

## 如何求同核双原子分子的平衡核间距——以H<sub>2</sub>分子为例

舒勇<sup>1</sup>, 陈星<sup>2</sup>, 段赛<sup>3</sup>, 廖荣臻<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> 华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074

<sup>2</sup> 天津大学分子+研究院, 天津 300072

<sup>3</sup> 复旦大学化学系, 上海 200438

**摘要:** 平衡核间距在研究双原子分子性质中有着非常重要的地位, 通过光谱实验和量子化学计算都可以得到其平衡核间距。H<sub>2</sub>是最简单的双原子分子, 本文将它以为例介绍求同核双原子分子平衡核间距的光谱实验方法, 包括拉曼光谱、电场诱导偶极矩跃迁光谱和四极矩跃迁光谱, 并介绍其薛定谔方程的求解历史, 尤其是平衡核间距和键解离能。

**关键词:** 平衡核间距; 键解离能; 光谱方法; 量子化学计算

**中图分类号:** G64; O6

## How to Determine the Equilibrium Bond Distance of Homonuclear Diatomic Molecules: A Case Study of H<sub>2</sub>

Yong Shu<sup>1</sup>, Xing Chen<sup>2</sup>, Sai Duan<sup>3</sup>, Rongzhen Liao<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China.

<sup>2</sup> Institute of Molecular Plus, Tianjin University, Tianjin 300072, China.

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200438, China.

**Abstract:** The equilibrium nuclear distance is of paramount importance in the study of diatomic molecule properties. It can be obtained through spectroscopic experiments and quantum chemical calculations. The hydrogen molecule (H<sub>2</sub>) serves as the simplest diatomic molecule, making it an ideal example to illustrate the determination of equilibrium bond distance in homonuclear diatomic molecules. This paper introduces various spectroscopic experimental methods for measuring the equilibrium bond distance, including Raman spectroscopy, electric-field induced dipole spectroscopy, and quadrupole transition spectroscopy. Furthermore, the historical development of solving the Schrödinger equation for the hydrogen molecule, with specific emphasis on the equilibrium bond distance and bond dissociation energy, is discussed.

**Key Words:** Equilibrium internuclear distance; Bond dissociation energy; Spectroscopic methods; Quantum chemical computations

双原子分子的平衡核间距是指该分子在能量极小值时的核间距离。在结构化学课程中, 我们学习了利用转动光谱测量极性异核双原子分子的平衡核间距。以刚性转子为模型求解分子转动的薛定谔方程, 可以得到分子的转动能级, 而转动能级与转动量子数 $J$ 和转动惯量有关。分子在不同转动能级之间的跃迁选律要求分子有偶极矩以及 $\Delta J = \pm 1$ 。因此可以通过红外光谱测量异核双原子的转动惯

收稿: 2023-10-25; 录用: 2024-01-09; 网络发表: 2024-02-20

\*通讯作者, Email: rongzhen@hust.edu.cn

基金资助: 基础学科拔尖学生培养计划 2.0 研究课题一般课题(20222134); 国家自然科学基金面上项目(22273028)

量，从而得到平衡核间距。

对于同核双原子分子，其偶极矩为零，转动跃迁是禁阻的。本文将以最简单的同核双原子分子氢气为例，分光谱实验和量子化学方法来介绍平衡核间距的测量方法。首先介绍双原子分子振转光谱理论，再介绍利用拉曼光谱、电场诱导偶极跃迁光谱和四极矩跃迁光谱求氢分子的转动常数、转动惯量以及平衡核间距，以及利用振动光谱和紫外光电离谱求氢分子的键解离能。相比之下，量子化学计算方法不需要苛刻的实验条件和昂贵的精密仪器。从1927年Walter Heitler和Fritz London首次用笔求解氢分子的薛定谔方程得到了氢气分子的平衡核间距和键解离能，再到20世纪60年代借助计算机软硬件技术的发展，量子化学计算精度已经比肩实验方法，甚至可以超越实验精度。

## 1 双原子分子振转光谱理论

对于双原子分子，我们可以通过红外光谱测得振转能级求出分子的平衡核间距<sup>[1,2]</sup>。以刚性转子模型处理给定构型双原子分子转动时，体系的哈密顿可以变量分离质心的平动以及绕着质心的转动。其中绕质心转动的哈密顿算符对应的薛定谔方程为：

$$\frac{1}{2I} \hat{M}^2 \Psi_{\text{rot}} = E \Psi_{\text{rot}}$$

其中转动惯量  $I = \mu r_e^2$  ( $\mu$  为折合质量,  $r_e$  为平衡核间距),  $\hat{M}$  为角动量算符。

求解薛定谔方程可以得到：

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

其中  $J$  为转动量子数，光谱选律为  $\Delta J = \pm 1$ 。

吸收光谱对应的吸收光波数为：

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1) \quad B = h / (8\pi^2 I c)$$

当分子构型发生变化时，需要求解核振动波函数。根据Born-Oppenheimer近似，可以对双原子中电子和核的运动作进一步的变量分离。由此，电子可以看作在核提供的平均势场中运动，即势能面上运动。以谐性振子模型处理双原子分子振动时，核运动的哈密顿算符包括动能部分和势能部分，对应的薛定谔方程为：

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 \mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} kq^2 \right] \Psi_{\text{vib}} = E_{\text{vib}} \Psi_{\text{vib}}$$

其中  $\mu$  为折合质量， $k$  为力常数， $q$  为偏离平衡核间距的值。

求解薛定谔方程可以得到：

$$E_v = \hbar \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

其中  $v$  称为振动能量量子数，光谱选律为  $\Delta v = \pm 1$ 。最后，利用谐性振子-刚性转子近似可以将核运动总的波函数表示为  $\Psi_{\text{rot}}$  和  $\Psi_{\text{vib}}$  的乘积，对应的总能量为  $E_J$  和  $E_v$  的和。

使用刚性转子模型处理双原子分子时忽略了振动对转动的影响。要得到更加精确的结果，可采用非刚性转子模型以及非谐性振子模型，于是转动能级修正为：

$$E_J = hcB_v J(J+1) + hcD_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

其中  $D_v = 4B_v^3/\omega_v^2$  为离心畸变常数(右下角  $v$  代表所处的振动能级)。

对于非谐振子，其能级表示为：

$$E_v = hv_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - hv_e x \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

其中  $x$  为非谐性常数。相邻振动能级之间的能级差对应的波数为：

$$\Delta\tilde{E}_v = \tilde{E}_{v+1} - \tilde{E}_v = \tilde{\nu} - 2x\tilde{\nu}(v+1)$$

需要指出的是, 在 $J$ 和 $v$ 不太大的情况下一般只需要考虑二次项, 而三次项及以上远小于二次项可忽略不计。通过光谱数据可以得到上式中的 $B_v(v = 0, 1, 2, \dots)$ 值。平衡核间距 $r_e$ 对应的 $B_e = B_v + \alpha_e(v + 1/2)$ , 根据所求的 $B_v$ 进行线性拟合得到 $B_e$ 值, 再根据 $r_e = [h/(8\pi^2c\mu B_e)]^{1/2}$ 求出平衡核间距 $r_e$ 。

## 2 光谱实验测量H<sub>2</sub>分子核间距和键解离能

氢分子的偶极矩为零, 对应的偶极跃迁强度也为零, 因此普通的红外光谱并不能获得振转能级的光谱。于是就有许多科学家从其他角度来获取氢分子的振转能级的光谱, 它们可以分为三类: 拉曼光谱、电场诱导偶极矩跃迁光谱和四极矩跃迁光谱。这些吸收的强度大约是偶极矩跃迁吸收百万分之一, 通过优化激发形式, 增强检测强度, 便能得到氢分子的振转能级的光谱。

拉曼光谱通过激光使分子跃迁到激发虚态, 分子振动和转动引起分子极化率的变化。拉曼光谱的量子选律要求分子有各向异性的极化率以及 $\Delta J = \pm 2$ , 适合同核双原子分子的测量。1929年, Rasetti<sup>[3]</sup>第一次利用拉曼光谱获得可靠的氢分子转动常数( $B_e = 59.40 \text{ cm}^{-1}$ ), 对应的氢分子平衡核间距为 $0.75 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ )。1957年Stoicheff<sup>[4]</sup>改进实验条件, 利用汞的特征线进行激发, 测量了H<sub>2</sub>、HD和D<sub>2</sub>的纯转动光谱, 获得了更为精确的转动常数( $59.3392 \text{ cm}^{-1}$ )和平衡核间距( $0.7413 \text{ \AA}$ )。电场诱导偶极矩跃迁光谱利用强电场引起分子产生诱导偶极矩, 进而获得振转能级的跃迁光谱, 1953年, Crawford和Dagg<sup>[5]</sup>首次利用Condon<sup>[6]</sup>提出的电场诱导产生偶极矩的理论通过电场诱导得到氢分子的振转能级的光谱, 获得了氢分子的性质。对于四极矩跃迁光谱, 我们知道分子的极性通常由是否有偶极矩来表示。事实上, 分子的极性与其他多极矩, 包括四极矩、八极矩等也有关。通常这些多极矩的贡献相较于偶极矩太小, 常常未考虑。Herzberg利用这一特性, 针对偶极矩为零的同核双原子分子提出了四极矩跃迁光谱, 其量子选律要求<sup>[7]</sup>是 $\Delta J = 0, \pm 2$ 。在1949年和1953年, Herzberg<sup>[8]</sup>利用长程吸收技术诱导四极矩的吸收来获得氢分子的振转光谱, 得到其转动常数 $B_e$ 为 $59.318 \text{ cm}^{-1}$ , 对应的平衡核间距为 $0.742 \text{ \AA}$ 。三种方法都存在线宽、强度以及压力或者电场诱导产生的频移效应, Terhune和Peters<sup>[9]</sup>, Rank<sup>[10]</sup>, Foltz<sup>[11]</sup>, Brannon<sup>[12]</sup>等科学家对这些影响进行了详细研究, 使得氢能谱的测量方法得到了稳步改进。三种方法相互补充互相促进, 使得对氢分子结构测量的方法越来越精确。如表1可见, 随着频移、线宽、强度以及计算精度的影响越来越小, 科学家们所获得的平衡核间距的数值也越来越精确。

表1 代表性实验测得氢分子核间距( $\text{\AA}$ )

作者	年份	核间距/ $\text{\AA}$	谱学方法
Rasetti	1929	0.75	拉曼光谱
Herzberg	1953	0.742	四极矩跃迁光谱
Stoicheff	1957	0.7413	拉曼光谱
Buijs和Gush	1971	0.741	电场诱导偶极矩跃迁光谱

以Herzberg测量的电四极矩跃迁光谱数据(表2)为例, 在刚性转子模型和谐振子模型近似下, 振转能级表达式为:

$$E_{v,J} = hc[v(v + \frac{1}{2}) + B_v J(J + 1)]$$

非极性的H<sub>2</sub>分子振转跃迁选律为 $\Delta J = 0, \pm 2$ ;  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$ 。根据表2的数据考虑 $\Delta v = +2$  ( $0 \rightarrow 2$ )、 $\Delta J = +2$ 的跃迁:

$$\Delta E_{v,J} = hc[2v + 6B_{J+2} + (5B_{J+2} - B_J)J + (B_{J+2} - B_J)J^2]$$

表2 H<sub>2</sub>分子电四极矩跃迁光谱数据

$v(0 \rightarrow 2)$	实验测量波谱数/cm <sup>-1</sup>
$J(0 \rightarrow 0)$	8075.39
$J(0 \rightarrow 2)$	8406.36
$J(1 \rightarrow 3)$	8604.25
$J(2 \rightarrow 4)$	8785.54

因此可以得到如下方程组：

$$\begin{cases} 2\nu + 6B_2 = 8406.36 \\ 2\nu + 12B_2 - 2B_0 = 8604.25 \\ 2\nu + 20B_2 - 6B_0 = 8785.54 \end{cases}$$

求解可得到 $B_0 = 61.123 \text{ cm}^{-1}$ ， $B_2 = 53.356 \text{ cm}^{-1}$ ，再通过 $B_0$ 和 $B_2$ 求出 $B_e$ 值为 $63.065 \text{ cm}^{-1}$ ，最后求出平衡核间距 $r_e = 0.73 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 。与Herzberg运用了非谐振子模型和非刚性转子拟合出来 $r_e = 0.742 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 的数据对比可以发现仅用三个数据求出来的结果也比较合理。

在求解H<sub>2</sub>分子键解离能时，在非谐振子模型近似下如果只考虑二次项，键解离电子能 $D_e$ 以及考虑零点能后的键解离能 $D_0$ 为：

$$D_e = h\nu_e/4x \quad D_0 = h\nu_e/4x - 1/2 h\nu_e + 1/4 h\nu_e x$$

通过光谱实验可以测得相邻振动能级之间的能级差对应的波数，再结合Birge-Sponer作图法(图1)计算 $D_0$ 。图1横坐标为振动量子数，纵坐标为跃迁波数，红色曲线下对应的三角形面积对应 $D_0$ ，根据McQuarrie<sup>[1]</sup>给出的数据可以拟合出H<sub>2</sub>分子的键解离能约为 $35560 \text{ cm}^{-1}$ 。

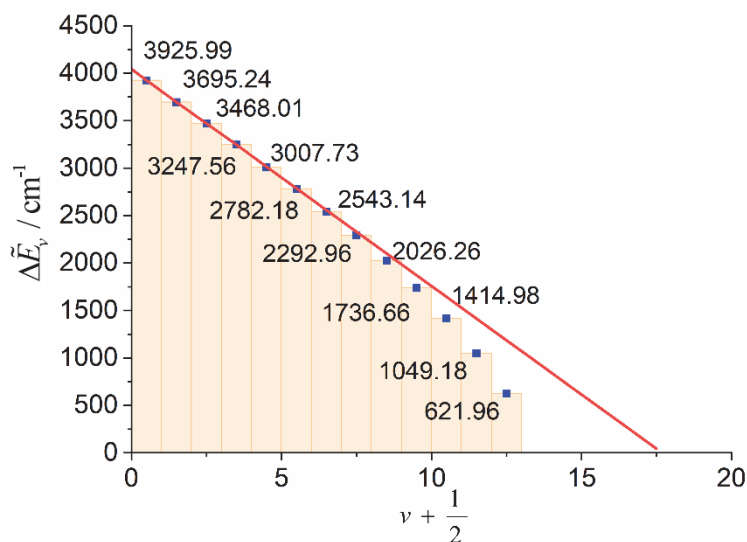


图1 氢分子的Birge-Sponer曲线

电子版为彩图

为获得更加精确的H<sub>2</sub>分子键解离能值，1970年Herzberg<sup>[13]</sup>通过紫外光电离谱测量H<sub>2</sub>分子解离为一个基态 $1s^1$ 氢原子和一个激发态 $2p^1$ 氢原子所需要的能量( $118377.4 \text{ cm}^{-1}$ )，再减去氢原子从基态 $1s^1$ 到激发态 $2p^1$ 的激发能( $82259.1 \text{ cm}^{-1}$ )得到精确的实验值 $36118.3 \text{ cm}^{-1}$ 。2009年Liu等<sup>[14]</sup>进一步通过紫外光电离谱实验将键解离能分成如下三部分求解：

$$D_0(\text{H}_2) = E_i(\text{H}_2) + E_i(\text{H}_2^+) - 2 \times E_i(\text{H})$$

他们测量H<sub>2</sub>的电离能 $E_i(\text{H}_2)$ 为124417.4913(37) cm<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>的电离能 $E_i(\text{H}_2^+)$ 为131058.121975(49) cm<sup>-1</sup>, H原子的电离能 $E_i(\text{H})$ 为109678.7717426(10) cm<sup>-1</sup>, 最后得出了一个非常精确的键解离能值为36118.0696(4) cm<sup>-1</sup>。

### 3 量子化学方法计算H<sub>2</sub>分子核间距和键解离能

实验测量氢分子平衡核间距相对比较困难, 而量子化学计算氢分子平衡核间距则非常直接, 但要计算得到精确的解离能困难一些。在过去一百多年时间里, 有许多科学家尝试精确求解氢分子的薛定谔方程, 这些努力为解决同核双原子甚至多原子分子提供了计算思路。

在Born-Oppenheimer近似下, 氢分子的薛定谔方程<sup>[15]</sup>为:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] \psi(1,2) = E\psi(1,2)$$

其中上式1, 2表示两个电子,  $a$ 和 $b$ 表示两个原子核(核电荷 $Z = 1$ )。1927年Heitler和London<sup>[16]</sup>(H-L方法)考虑泡利不相容原理采用价键法首次求解了氢分子的电子波函数。他们采用的变分函数为:

$$\psi(1,2) = c_1\psi_a(1)\psi_b(2) + c_2\psi_a(2)\psi_b(1)$$

其中 $\psi_a$ 和 $\psi_b$ 为两个氢原子的1s轨道。通过线性变分法求解得到氢分子基态波函数和基态能量:

$$\psi^+(1,2) = \frac{[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)]}{\sqrt{2 + 2S^2}}$$

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S^2}$$

其中 $\psi^+(1,2)$ 是基态波函数,  $E_1$ 是基态能量,  $S$ 是重叠积分,  $H_{11}$ 是库伦积分,  $H_{12}$ 是交换积分。考虑电子自旋和Pauli不相容原理, 分子的基态完全波函数写为:

$$\Psi_{VB} = \frac{[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]}{\sqrt{2 + 2S^2} \sqrt{2}}$$

随后Sugiura<sup>[17]</sup>通过微扰理论给出了氢分子的结合能3.20 eV, 平衡核间距为0.80 Å, 与实验数据仍然相差较大。紧接着, 中国量子力学家王守竞<sup>[18]</sup>借助变分思路, 引入对核电荷的变分(平衡核间距对应的有效核电荷 $Z = 1.166$ ), 得到了一个和真实平衡核间距非常接近的数据(表3)。至此, 在求解核间距和键解离能时, 可以通过建立波动方程, 根据方程及条件求解该方程, 从而得到基态波函数和能量。沿着这个思路, 1933年James和Coolidge<sup>[19]</sup>给出了一种高精度数值解法(J-C方法)。在使用椭球坐标的同时, 他们对Heitler和London构建的波动方程采用引入多个变量的形式, 通过求解这些变量的最小值来得到更加准确的数值解。当引入十三个变量时他们得到的键解离能为4.697 eV。理论上变量引入的越多, 所求的数值解更加精确, 但本质还是价键法。

20世纪30年代, F. Hund和R. Millikan建立了分子轨道理论<sup>[20]</sup>, 基于单电子近似以分子轨道为基展开求解, 其中每个电子对应一个单电子薛定谔方程。以氢分子为例其单电子薛定谔方程为:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} + V(r_i) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

只考虑氢原子的1s轨道进行线性变分时其变分函数为:

$$\psi^+(1,2) = c[\psi_a(1) + \psi_b(1)][\psi_a(2) + \psi_b(2)]$$

通过线性变分法求解得到氢分子的基态波函数和基态能量:

$$\Psi_{MO} = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} [\psi_a(1) + \psi_b(1)] [\psi_a(2) + \psi_b(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1+S}$$

分子轨道得到的完全波函数也可以用Slater行列式表示:

$$\Psi_{MO} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g 1s(1)\alpha(1) & \sigma_g 1s(1)\beta(1) \\ \sigma_g 1s(2)\alpha(2) & \sigma_g 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

其中  $\sigma_g 1s(1) = \frac{1}{\sqrt{1+S}} (\psi_a(1) + \psi_b(1))$ ,  $\sigma_g 1s(2) = \frac{1}{\sqrt{1+S}} (\psi_a(2) + \psi_b(2))$ 。

此时处理氢分子的结果不好, 因为波函数  $\Psi_{MO}$  中共价项 ( $\psi_a(1)\psi_b(2)$  和  $\psi_a(2)\psi_b(1)$ ) 和离子项 ( $\psi_a(1)\psi_a(2)$  和  $\psi_b(1)\psi_b(2)$ ) 各占50%, 其中离子项明显高估, 而如上价键法求得的波函数  $\Psi_{MO}$  只考虑了共价项, 忽略了离子项的贡献。

1937年Coulson<sup>[21]</sup>首次基于分子轨道理论利用自洽场方法求解氢分子的薛定谔方程, 参考了J-C方法设置自变量, 求得氢分子的解离能为3.488 eV。

从头算分子轨道方法<sup>[22]</sup>中最基本的是Hartree-Fock方法, 它以Slater行列式  $\Psi_{SD}$  表示满足反对称化要求的分子的电子波函数。

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^{m-1} \sum_{b>a}^m \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \right] \Psi_{SD} = E \Psi_{SD}$$

1960年, Roothaan<sup>[23]</sup>将Hartree-Fock方法推广到分子体系中, 将分子轨道表示成原子轨道的线性组合形式 ( $\varphi_i = \sum_{k=1}^n c_{ik} \phi_k$ ), 而原子轨道可以用基函数表示, 分子体系的电子哈密顿算符为Fock算符:

$$\hat{F} = \sum_{i=1}^n \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^m \frac{Z_a}{r_{ai}} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

在轨道近似下将Fock算符作用于分子的总波函数  $\Psi_{SD}$  上可推出每一个电子对应一个单电子Fock方程:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{a=1}^m \frac{Z_a}{r_{a1}} + \sum_{j=1}^n [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \right) \varphi_i(1) = \varepsilon_i \varphi_i(1)$$

其中  $\hat{J}_j$  和  $\hat{K}_j$  分别为库伦算符和交换算符:

$$\hat{J}_j(1) f(1) = f(1) \int |\varphi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\nu_2$$

$$\hat{K}_j(1) f(1) = \varphi_j(1) \int \varphi_j^*(2) f(2) \frac{1}{r_{12}} d\nu_2$$

分子的总能量表示为  $E = \sum_i \varepsilon_i$ , 通过自洽场迭代可求出能量和波函数, 进而就可以求得氢分子的平衡核间距和键解离能。具体Hartree-Fock-Roothaan方程的推导和求解过程可参考I. N. Levine的 *Quantum Chemistry*<sup>[24]</sup>。

1964年至1975年期间, Kolos和Wolniewicz<sup>[25-27]</sup>利用计算机开发量子化学计算方法和程序代码来进行计算, 多次提升键解离能的精度, 求得的解离能为36118.0  $\text{cm}^{-1}$ 。1978年Bishop和Cheung<sup>[28]</sup>通过从头算非绝热计算对Born-Oppenheimer近似(绝热近似)进行修正, 其薛定谔方程为:

$$[H^0 + H'] \Psi = E \Psi$$

$$H' = -\frac{1}{8\mu}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + 2\nabla_1\nabla_2) - \frac{1}{2\mu}\nabla_R^2$$

其中 $H^0$ 是Born-Oppenheimer近似下氢分子的哈密顿算符， $H'$ 是绝热近似修正的哈密顿算符， $\mu$ 为两个氢原子核的折合质量。变分函数为：

$$\Psi = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^M c_{ij} [\psi_i(1,2) + \psi_i(2,1)] \chi_j$$

进而算出氢分子的解离能 $36117.92 \text{ cm}^{-1}$ ，非常接近实验值。

最后，2009年Piszczatowski等人<sup>[29]</sup>补齐了最后一块拼图，他们将分子体系的能量以精细结构常数 $\alpha$ 展开：

$$E = E^{(0)} + \alpha^2 E^{(2)} + \alpha^3 E^{(3)} + \alpha^4 E^{(4)} + \dots$$

其中第一项 $E^{(0)}$ 为非相对论近似哈密顿算符的能量本征值，第二项 $\alpha^2 E^{(2)}$ 为Breit-Pauli哈密顿算符<sup>[30]</sup>作用于非相对论波函数的自旋-轨道耦合和轨道-轨道耦合能量校正，第三项 $\alpha^3 E^{(3)}$ 为量子电动力学校正，第四项 $\alpha^4 E^{(4)}$ 包含所有的相对论校正和量子电动力学校正。

他们的计算给出了一个非常精确的键解离能 $36118.0695(10) \text{ cm}^{-1}$ ，与实验数值相比误差已经在小数点后第四位。至此，我们发现精确计算氢分子的键解离能可以先对其进行Born-Oppenheimer近似求解，然后再进行非绝热校正，非相对论校正和量子电动力学校正。

表3为近一百年来科学家们给出的理论计算数值与2009年Liu<sup>[14]</sup>等人的实验数据的比较。

表3 量子化学计算 $\text{H}_2$ 分子键长和键解离能数据

作者和年份	键长理论值	键解离能理论值
Heitler, London和Sugiura (1927)	0.80 Å	3.20 eV
王守敬(1928)	0.75 Å	3.782 eV
James 和Coolidge (1933)	0.74085 Å	4.720 eV
C.A. Coulson (1937)	0.732 Å	3.488 eV
J. Roothaan (1960)	0.74127 Å	4.7467 eV
W. Kolos和L. Wolniewicz (1964)	0.74141 Å	36117.3 $\text{cm}^{-1}$
W. Kolos和L. Wolniewicz (1968)	—	36117.4 $\text{cm}^{-1}$
G. Herzberg (1970)	—	36118.3 $\text{cm}^{-1}$
W. Kolos和L. Wolniewicz (1975)	—	36118.0 $\text{cm}^{-1}$
D. M. Bishop 和L. M. Cheung (1978)	—	36117.92 $\text{cm}^{-1}$
L. Wolniewicz (1983) <sup>[31]</sup>	—	36118.01 $\text{cm}^{-1}$
L. Wolniewicz (1995) <sup>[32]</sup>	—	36118.069 $\text{cm}^{-1}$
Piszczatowski等人(2009)	—	36118.0695(10) $\text{cm}^{-1}$
Liu等人实验(2009)	—	36118.0696(4) $\text{cm}^{-1}$

## 4 结语

测定基态氢分子的平衡核间距方法基本是以上三种实验方法和量子化学计算方法。基态氢分子的平衡核间距为 $0.7414 \text{ Å}$ ，而键解离能为 $36118.0696 \text{ cm}^{-1}$ ，键解离能量子化学计算数值和实验数值差别仅 $0.0001 \text{ cm}^{-1}$ 。实验结果和计算结果的精准一致性为量子力学在分子体系应用中提供了一个严格的测试，实验学家也更加信任量子化学家们通过理论计算得到的结果。今后，随着算力的提升，算法的优化，理论近似的巧妙处理，量子化学计算将能够更加精确地应用于更大的分子体系。

参 考 文 献

- [1] McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. *Physical Chemistry: A Molecular Approach*; University Science Books: Sausalito, USA, 1997; pp. 157–179, 495–537.
- [2] Claron Hoskins, L. *J. Chem. Educ.* **1975**, *52*, 568.
- [3] Rasetti, F. *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 367.
- [4] Stoicheff, B. P. *Can. J. Phys.* **2011**, *35*, 730.
- [5] Crawford, M. F.; Dagg, I. R. *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 1569.
- [6] Condon, E. U. *Phys. Rev.* **1932**, *41*, 759.
- [7] Herzberg, G. *Can. J. Res.* **1950**, *28a*, 144.
- [8] Herzberg, G. *Nature* **1949**, *163*, 170.
- [9] Terhune, R. W.; Peters, C. W. *J. Mol. Spectrosc.* **1959**, *3*, 138.
- [10] Rank, D. H.; Rao, B. S.; Slomba, A. F.; Wiggins, T. A. *J. Opt. Soc. Am.* **1962**, *52*, 1004.
- [11] Foltz, J. V.; Rank, D. H.; Wiggins, T. A. *J. Mol. Spectrosc.* **1966**, *21*, 203.
- [12] Brannon, P. J.; Church, C. H.; Peters, C. W. *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, *27*, 44.
- [13] Herzberg, G. *J. Mol. Spectrosc.* **1970**, *33*, 147.
- [14] Liu, J.; Salumbides, E. J.; Hollenstein, U.; Koelemeij, J. C. J.; Eikema, K. S. E.; Ubachs, W.; Merkt, F. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 174306.
- [15] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第5版. 北京: 北京大学出版社, 2017: 73–100.
- [16] Heitler, W.; London, F. *Z. Physik* **1927**, *44*, 455.
- [17] Sugiura, Y. *Z. Physik* **1927**, *44*, 190.
- [18] Wang, S. C. *Phys. Rev.* **1928**, *31*, 579.
- [19] James, H. M.; Coolidge, A. S. *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 825.
- [20] 景欢旺. 结构化学. 北京: 科学出版社, 2014: 63–76.
- [21] Coulson, C. A. *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *33*, 1497.
- [22] 刘峰毅, 中怡, 王渭娜, 王文亮. 大学化学, **2023**, *38* (9), 308.
- [23] Kolos, W.; Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 219.
- [24] Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, 5th ed.; Prentice-Hall, Inc.: New York, USA, 2000; pp. 426–436.
- [25] Kolos, W.; Wolniewicz, L. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3663.
- [26] Kolos, W.; Wolniewicz, L. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 404.
- [27] Kolos, W.; Wolniewicz, L. *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *54*, 303.
- [28] Bishop, D. M.; Cheung, L. M. *Phys. Rev. A* **1978**, *18*, 1846.
- [29] Piszczatowski, K.; Łach, G.; Przybytek, M.; Komasa, J.; Pachucki, K.; Jeziorski, B. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 3039.
- [30] 黄时中, 陈冠军, 孙云, 张法保, 李伟艳. 原子与分子物理学报, **2006**, *23*, 113.
- [31] Wolniewicz, L. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 6173.
- [32] Wolniewicz, L. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 1792.