

对“关于用经典力学计算氢分子结构的商榷”的答复

陈 景

(云南大学化学与材料工程学院, 教授、中国工程院院士 昆明 650091)

〔摘要〕 指出张武寿同志曲解了笔者的氢分子结构模型, 其“商榷文”(发表于本刊 2004 年第 5 期)中进行的论证、公式推导及计算结果都是错误的。

〔关键词〕 经典静电力学 氢分子结构 量子力学 量子化学

〔中图分类号〕 O3 O4

〔文献标识〕 A

〔文章编号〕 1000-7857(2004)08-0018-03

IN REPLY TO THE PAPER TITLED“DISCUSSION ON CALCULATION OF HYDROGEN MOLECULE STRUCTURE BY CLASSICAL STATIC MECHANICS”

CHEN Jing

(College of Chemical and Material Engineering, Yunnan University, Kunming 650221, China)

Abstract: In this paper, the author indicated that Mr. Zhang Wushou misconstrued the author's hydrogen molecule structure model, and therefore in his paper, those discussion, deduction of formulas and calculation results were all false.

Key Words: classical static mechanics, hydrogen molecule structure, quantum mechanics, quantum chemistry

CLC Number: O3 O4

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2004)08-0018-03

在自然科学的发展史中,任何新理论观点的提出都经历了一个“客观的依据、理性的怀疑、多元的思考、平权的争论、实践的检验”的过程^[1]。相信张武寿同志在予以“多元的思考”^[2]后,可以全面地、正确地理解笔者的氢分子结构模型^[3]。笔者模型的理论精髓是两个球壳形的氢原子交叠后产生了由两个球冠面组成的核间电子云,依靠核间电子云对异核的吸引力抵消两核间的排斥力,当两种力达到动态平衡时则形成了稳定的氢分子。这就要求核间距 R 只能变化在 $a_0 < R < 2a_0$ 范围,因为只有在这个范围才会出现核间电子云。在理论推导上是用积分求出核的正电荷对球冠面负电荷的吸引力 f_a 和 f_b , 以两个吸引力之和等于两核的排斥力去求出平衡核间距 R ; 以球冠面负电荷在两核中点的等效电荷重心求出它们在异核正电场中的势能降之和,用维里定理处理后获得键能 D_e 。笔者的理念是优先考虑物质运动中的吸引和排斥关系,而不是优先考虑能量最小原理。张武寿同志虽然声称使用了笔者的模型,但他把 R 变动在 0 与 $2a_0$ 之间,

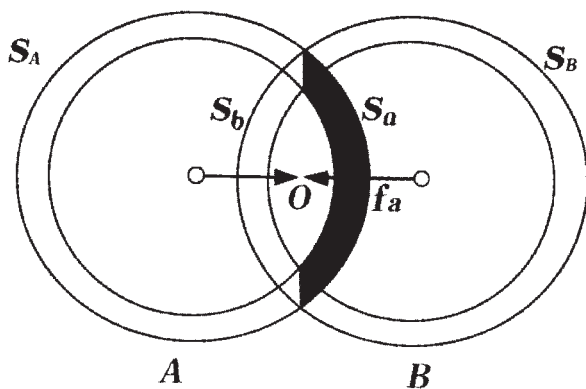


图 1 氢分子结构模型

殊不知 $0 < R \leq a_0$ 之间不会出现核间电子云,而且 R 接近 0 时,两个氢原子将几乎叠合在一起,其物理意义是荒谬的。在理论推导上,他先求出 $0 < R \leq 2a_0$ 之间的作用力 F 的两个

[9]Crawley MJ, Harral JE. Scale dependence in plant biodiversity[J]. Science. 291: 864-868

[10]Malamud BD, Morein G, Turcotte DL. Forest fires: An example of self-organized critical behavior[J]. Science. 1998, 281: (5 384) 1 840~1 842

[11]Drossel B, Schwabl F. Self-Organized Critical Forest-Fire Model [J]. Phys.Rev.Lett. 1992, 69(11):1 629~1 632

[12]宋卫国, 范维澄, 汪秉宏. 中国森林火灾的自组织临界性研究 [J]. 科学通报. 2001, 46: (6) 512~525

[13]Song Weiguo, Fan Weicheng, Wang Binghong. Self-Organized

Criticality of Forest Fire in China [J]. Ecological Modeling. 2001, 145:(1) 61~68

[14]Schenk K, Drossel B, Clar S, Schwabl F. Finite-size effects in the self-organized criticality forest-fire model [J]. Eur.Phys.J., 2000, 15: 177~185

[15]宋卫国, 范维澄, 汪秉宏. 有限尺度效应对森林火灾模型自组织临界性的影响[J]. 科学通报. 2001, 46(21): 1 841~1 845

[16]Song Weiguo, Zhang Heping, Chen Tao, Fan Weicheng. Power-law distribution of city fires[J]. Fire Safety Journal. 2003, 38: 53~465

(责任编辑 王宏章)

公式,然后求出相应的势能 U 的两个公式,并分别做出了图。由于张文曲解了笔者的氢分子成键模型,因此推导的公式和计算出的 R_e 值和 D_e 值必然也是错误的。

1 笔者按核间电子云成键模型推导的吸引和排斥公式

图 1 中氢原子 A 的球壳形电子云进入 B 原子正电场中的 S_a (阴影区)是一个球冠面。一级近似处理时球冠面上的面电荷密度 $\rho = e/4\pi a_0^2$ 。球冠面对 B 核的吸引力 f_a 可以用积分求出,积分元是一条很薄的台柱面,积分范围是球冠的顶点到垂直于底面的交点,所得结果见式(1)(详细推导见文后的附录)。

$$f_a = \frac{ze}{2a_0} \left(\frac{2a_0}{R_2} - \frac{1}{2a_0} \right) \quad (1)$$

另一个球冠面 S_b 对 A 核的吸引力 f_b 数值与 f_a 相等,因此在 H_2 中,总的吸引力 $F_{\text{吸引}}$ 数值为(1)式的两倍,即

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

从积分推导的上下限可知,(2)式的适应范围为 $a_0 < R < 2a_0$ 。

图 1 中的两核的排斥力为

$$F_{\text{排斥}} = \frac{Z^2}{R^2} \quad (3)$$

对于稳定的基态 H_2 , $F_{\text{吸引}} = F_{\text{排斥}}$,即可求出 $R_e = \sqrt{2} a_0$ 的公式,此即笔者在多篇论文中指出的“氢分子的平衡核间距是氢原子玻尔半径 a_0 的 $\sqrt{2}$ 倍”^[3,4]。此值与实验测定值的相对误差仅为 0.93%。

2 张文推导的两个氢原子间的作用力和作用势公式^[2]

$$f = \frac{e^2}{2} \times \begin{cases} \frac{1}{4} & (0 < R \leq a_0) \\ \frac{1}{4} - \frac{1}{R^2} & (a_0 < R \leq 2a_0) \end{cases} \quad (4)$$

$$U = \frac{e^2}{2} \times \begin{cases} \frac{1}{4} - \frac{R}{a_0} & (0 < R \leq a_0) \\ 1 - \frac{a_0}{R} - \frac{1}{4} \frac{R}{a_0} & (a_0 < R \leq 2a_0) \end{cases} \quad (5)$$

$$U = \frac{e^2}{2} \times \begin{cases} \frac{1}{4} - \frac{R}{a_0} & (0 < R \leq a_0) \\ 1 - \frac{a_0}{R} - \frac{1}{4} \frac{R}{a_0} & (a_0 < R \leq 2a_0) \end{cases} \quad (6)$$

注:公式原文使用的 a ,体会其意后笔者改用 a_0

现对(4)式至(7)式讨论于下。

张文的(4)式中 R 的变化范围是 $0 < R \leq a_0$,已经背离了笔者的成键模型。(4)式的物理涵义是:在 $0 \rightarrow a_0$ 范围内,两个氢原子间的作用力 F 是一个与 R 无关的 $\frac{e^2}{2} \times \frac{1}{4}$ 常数。其

中 $\frac{e^2}{2}$ 等价于 $\frac{Ze}{2a_0}$,恰恰是一个氢原子中原子核对自己电子

的吸引力。 R 从 0 变化到 a_0 时,作用力都是这个常数显然不合逻辑。

(4)式中无排斥项,但实际上由于这个范围不出现核间电子云,如图 2 所示,两核之间应该存在着相当大的排斥力,电子壳层之间也将出现排斥力。

(5)式的核间距变化范围为 $a_0 < R \leq 2a_0$,符合笔者的模

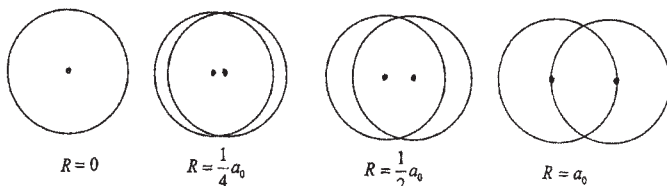


图 2 R 变化在 $0 \rightarrow a_0$ 范围内双原子不同交叠程度的图像

型要求。如果张文正确地理解了笔者的模型,它的吸引项应该是与笔者的(2)式相同,是一个与 R 有关的公式。但张文(5)式中的吸引项仍然是与(4)式相同的常数。而且,排斥项应该是 $\frac{Z^2}{R^2}$,或 $\frac{e^2}{R^2}$,而不应是 $\frac{1}{R^2}$ 。

按照张文的(4)式和(5)式,得出的结论是:两个氢原子的距离 R 从 0 变化到 $2a_0$ 时,它们之间的吸引作用都是一个常数。这充分说明张文曲解了模型后,必然导出严重错误的结果。

(6)式和(7)式是张文根据(4)式和(5)式推导的,它们和相应的图都已经没有讨论的必要。令作者困惑不解的是张文居然没有发现上述这些一目了然的错误,反而认真地用它们去计算 R_e 值和 D_e 值。

3 正确的认识和观念比繁复的数学计算重要

张文使用了把 S_a 和 S_b 塌缩为两核连线的中垂面的计算、卡西尼卵形线包括双曲线的计算,以及棒锤形表面分布的电子过程的计算等方法,去求氢分子的键长和键能。以所获得的体系的总作用能没有极小值,或者是所得的结果与实验值相差甚远,质疑静电力学计算氢分子结构的可能性。笔者认为这只能说明张文依据的是错误的模型,当然不可能获得正确的结果。李政道先生认为:“世界上一切自然现象,都是以一组相当简单的自然原理构成基础的”;“常常是问题越基本,其解越简单。需要的是正确的认识和观念,而不是繁复的数学和计算”^[5]。

4 经典静电力学与量子力学的关系

早在上世纪的 1937 年和 1939 年,“Hellmann 和 Feynman 就各自独立地发现了一个有趣的量子力学定理。这个定理指出,在分子中作用于每个核上的力恰等于根据经典静电理论从其它各个核以及各个电子的位置和电荷计算出来的值”,“在分子的平衡构型中,作用于每个核上的净力等于零”^[6]。可见,用静电理论处理分子结构并不是笔者的发明,只不过前人的思维模式与笔者不同,以致 60 多年来未见有人能用静电理论计算氢分子结构参数的报道。笔者不仅用静电力学计算了基态氢分子的 3 个结构参数,而且计算了氢分子离子(H_2^+)的结构参数,还发现了可以用笔者理论解释的一些规律。如:氢分子的键长是氢原子半径 a_0 的 $\sqrt{2}$ 倍,氢分子离子的键长又是氢分子键长的 $\sqrt{2}$ 倍(与实验值的相对误差为零);氢分子的伸缩振动频率是氢分子离子的两倍(实验值分别为 4400cm^{-1} 与 2297cm^{-1})等。借此机会笔者提前公布 H_2^+ 结构参数的计算公式及计算结果于下表 1 中,供讨论参考。

表 1 静电力学计算 H_2 及 H_2^+ 结构参数的公式及结果

物种	计算式		计算值/ au.	实验值/ au.	误差 / %
	A 型	B 型			
H_2	(1) $R_e = \sqrt{2} a_0$	$R_e = \sqrt{2} a_0$	1.414	1.400	1.0
	(2) $D_e = \frac{Ze}{4R_e}$	$D_e = \frac{Ze}{4\sqrt{2} a_0}$	0.177	0.174	1.7
	(3) $k = \frac{Ze}{R_e^3}$	$k = \frac{Ze}{2\sqrt{2} a_0^3}$	0.354	0.368	3.8
H_2^+	(4) $R_e = 2a_0$	$R_e = 2a_0$	2	2	0
	(5) $D_e = (1 - \frac{1}{8}) \frac{Ze}{4R_e}$	$D_e = (1 - \frac{1}{8}) \frac{Ze}{8a_0}$	0.109375	0.102531	6.7
	(6) $k = (1 - \frac{1}{8}) \frac{Ze}{R_e^3}$	$k = (1 - \frac{1}{8}) \frac{Ze}{8a_0^3}$	0.109375	0.102897**	6.3

** 采用 Bishop 的最精确计算值^[7]。

参考文献 (Reference)

- [1] 蔡德诚. 科学、创新与求异思维[J]. 科技导报, 2000, (4): 14~15
- [2] 张武寿. 关于用经典力学计算氢分子结构的商榷 [J]. 科技导报, 2004(5): 31~32
- [3] 陈景. 量子力学与经典力学计算氢分子结构的比较[J]. 科技导报, 2003(12): 3~7
- [4] 陈景. 用经典力学计算氢分子的键长、键能及力常数[J]. 中国工程科学, 2003(6): 39~43
- [5] 引自, 修泽雷. 唯物辩证法与新元素周期表[J], 科学 (Scientific American 中文版), 1999(10): 59
- [6] L. Pauling. 化学键的本质 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984.15
- [7] D.M. Bishop. J. Mol. Spectrosc., 1974(51): 422~427

附录: 按核间电子云成键模型推导的氢原子吸引和排斥公式

氢分子中两个氢原子的 $1s$ 的轨道互相交叠后, 作为一级近似处理, 假定交叠区的两个球冠面不发生形变, 且其负电荷密度仍保持 $\rho_0 = e/4\pi a_0^2$, 则球冠面 S_a 的负电荷对 B 核正电荷的吸引作用投影在 $\overline{AB}$ 键轴上的总吸引力 f_a 可以用积分算出。

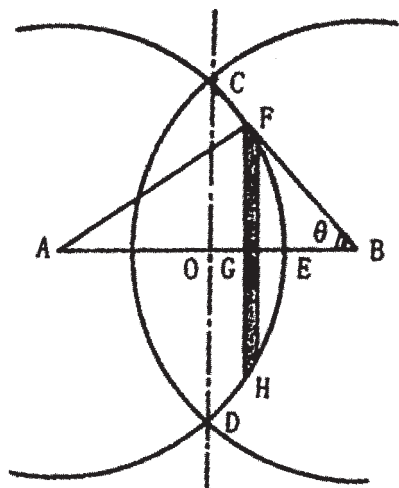


图 3 通过氢分子键轴 AB 的剖视图

图 3 表示通过 $\overline{AB}$ 键轴的氢分子立剖面, $\widehat{CFEHD}$ 表示球冠面 S_a 的园弧线, OE 为球冠之高, $\overline{AB}$ 用 R 表示, $\overline{AO} =$

$\overline{BO} = R/2$ 。

在距离 E 点 x 处垂直于 $\overline{AB}$ 截出一个积分元 FH (阴影部分), 即 $EG = x$, 此积分元为球台形, 侧面积为 $ds = 2\pi a_0 dx$, 其上任一点与 B 核的距离均等于 $\overline{BF}$ 。

当积分元在球冠顶点 E 点时, $x \rightarrow 0$, 与 B 核的距离为 $\overline{BE} = \overline{AB} - \overline{AE} = R - a_0$; 当积分元通过 O 点时, $x = \overline{EO} = \overline{AE} - \overline{AO} = a_0 - \frac{R}{2}$, 此时面积元上任一点与 B 的距离为 $\overline{CB} = a_0$, 可得:

$$\begin{aligned}
 f_a &= \int_{x=0}^{x=OE} \frac{z\rho_0 ds \cdot \cos\theta}{\overline{BF}^2} = \int_{x=0}^{x=a_0-\frac{R}{2}} \frac{z\rho_0 \overline{BG}}{\overline{BF}^3} ds \\
 &= \int_0^{a_0-\frac{R}{2}} \frac{z(e/4\pi a_0^2) \overline{BG}}{\overline{BF}^3} (2\pi a_0) dx \\
 &= \frac{ze}{2a_0} \int_0^{a_0-\frac{R}{2}} \frac{\overline{BG}}{\overline{BF}^3} dx
 \end{aligned} \quad (1)$$

根据图 3, $\overline{BG}$ 及 $\overline{BF}$ 可作如下变换:

$$\begin{aligned}
 \overline{BG} &= \overline{BE} + \overline{EG} = R - a_0 + x \\
 \overline{BF}^2 &= \overline{FG}^2 + \overline{BG}^2 = \overline{AF}^2 - \overline{AG}^2 + \overline{BG}^2 \\
 &= a_0^2 - (a_0 - x)^2 + (R - a_0 + x)^2 = 2Rx + (R - a_0)^2 \\
 \overline{BF}^3 &= [2Rx + (R - a_0)^2]^{3/2}
 \end{aligned}$$

于是(1)式可写为:

$$f_a = \frac{ze}{2a_0} \int_0^{a_0-\frac{R}{2}} \frac{R - a_0 + x}{[2Rx + (R - a_0)^2]^{3/2}} dx \quad (2)$$

令(2)式中 $a = (R - a_0)^2$, $\sqrt{a} = R - a_0$; $b = 2R$, $c = ze/2a_0$ 则(2)式可简化为:

$$\begin{aligned}
 f_a &= c \int_0^{a_0-\frac{R}{2}} \frac{\sqrt{a} + x}{(bx + a)^{3/2}} dx \\
 &= c \int_0^{a_0-\frac{R}{2}} \frac{\sqrt{a} + x}{(a + bx)^{3/2}} dx
 \end{aligned} \quad (3)$$

利用积分公式

$$\begin{aligned}
 \int (a + bx)^{-\frac{n}{2}} dx &= \frac{2(a + bx)^{\frac{2-n}{2}}}{b(2-n)} \\
 \int x(a + bx)^{-\frac{n}{2}} dx &= \frac{2}{b} \left[\frac{(a + bx)^{\frac{4-n}{2}}}{4-n} - \frac{a(a + bx)^{\frac{2-n}{2}}}{2-n} \right]
 \end{aligned}$$

因此, 从(3)式可得

$$f_a = c \left\{ \frac{-2\sqrt{a} (a + bx)^{-\frac{1}{2}}}{b} \right\}_0^{a_0-\frac{R}{2}} + c \left\{ \frac{2}{b} \left[\frac{(a + bx)^{\frac{1}{2}}}{2} + a(a + bx)^{-\frac{1}{2}} \right] \right\}_0^{a_0-\frac{R}{2}} \quad (4)$$

简化(4)式, 将 a 、 b 、 c 所代替的数值量重新代回(4)式则得:

$$f_a = \frac{ze}{2a_0} \left\{ \frac{1}{R} - \frac{R - a_0}{Ra_0} + \frac{a_0}{2R^2} + \frac{(R - a_0)^2}{2Ra_0} - \frac{R - a_0}{R^2} \right\}$$

进一步简化则得:

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

(责任编辑 王宏章)