，第一个氢原子 H_{a_1} ，包含原子核 a 和电子 1，第二个氢原子 H_{b_1} ，包含原子核 b 和电子 2。为了选择适宜的变分函数，他们假定，如果 H_{a_1} 和 H_{b_2} 没有相互作用，即在(1)式中忽略 $\frac{1}{r_{a1}}$ ， $\frac{1}{r_{b1}}$ ， $\frac{1}{r_{12}}$

和 $\frac{1}{R}$ 等四项，那么氢分子的状态函数将是两个独立的氢原子的状态函数的乘积，即

$$\phi = \phi_a(1) \phi_b(2) \quad (2)$$

在上式中 $\phi_a(1)$ 和 $\phi_b(2)$ 分别是氢原子 H_{a_1} 和 H_{b_1} 的状态函数，它们是已知的，即

$$\left. \begin{aligned} \phi_a(1) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a1}} \\ \phi_b(2) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{b2}} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

同样，也可假定第一氢原子包含原子核 a 和电子 2，第 2 个氢原子包含原子核 b 和电子 1，并假定 H_{a_2} 和 H_{b_1} 之间没有相互作用，即在(1)式中略去

$$\frac{1}{r_{a1}}, \frac{1}{r_{b2}}, \frac{1}{r_{12}}, \frac{1}{R} \text{ 等四项，那么，氢分子的状态函数将是：}$$

$$\phi = \phi_a(2) \phi_b(1)$$

此处

$$\left. \begin{aligned} \varphi_a(2) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a2}} \\ \varphi_b(1) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{b1}} \end{aligned} \right\} \quad (4) \text{事实上当两个氢原子}$$

互相接近形成氢分子时，原子之间有密切相互作用，这时候(1)式中任何一项都不能忽略不计，而所谓氢原子 H_{a_1} ， H_{b_2} 或 H_{a_2} ， H_{b_1} 已经没有任何意义，所以或并不能表示氢分子的状态。

和虽然不能表示氢分子的状态，但它们满足状态函数的一般条件（此点最重要），并且也反映氢分子的某种臆想的情况（即核间距离 R 很大的情况），所以不妨采取它们的线性组合作为变分函数，即：

$$\begin{aligned} &= C_1 \varphi_a(1) \varphi_b(2) + C_2 \varphi_a(2) \varphi_b(1) \end{aligned} \quad (5)$$

变分函数的选择是带有尝试性的，选择是否适当要从计算的结果来判断。

决定了变分函数的形式后，就可以用处理 H_2^+ 问题的同样方法，求得 H_2 的两种近似状态函数，以及它们的能量 E_S 和 E_A 。从计算结果看 E_S 和 E_A 都是核间距 R 的函数。图中实线表示计算所得的能量曲线 E_S 和 E_A ，虚线表示实验的能量曲线。

从图中可以看出：

(1)与状态函数 ψ_s 相当的能量曲线 E_S 有一最低点，所以 H_2 能够稳定地存在。曲线 E_S 和 E_A 的形状和正确的能量曲线相似，所以海特勒和伦敦处理 H_2 的方法基本上是正确的。

(2)最低点的坐标是

$$R_0 = 1.64a_0 = 0.87\text{\AA} \quad D_e = 72.3 \text{ 千卡/克分子。}$$

而实验值是

$$R_0 = 0.74\text{\AA} \quad D_e = 109.0 \text{ 千卡/克分子。}$$

所以定量地讲，计算值的误差是相当大的。但是从定性上讲，揭示了共价键的本质，是划时代的。

(3)与状态函数 ψ_A 相当的能量曲线 E_A 没有最低点，所以在 ψ_A 状态的 H_2 是不稳定的。它将自动离解为两个 H 原子。 ψ_s 和 ψ_A 分别称为基态和排斥态。

海特勒和伦敦处理氢分子问题的结果可简述于下：当两个氢原子自远处接近，它们间的相互作用就渐渐增大。在较近的距离下，原子间的相互作用和它们所含电子的自旋有密切关系。如果电子的自旋是反平行的，那么在达到平衡距离以前，原子间的相互作用是吸引的，即体系的能量随 R 的减小而不断降低，在达到平衡距离以后，则体系的能量随 R 的减小而迅速升高，因此 H_2 可以振动于平衡距离的左右而稳定存在，如上图 E_S 曲线所示，这就是 H_2 的基态。

如果电子的自旋是平行的，那么原子间的相互作用永远是排斥的，如上图 E_A 曲线所示，因此不可能形成稳定分子。这就是 H_2 的排斥态。

海特勒(Heitler, Walter, 1904—)，爱尔兰大学物理教授，出生于德国卡尔斯鲁厄。他的父亲(Adolf Heitler)是教授和希特勒(Adolf Hitler)

的姓名只差一个字母。在我国有一本很有影响化学史书称“1927年，德国格廷根大学的两位物理学教授海特勒和伦敦合作……”而事实上，海特勒从1929—1933年间才是格廷根大学的编外讲师（工资从学费中支出）。1927年，海特勒才23岁，刚从慕尼黑大学获得博士学位不久。F·伦敦比海特勒大4岁，此时在格廷根大学也没有取得教授资格。1933年希特勒上台后，海特勒离开了德国任英国布里斯托尔大学研究员。1941—1949年任都柏林高等研究院理论物理教授。在1941年8月和1943年7月和我国物理学家彭桓武合作进行介子理论方面的研究，发展了量子跃迁几率的理论，处理核碰撞中产生的介子过程，得出了能谱强度，并用以首次解释宇宙射线的能量分布和空间分布。这就是当时名扬国际物理界的，以作者哈密尔顿（Hamilton）、海特勒（Heitler）、彭桓武（Peng）三人姓氏缩写为代号的HHP理论。彭桓武经常听海特勒讲，“用心估计数量级以辨别哪些关联起主要作用的本领标志着物理学家的成熟”，使他很受启发。海特勒在写到都柏林高等研究院时曾这样评说：“……同事中最热爱的是一个中国人彭桓武……经常的兴致结合着非凡的天才，使他成为同事中最有价值的。”但是彭桓武对海特勒的科研风格是有不同意见的，“过分追求于数学演算而薄于物理直观”。他的这番话使我们终于明了海特勒首次解出了氢分子薛丁谔方程式，为什么在发展价键理论上却让鲍林得了首功，原来他走进了数学演算的迷宫中去了，是科研方向走岔了道。这一点难道不可以引起我们的深思吗？

海特勒自1949年起任瑞士苏黎世大学理论物理教授。主要著作有《化学键理论》（与F·伦敦合著）、《辐射的量子理论》、《波动力学原理》和《人和科学》等。

F·伦敦（Fritz London，1900—1954），为犹太人，1900年3月7日出生于德国布雷斯劳（现波兰弗罗茨瓦夫）。他有一弟H·伦敦（Heinz London，1907—1970）亦为著名物理学家，人们经常将他们兄弟两人相混。F·伦敦早年对哲学有兴趣，1921年在慕尼黑大学获得哲学博士学位，论文题目是《关于纯理论认识的形相条件》，此后3年从事哲学的研究和教学工作。1925年重返慕尼黑大学，跟随A·索末菲学习理论物理，以后又随H·玻恩、E·薛丁谔等在格廷根、苏黎世、柏林等大学工作学习，主要研究光谱学和化学键的量子力学理论。1927年和W·海特勒发表氢分子共价键的量子力学解释，这一工作标志着近代量子化学的开端，所用的方法被称为海特勒—伦敦法，是量子多体理论中的基本方法之一。1930年，F·伦敦用量子力学的近似计算方法证明分子间存在着第三种作用力。它的作用能的精确表示式非常复杂，其中包含的数学项与光色散公式相似，这是色散力得名的由来。故色散力又称伦敦力。1933年纳粹上台后，伦敦兄弟逃亡英国，在牛津大学从事低温物理研究工作。他们所建立的超导体的电动力学方程，成功地解释了一系列奇特的电磁性质。这组方程（共两个方程）后来被称为伦敦方程。1936年，F·伦敦去法国任巴黎庞加莱研究所所长。1939年去美国杜克大学，先后任理论化学和化学物理教授。F·伦敦于1954年3月30日在达勒姆逝世。他逝世后，历届国际低温会议都颁发伦敦奖以纪念他。

（二）王守竞法和其他高级近似处理法

鉴于海特勒和伦敦处理 H_2 问题的定量结果不很满意，我国物理学家王守

竟在 1928 年发表了改进的处理方法(王守竞, Phys. Rev., 21, 579, 1928)。他认为二个 H 原子化合而成 H₂ 分子时, 它们的电子同时受着两个原子核的吸引, 因此电子云的几率分布将比 H 原子更为密集, 所以他建议用

$$\varphi_a(1) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr_{a1}} \quad (6)$$

代替(3)式, 此处参数 Z 表示有效核电荷, 因在指数上乘了参数 Z, 所以在归一化因数上必须乘以 $\sqrt{Z^3}$ 。同样在(4)中也引入参数 Z, 并用变分法来决定 Z 的数值。他的结果如下:

$$Z=1.17, R_0=0.74\text{\AA}, De=86.6 \text{ 千卡/摩}$$

从这些数值中可以看出王守竞法比海特勒——伦敦法已经有了很大的改进。

王守竞工作的重要性在于他在分子结构理论中引进了一个物理概念, 即原子在结合成分子后, 至少已部分消失了它的个性, 因此在选用原子状态函数的线性组合作为分子的近似状态函数时, 如果希望计算结果更好的话, 则原子状态函数本身应加以若干改进。首先, 它的有效核电荷应作为一个参数来处理。王守竞的概念可推广应用于其他分子体系。

王守竞(1904—1984), 中国物理学家。1904年12月24日生于江苏省吴县(今苏州市)。1921年在苏州工业专科学校毕业后考入清华留美学校预备班, 1924年派赴美国留学, 入哈佛大学, 后转哥伦比亚大学, 1927年获得博士学位, 在美进行研究工作。两年后回国, 任浙江大学物理系主任。1931年到1933年任北京大学物理系主任。抗日战争期间国民党政府资源委员会委任他为昆明中央机器厂总经理, 后又改任该会驻美代表。中华人民共和国成立后, 他留居美国, 任麻省理工学院兼任教授直到退休。1984年6月19日在美国逝世。

1927年王守竞把新诞生的量子力学成功地应用于原子分子的研究, 最早用变分法求二级微扰计算类氢原子间的偶极矩—偶极矩相互作用, 从而得出范德瓦尔斯作用能量的系数。以后在计算类氢原子型 1_s 波函数的基础上, 在 H₂⁺ 的波函数中引用非线性参量, 使其能量的计算值与实验数据间的差异从 1.58eV 下降到 0.96eV。此外, 还计算过氢分子的转动谱, 研究过钠蒸气在和汞原子碰撞中的激发态。其后, 他进一步得到了多原子分子非对称转动谱能级公式。这个结果运用于大量常见原子分子的计算。在当时这些研究成果在物理学和化学中是重要贡献, 受到国际物理学界的重视。他对氢分子结构的量化计算亦将永远载入化学史的史册。

关于 H₂ 的计算, 在王守竞法以后, 又有若干改进。1931年罗逊(Rosen)建议用

$$\varphi_a(1) = C \{ e^{-Zr_{a1}} + \lambda x_{a1} e^{-Zr_{a1}} \}$$

来代替(6)式。在上式中 x_{a1} 是 r_{a1} 沿 x 轴(即 H_a 和 H_b 的连线)的分量, 和 Z 是参数, C 是归一化因数。罗逊的结果如下:

$$Z=1.17, \lambda=0.10, De=92.6 \text{ 千卡/摩}$$

$$R_0=0.74\text{\AA}$$

1933年詹姆士和库里奇(James and Coolidge, J. Chem. Phys. 1, 825, 1933)用了包括 13 个参数的变分函数得到与实验值(De = 4.72eV)几乎完全

一致的结果 ($E_e = 4.70\text{eV}$)。这说明了用量子力学近似计算法是可以得到正确结果的。

如上所述, 詹姆士和库里奇虽已算得与实验值几乎完全一致的结合能, 但因所用变分函数非常麻烦, 不如用分子轨道法容易推广到比较复杂的分子, 所以库尔森 (Coulson, Proc, Cambridge Phil.soc., 34, 204, 1938) 提出用分子轨道法处理氢分子。他用原子轨道的线性组合作为分子轨道, 得到的结合能是 3.47eV 。当他采用哈特里—福克 (Hartree-Fock) 的自洽势场法时, 求得的最好结合能是 3.603eV , 说明分子轨道法大有可为。以上只是 30 年代电子计算机出现以前的情况。

(三) 关于氦原子的计算

氦原子是原子的多电子问题的最简单的例子。对于多电子问题, 薛丁谔方程长期以来没有精确解。氦原子为获得方程近似解可用的各种技巧提供了一个考验。

多电子薛丁谔方程的解应该显示电子间的相关。有几种类型的波函数有这一性质。最简捷的是一个特别包含有电子间距离的波函数。1929 年, E·A·海勒雷斯 (Hylleraas) 首先对氦原子研究了这类型的波函数。他用 r_1 、 r_2 和 r_{12} 的多项式乘非相关波函数 $e^{-(r_1+r_2)}$ 。他的最简单波函数是

$$e^{-1.849(r_1+r_2)}(1+0.364r_{12})$$

这个函数给出仅与实验值相差 0.34 电子伏的能量。采用一个 14 项的多项式, 其结果与实验的吻合在 0.002 电子伏的范围内。近年来, 甚至使用了更长的多项式, 可以说计算结果和实验值是完全符合的。

$$* \text{轨道指数} = \frac{\text{有效核电荷}}{\text{定量子数}}$$

海勒雷斯和其他人关于获得氦原子精确波函数的工作是重要的, 因为这一工作证明了薛丁谔方程是双电子原子的正确运动方程。所以, 薛丁谔方程大概对多电子原子和分子也是正确的, 尽管在这些场合我们还不能精确地解它。遗憾的是, 对多于二电子的问题, 海勒雷斯型的波函数陷入极端的数学纷扰。

中国量子化学家邓从豪在 80 年代找到了在超球坐标系下严格求解原子、分子的薛丁谔方程的方法。用该方法对双电子氦原子的基态和激发态的计算结果与实验结果均极为吻合。而在此以前, B·刘 (Bowen Liu, 华裔美国人) 于 70 年代用从头算方法计算了直线和非直线构型 H_3 体系的势能而达到了化学精度。

严格求解二体以上体系的薛丁谔方程一直是量子理论研究的关键, 邓从豪等人的研究表明, 借助于超球坐标, 可以得到非相对论薛丁谔方程的严格解。这给最终精确求解多电子薛丁谔方程带来了新的希望。