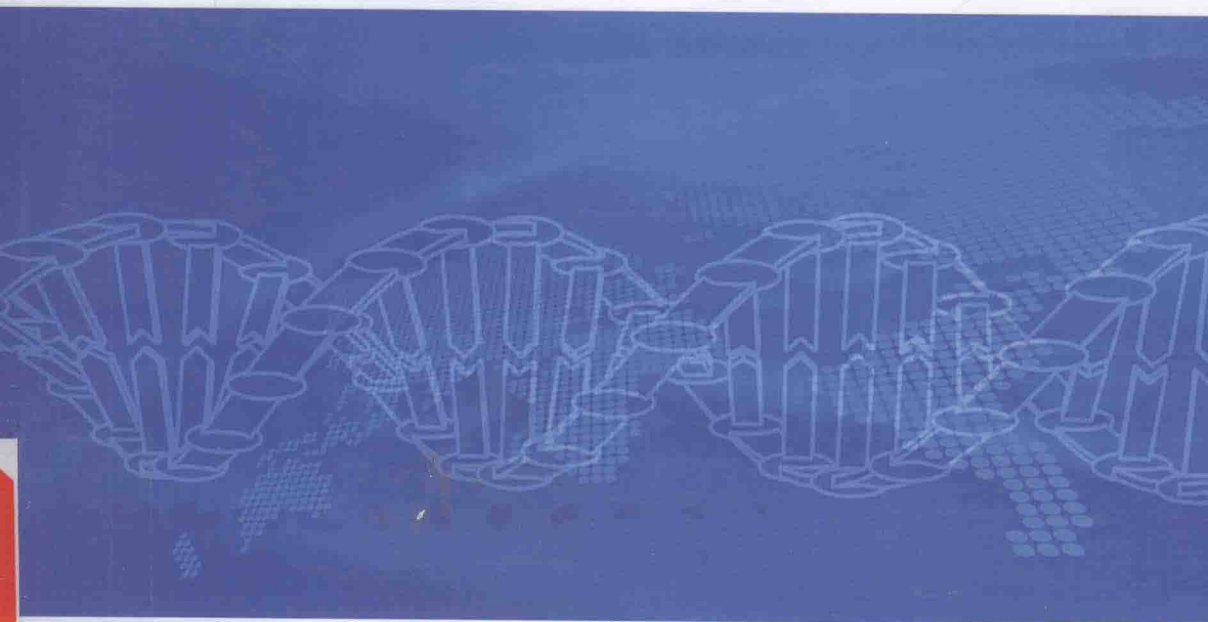


计算化学在 典型大气污染物 控制中的应用

汤立红 李凯 宁平 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

计算化学在典型大气污染物 控制中的应用

汤立红 李 凯 宁 平 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2016

内 容 提 要

全书共分7章, 主要内容包括计算化学简介及其发展, 理论基础和计算方法, 大气污染物控制研究中常用的计算化学软件, 计算化学在气态含硫化合物控制研究中的应用, 计算化学在气态含氮化合物控制研究中的应用, 计算化学在气态含碳化合物控制研究中的应用, 计算化学在其他大气污染物控制中的应用。

本书既可供材料、环境、化学等专业的师生参考使用, 也可供从事相关专业的工程技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

计算化学在典型大气污染物控制中的应用/汤立红, 李凯, 宁平著. —北京: 冶金工业出版社, 2016. 1

ISBN 978-7-5024-7128-6

I. ①计… II. ①汤… ②李… ③宁… III. ①化学—
计算机应用—大气污染物—污染控制 IV. ①X510.6-39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016) 第 010722 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp. com. cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp. com. cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7128-6

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2016 年 1 月第 1 版, 2016 年 1 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 21.25 印张; 415 千字; 330 页

49.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp. com. cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs. tmall. com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

前 言

大气是对地球周围空气的总称，是人类赖以生存的环境条件之一，它主要由氧气、氮气、少量二氧化碳和惰性气体等组成。当有害物质如二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、挥发性有机物和颗粒物等进入大气并达到足够的浓度时，就形成了大气污染。将对环境质量和人类的健康造成危害。在大气污染控制和治理方面，许许多多的环境方面实验化学家投入了大量的研究工作。近年来温室效应、臭氧层破坏、PM2.5 以及酸雨等大气污染问题日益突出，如何保护环境、治理环境污染，确保人类的可持续发展已经成为世界各国普遍关心的问题之一。全面了解大气污染反应的微观机理，掌握这些反应的动力学参数，对有效治理大气污染问题来说是必要的。实验上对于大气中分子与原子、分子与自由基、自由基与原子等反应的研究十分活跃。但是由于受到实验条件的限制，例如高温、高压、有毒、有害等，使得许多反应从传统实验上来测量研究往往很难进行，而对于同一反应体系，不同的实验测量结果之间差异又很大。这些目前难以用纯实验克服的困难，如果借助理论化学研究方法来处理，就可以从理论上深入地研究这些反应的微观机理，计算反应的速度常数，发挥理论计算的前瞻性，为实验研究提供可靠的线索。

理论化学是运用纯理论计算而非实验方法研究化学反应的本质问题，其研究领域主要是量子化学、统计力学、化学热力学、分子反应动力学及非平衡态热力学等，并且大多辅以计算机模拟，因此，有时候也有人把理论化学称为计算化学。在研究物质结构、预测化合物的反应活性、研究反应的微观本质过程等问题中，这几方面都可能会不

同程度地涉及。另外，理论化学还包括对处于大维度物质化学性质的数学表征（如化学动力学的研究）和研究数学进展在基础研究的实用性（如拓扑学原理在研究电子结构方面的可能应用和非线性方面的研究等），因此，理论化学的这一方面有时也被称为数学化学。计算化学通常是指理论化学的具体应用并设计一些近似处理，例如一些哈特利-福克类型的方法、密度泛函理论、半经验方法和各种力场方法。当然，也有一些化学理论家应用统计力学将量子世界的微观想象与大体系物质的宏观性质联系在一起研究化学问题。理论上解决化学问题可以追溯到化学发展的早期，但直到奥地利物理学家埃尔温·薛定谔导出薛定谔方程之前，所用的理论工具都相当不完善，并有很多近似猜测。随着数学、物理、化学、计算机的快速发展，现在基于量子力学以及统计力学原理的复杂得多的计算方法已经很普遍。本书主要介绍大多基于量子力学和统计力学理论的计算方法来研究大气方面的化学现象。

另外，理论化学经过理论化学家们将近一个世纪的共同努力，取得了许多令人瞩目的成果，比如，Mulliken 因“分子轨道理论”获得 1966 年诺贝尔化学奖；福井谦一因“前线轨道理论”与 Hoffman 因“分子轨道对称守恒原理”共同获得 1981 年诺贝尔化学奖；Pople 因“从头计算方法”与 Kohn 因“密度泛函理论”共同获得 1988 年诺贝尔化学奖。需要特别说明的是，2013 年诺贝尔化学奖授予了马丁·卡普拉斯、迈克尔·莱维特和阿里耶·瓦谢勒 3 人，以表彰他们在电脑模拟化学反应领域做出的开创性贡献，他们让借助电脑来描绘化学过程成为可能。这些在计算机实验研究方面所获得的诺贝尔化学奖，说明了量子化学计算对化学的发展所做出的巨大贡献，已经被化学界公认。从 1980 年开始，每年在 Engineering Village 中关于“Molecular Simulation”的文章数目由 37 篇递增到最高 5209 篇（2008 年）。与分子模拟有关的论文，美国发表的篇数最多，高达 16351 篇，其次是日本，中国名列第三。这些在理论化学方面取得的辉煌成绩，也是我们下决心撰

写本书的一个动力所在。

本书的主要内容包括：计算化学简介、物理原理及计算软件，计算化学在大气污染研究中的应用等。首先本书对计算化学的发展史及研究现状进行了较详细的描述，并对理论方法也进行了全面介绍，让读者对计算化学有一个较清晰的了解。随后，对目前开发出的一些常用流行的计算软件一一进行了介绍，所介绍的计算软件一般是基于第一性原理或分子力学原理开发的。最后着重介绍了计算化学在不同污染气体研究中的应用现状和发展趋势。

本书由昆明理工大学环境科学与工程学院的部分老师共同编著，其中，第1章由宁平教授编写；第2章~第4章由汤立红编写；第5章~第7章由李凯编写。孙鑫、郭惠斌、张贵剑、宋辛、包双友和朱婷婷等参与了相关文献的检索、收集和整理，以及提供相关研究数据等工作，在此向他们表示感谢。在编写此书时，参考了不少书籍和期刊，本书的出版同这些图书及有关论文的作者的辛勤工作是分不开的，在此也向他们表示感谢。

计算化学涉及面大，包括医药化学、材料化学、冶金化学、高分子化学、能源电池等，限于篇幅而没有广泛介绍。另由于作者水平所限，书中疏漏及不妥之处，欢迎广大读者批评指正。

作 者

2015年10月

目 录

1 计算化学简介及其发展	1
1.1 计算化学简介	1
1.1.1 科学发现的三大支柱	2
1.1.2 计算的可信度	3
1.1.3 计算化学的原则	5
1.1.4 计算化学的目的	5
1.1.5 严密科学的特征	6
1.2 计算化学的产生、发展、现状和未来发展	7
1.2.1 计算化学的产生	7
1.2.2 计算化学的发展	7
1.2.3 计算化学的现状	8
1.2.4 计算化学的未来	9
参考文献	10
2 理论基础和计算方法	12
2.1 分子体系的 Schrödinger 方程	12
2.2 从头算方法	13
2.3 电子相关问题	15
2.3.1 耦合簇理论	15
2.3.2 组态相互作用	16
2.3.3 微扰理论	17
2.3.4 物理图像	18
2.4 密度泛函理论 (DFT)	19
2.5 基组的选择	21
2.6 计算方案及结果分析	23
2.6.1 几何结构的优化	23
2.6.2 振动频率的分析	24
2.6.3 自然键轨道分析	25
2.6.4 过渡态的寻找	25

2.6.5 芳香性的分析	26
2.7 半经验量子化学方法	26
2.8 分子力学和分子动力学方法	28
参考文献	29
3 大气污染物控制研究中常用的计算化学软件	32
3.1 基于从头算或第一性原理方法开发的计算软件	32
3.1.1 Gaussian	32
3.1.2 ADF	36
3.1.3 Dalton	39
3.1.4 VASP	41
3.2 基于半经验或分子力学方法开发的计算软件	42
3.2.1 MOPAC	42
3.2.2 Amber	44
3.2.3 NWChem	46
3.2.4 HyperChem	50
3.3 其他较流行计算软件	52
3.3.1 Accelrys 公司简介	52
3.3.2 Materials Studio 的优点	52
3.3.3 Materials Studio 模块	53
参考文献	54
4 计算化学在气态含硫化合物控制研究中的应用	55
4.1 常见的气态含硫化合物简介及现状	55
4.2 量子化学计算在二氧化硫控制研究中的应用	57
4.2.1 二氧化硫与水反应机理的量化研究	57
4.2.2 计算方法	57
4.2.3 反应路径上的中间体、过渡态的确认	57
4.2.4 反应路径及反应机理分析	61
4.2.5 生成 H_2SO_3 (I) (PI) 的反应通道	62
4.2.6 生成 H_2SO_3 (II) (P2) 的反应通道	64
4.2.7 产物 PI 和 P2 相互转化的反应通道	65
4.2.8 结论	66
4.3 量子化学计算在硫化氢控制研究中的应用	67
4.4 量子化学计算在羰基硫控制研究中的应用	72

4.4.1 计算说明	72
4.4.2 C=O 通道	72
4.4.3 C=S 通道	74
4.4.4 两种反应通道比较	76
4.5 量子化学计算在其他含硫化合物控制研究中的应用	77
4.5.1 二甲基二硫醚热解析机理的量子化学计算	77
4.5.2 噻吩类模型化合物选择与基组选择	80
4.5.3 HOSO + NO 进行了理论研究	89
4.6 本章小结	92
参考文献	94
5 计算化学在气态含氮化合物控制研究中的应用	98
5.1 常见的气态含氮化合物简介及现状	98
5.1.1 氮氧化物 (NO_x)	98
5.1.2 NH_3	102
5.1.3 胺类化合物	105
5.2 量子化学计算在 NO_x 控制研究中的应用	110
5.2.1 燃烧过程生成 NO_x 机理	110
5.2.2 NO 与 OH 自由基反应机理	115
5.2.3 NO 与 NCS 自由基反应机理	117
5.2.4 SCR 的密度泛函理论研究	124
5.3 量子化学计算在 NH_3 控制研究中的应用	128
5.3.1 活化氨气中的 N—H 键的理论研究	128
5.3.2 Pt^+ 催化 NH_3 反应的理论研究	133
5.3.3 NH_3 与金属反应机理的研究	142
5.4 量子化学计算在胺类控制研究中的应用	144
5.4.1 N-乙基全氟磺酰胺与 OH 的氧化反应机理	144
5.4.2 二甲胺与亚硝酸反应生成 N, N-二甲基亚硝胺的理论研究	149
5.4.3 N, N-二甲基乙酰胺与醇分子间相互作用的理论研究	149
5.4.4 酰胺分子与高岭石相互作用的理论研究	152
参考文献	163
6 计算化学在气态含碳化合物控制研究中的应用	166
6.1 常见的气态含碳化合物简介及现状	166
6.1.1 CO 的来源及研究现状	166

6.1.2 CO ₂ 的来源及研究现状	171
6.2 量子化学计算在 CO 控制研究中的应用	179
6.2.1 量子化学计算在 Au ₄ 催化 CO 氧化中的应用	179
6.2.2 量子化学在负载 Co (Cu) 原子 TiO ₂ 纳米管吸附 CO 中的 应用	187
6.2.3 量子化学在铂及其合金表面上一氧化碳氧化反应中的应用	198
6.3 量子化学计算在 CO ₂ 控制研究中的应用	208
6.3.1 量子化学在 γ -Al ₂ O ₃ 催化转化 CO ₂ 中的应用	208
6.3.2 量子化学在 (PNN) Ru (H) (CO) 活化 CO ₂ 中的应用	225
6.3.3 量子化学在 In ₂ O ₃ (110) 表面 CO ₂ 的吸附中的应用	234
参考文献	239
7 计算化学在其他大气污染物控制中的应用	244
7.1 其他大气污染物简介及现状	244
7.2 量子化学计算在气态含卤素化合物研究中的应用	245
7.2.1 氯化物的研究	245
7.2.2 氯化物的研究	249
7.2.3 溴化物和碘化物的量子化学研究	254
7.3 量子化学在气态含碳氢化合物研究中的应用	290
7.3.1 饱和碳氢化合物	291
7.3.2 不饱和碳氢化合物	305
参考文献	326

1 计算化学简介及其发展

1.1 计算化学简介

计算机在化学中的应用，又称计算机化学（computational chemistry）。主要包括 5 个研究领域：

（1）化学中的数值计算。即利用计算数学方法，对化学各专业的数学模型进行数值计算或方程求解，例如，量子化学和结构化学中的演绎计算、分析化学中的条件预测、化工过程中的各种应用计算等。

（2）化学模拟。其包括：数值模拟，如用曲线拟合法模拟实测工作曲线；过程模拟，根据某一复杂过程的测试数据，建立数学模型，预测反应效果；实验模拟，通过数学模型研究各种参数（如反应物浓度、温度、压力）对产量的影响，在屏幕上显示反应设备和反应现象的实体图形，或反应条件与反应结果的坐标图形。

（3）模式识别在化学中的应用。最常用的方法是统计模式识别法，这是一种统计处理数据、按专业要求进行分类判别的方法，适于处理多因素的综合影响，例如，根据二元化合物的键参数（离子半径、元素电负性、原子的价径比等）对化合物进行分类，预报化合物的性质。模式识别广泛用于最优化设计，根据物性数据设计新的功能材料。

（4）化学数据库及检索。在化学数据库中，数据、常数、谱图、文摘、操作规程、有机合成路线、应用程序等都是数据。数据库能存贮大量信息，并可根据不同需要进行检索。根据谱图数据库进行谱图检索，已成为有机分析的重要手段，首先将大量的谱图（红外、核磁、质谱等）存入数据库，作为标准谱图，然后由实验测出未知物的各种谱图，把它们和标准谱图进行对照，就可求得未知物的组成和结构。

（5）化学专家系统。专家系统是数据库与人工智能结合的产物，它把知识规则作为程序，让机器模拟专家的分析、推理过程，达到用机器代替专家的效果。如酸碱平衡专家系统，内容包括知识库和检索系统，当你向它提出问题时，它就能自动查出数据，找到程序，进行计算、绘图、推理判断等处理，并用专业语言回答问题，如溶液 pH 值的计算，任意溶液用酸、碱进行滴定时操作规程的设计。

理论化学泛指采用数学方法来表述化学问题，而计算化学作为理论化学的一

个分支,常特指那些可以用电脑程序实现的数学方法。计算化学并不追求完美无缺或者分毫不差,因为只有很少的化学体系可以进行精确计算。不过,几乎所有种类的化学问题都可以采用近似的算法来表述。

理论上讲,对任何分子都可以采用相当精确的理论方法进行计算。很多计算软件中也已经包括了这些精确的方法,但由于这些方法的计算量随电子数的增加成指数或更快的速度增长,所以它们只能应用于很小的分子。对更大的体系,往往需要采取其他更大程度近似的方法,以在计算量和结果的精确度之间寻求平衡。

计算化学主要应用已有的电脑程序和方法对特定的化学问题进行研究,而算法和电脑程序的开发则由理论化学家和理论物理学家完成。计算化学在研究原子和分子性质、化学反应途径等问题时,常侧重于解决以下两方面的问题:

(1) 利用计算机程序解量子化学方程来计算物质的性质(如能量、偶极矩、振动频率等),用以解释一些具体的化学问题。这是一个计算机与化学交叉的学科。

(2) 利用计算机程序做分子动力学模拟。

20 世纪 80 年代以来,计算机已成为所有分支领域化学家的必备工具。事实说明,不能再把计算化学这门学科仅仅理解成“计算机在化学中的应用”,其原因不是如何定义一个学科的问题,而是科学发展的要求和趋势所在,只有具备足够学术的深度才能名副其实地担当起该学科可持续性发展的重任。计算化学需要有一个坚实的学术基点,确保它始终处于化学科学的主流,而不是停留在“计算机辅助”的角色。实际上,当今人们已经认识到:“计算”已经与实验、形式理论一样能够发现新的科学现象、新的科学概念,这使它成为第三条科学发现的途径。

1.1.1 科学发现的三大支柱

1953 年著名的 Fermi-Pasta-Ulam 的计算机实验,研究了动力学体系非线性项的微扰是如何改变单一的周期振动行为的。结果出人意料,回归初始状态的时间竟然远远比想象的 Poincare 回归时间短得多。这个计算机试验开创了“计算物理”这门学科。更为重要的是,从此人们明白除了实验、形式理论这两条能够创造、发现新的科学概念的途径外,还存在第三条途径——模拟计算。相当多的场合,一个演绎表达式不能让科学家们立刻感悟到其中隐藏的科学概念,但是可以通过模拟计算发现它。另外还有三个例子:1967 年,Orban 等用分子动力学模拟一个由 100 个硬球组成的体系对 Loschmidt 的错误结论做出了有说服力的解释,指出运动方程的微观可逆性与 Boltzmann 的 H 定理指出的宏观不可逆性是不矛盾的;1970 年,Allder 和 wainwright 的计算实验发现可能存在“分子湍流”,这是过

去没有想到的；1993 年，Crommie 等通过在铜（111）切面上把 48 个铁原子围成圆圈，用扫描隧道显微镜测量隧穿电流，然后根据二维圆无限深势阱的理论模型用 Schrödinger 方程计算，得到解（球 Bessel 函数）的平方与实验值符合得极好，确认实验中测到的“水波”就是被铁原子散射的电子。所以，郝柏林院士早就强调：“计算物理学的目的不是计算，而是理解、预言和发现新的物理现象。”计算不只是给出数值解，还创造、发现新的科学概念。当今物理科学界中已经普遍认为“物理学的三大支柱是实验、形式理论和计算”。

同样，化学作为原子、分子层次的物理科学，实验、形式理论和计算也是化学的三大支柱。1993 年诺贝尔化学奖颁奖公告及其附录首次公开指出形式理论在化学中的支柱作用：“……量子化学已经发展成为广大化学家使用的工具，将化学带入一个新时代，在这个新时代里实验和理论能够共同协力探讨分子体系的性质。”“化学不再是纯粹的实验科学……整个化学正在经历着一场革命性的变化”。这里所说的量子化学应当是指整个理论化学。于是计算化学作为理论化学的執行者，理论化学的延伸，各种化学体系的模拟计算近年来发展很快，随之壮大形成一门新的学科。“计算”正成为化学领域的支柱。与形式理论一样，计算化学的目的也是“理解、预言和发现”新的化学现象和概念。它将不断地推翻、纠正老的化学概念，揭示、建立新的化学概念。

尽管人们对计算科学的发展趋势还持有各种看法，但这已成为历史定局，一定会有更多的科学家涌入计算这个新领域。不仅是化学，而且在整个科学、工程领域都是如此。2005 年，美国总统的信息技术顾问委员会给总统一份长篇报告，题目就是《计算科学确保了美国的竞争力》（Computational science Ensuring America's Competitiveness）。“计算”不再是科学发现的辅助角色。尤其，2013 年 Nobel 化学奖授予了马丁·卡普拉斯、迈克尔·莱维特和阿里耶·瓦谢勒 3 人，以表彰他们在电脑模拟化学反应领域做出的开创性贡献，他们让借助电脑来描绘化学过程成为可能。说明计算科学成为科学探索三大支柱已成既定事实，在学术界的地位已经得到了普遍认可。

1.1.2 计算的可信度

什么是计算依据的“第一性原理”呢？尽管人们依然认定科学理论最后肯定离不开实验的检验，但是，当今人们已经不再把实验当做科学新思想、新概念的唯—来源。整个 20 世纪现代物理学和化学科学发展的结果，使人们相信：“当今物理学的状况是处于这样的局面，看来不大可能再看到一种基本的普遍理论会在全部抛弃的意义下被取代，也许例外的是像宇宙起源说那样的历史理论。”人们解释客观世界的活动，有意无意地都从经验领域沿着一个箭头深入下去，实质上指向物理学的基本原理。从牛顿以来的三百多年，至少是关于无生命物质世界

第一性原理的框架已经建立，这就是量子力学和统计力学。

第一性原理具有公理结构，从很少几条公理假设出发，经过数学和逻辑演绎得到关于物质的形式理论体系，再从形式理论出发利用物理模型近似、二次形式化和计算，得到理论预计值，最后再与实验结果核对。结果，以量子力学、统计力学为核心的第一性原理已经在最近 100 年来经受了各种领域实验事实的检验。这些领域几乎包括从微观到宏观物质世界的所有方面，在时间、空间尺度的数量级跨度均达到 10^{43} 。量子力学、统计力学经受实验检验的程度之深、领域之广是任何自然科学学科中其他理论所远远不能相比的。所以，以物质世界为对象的计算化学必然要尽可能地依据第一性原理，凭第一性原理来处理物理模型，这样的计算结果人们才会相信。

“实践是检验真理的唯一标准”是人类历史的总结，是完全正确的。它指出人类对客观世界的任何物理学、化学的理论都要接受整个历史长河中的全部实验事实来检验，即接受过去、现在还包括将来的实验事实来检验。必须着重指出：人们在对待自然科学理论时通常所谓“用实验事实来检验理论”，实际上用的是过去和现在两段时间内积累的实验事实，还没有也不可能包括将来的实验事实。即便被当前实验事实检验，那还不能解决当前的所有问题，当前实验不足以检验当前理论正确与否的事情并不稀罕。实际上，经常需要通过理论去设计实验来检验理论，还经常需要改进和扩大实验事实，在将来的时间里继续检验科学理论。

既然不可能用将来的实验来检验现在的理论，那么是否就无法建立正确的自然科学理论，只能陷入单纯等待实验结果的被动境地呢？不是的。提供答案的不是哲学，而是大自然。客观世界从其物质构成而言就是仅仅由电子和原子核组成的。正因为这种物质基础的统一性，当今人们能够扬言原则上可以用一个理论来解释至少无生命世界的所有问题。旧时那种采用相互间没有联系的多种“理论”来分别解释物质的不同性质的做法，起码在无生命的物质科学领域内已经被抛弃。如果有两个理论分别都能够解释同一个无生命物质世界领域的科学问题，那么人们总能够在数学上证明它们是等价的。所以说，20 世纪的最大科学成果是人们得到了无生命物质世界的统一理论，即第一性原理的基本框架——量子力学和统计力学。在物理上如此，在化学上也如此。

自我批评是科学的生命力所在。科学家们必须实事求是。尽管量子力学、统计力学的成就如此辉煌，他们对第一性原理如此有信心，但是他们全都公开承认现在的理论还不完善。从非相对论的量子力学发展到相对论的量子力学，Prigogine 揭示了量子力学在时间方向性上的局限性。20 世纪 70 年代，Dirac 说过：“……不应认为量子力学的现在形式是最后的形式”。50 年代，Heisenberg 说过：“量子力学中还没有对应于生物进化的算符，不能用于生物学”。总之，第一性原理在不断发展之中。

1.1.3 计算化学的原则

计算化学的原则：首先采用物理模型，数学模型是最后选择。

在运用第一性原理的时候，选用适当的模型才能执行计算。这里必须强调：物理模型比数学模型重要得多，只有在暂时无法构筑物理模型的场合才不得已采用数学模型。

量子计算机的奠基人、牛津大学量子物理教授 D. Deutsch 指出：“预言事物或描述事物，不论多么准确，也和理解不是一回事……物理学家研究并形成理论的真正动机恰恰是渴望更好地理解世界。”理解就是要求得到物理模型。数值上准确的模型不见得机理上也正确，机理上正确的模型数值上一定准确。剑桥大学物理系教授 J. C. Taylor 说：“当人们在设想物理模型的过程中陷入绝境时，有时会倒退回数学领域。”数学模型只是寻找科学真理的第一步，它只是在理论预计的数值上与实验值相符而已。物理模型还要求在客观机理上也要尽量正确。物理学是严密科学，化学也正在步入严密科学。所谓严密科学，“严”字指机理正确，“密”字指数值准确。

近年来，随着计算机软件的普及，黑箱方法得到广泛使用。应当承认，在技术、工程领域，数学模型有广泛应用，经济效益特别明显。可是，有人居然在已经能够用第一性原理处理物理模型的场合中，还另辟蹊径，采用专家系统和数据挖掘之类的黑箱方法，如实现波普模拟等，声称开拓了新的交叉学科。其实，此类方法本质上是构筑数学模型，是基于小样本数的统计数学方法，严谨的统计学界早已告诫人们要警惕“统计陷阱”，不要滥用统计方法。搞数学模型的方法，也完全可以用来“算命”。显然后者无法与前者相比，只有前者才称得上严密科学。把黑箱方法提高到不适当的高度会迷失科研的方向。

科学家的价值观不同于经济学家、工程师的价值观。无论经济效益多么诱人，在探索客观规律的问题上，科学家只有在无法找到物理模型的处境下，不得已才抱着谨慎的态度使用数学模型。例如，在药物设计领域内，由于第一性原理对于生命过程目前还无能为力，所以才大量使用黑箱方法。材料科学中的 QSPR 也属于此类方法。生命科学领域目前还只有在对接、动态结构演化、局部结构演化、局部小范围内的化学反应等不多的场合下能够部分结合第一性原理的方法。

1.1.4 计算化学的目的

计算化学的目的在于理解、预言和发现新的化学现象及其物理本质。

世界上无论哪个化学物质都是由电子和不同电荷的原子核组成的，物质世界的“统一性”就在于此。所以科学家对“统一性”的追求并不是主观的臆想，而是在实践中不断修正、不断接近和符合客观实际的结果。20 世纪物理学和化

学的最大成功之处就在于此。理论化学就是化学领域的第一性原理。科学理论具有强大的预见能力,它能启发我们获得科学的新思想、新概念。这种强大的预见能力远远超过人们的想象。

计算物理可以说是理论物理的执行者。同样,既然理论化学是分子体系的理论物理,所以计算化学也应当是理论化学的执行者。计算物理与计算化学两者有类似的学科结构。计算化学的目的不是计算,而是理解、预言和发现新的化学现象及其物理本质。

计算化学也是理论化学的自然延伸。发展初期,量子化学是理论化学的主要研究内容。正因为要进一步用来模拟计算实际化学体系,要求与宏观现象联系起来,于是理论化学也逐渐关注统计力学方法。原先作为统计力学两大计算手段的分子动力学方法和 Monte Carlo 方法就成为化学模拟的中心内容。进一步的发展,量子统计融合成量子统计力学。采用 Green-Kubo 理论和分子动力学方法模拟各种波普、输运性质就是一例。由此,计算化学也推动了理论化学的发展。国际上著名的 Sanibel 会议就是这样的,在 20 世纪 50 年代其内容是纯粹的量子化学,陆续发展到包括统计力学、计算量子化学、分子模拟和计算化学领域了。

1.1.5 严密科学的特征

数学往往是许多书中最不受欢迎的语言,可是本书不打算避免数学语言。出于强调物理意义的目的,恰恰需要数学来做支撑。马克思说:“一种科学只有成功地运用数学时,才算达到了真正完善的地步”。本书力图让读者感受这一点。虽然数学源于纯粹理性思维,不属于自然科学,可是化学家还是可以逐步练就一套从形式理论的数学语言中获取物理意义的能力。尽管数学有时也从经验获取灵感,可是一旦数学的公理体系建立了,在这个基础上就可以独立发展出整幢教学大厦,而与经验无关。数学抽象能够让我们对更多的自然问题有一个统一深入的物理认识,把经验再提高一步。

实际上,用数学传达的思想最少发生歧义和误解,回避数学的做法并不能在大多数场合把物理问题阐述透彻,搞不好还会误解。例如,如果没有量子力学的形式理论,我们始终只能把量子力学大师 Niels Bohr 的互补原理(complementary principle)误认为是量子力学思考问题的起点,永远把这个“神话”当作真实的,一代一代传下去。

本书努力想达到的另一个目的是从化学这个视角感受第一性原理的数学美,那是一个涉及科学真理观的问题。P. Dirac 认为“物理学定律必须具有数学美(mathematical beauty)”。他在普遍意义下比较了经验归纳方法和数学演绎方法后,认为在物理学中后者更为重要,因为它能够使人们推导出尚未做过的实验的结果。尽管人们还不知道是否应该接受 Dirac, Weyl 等如此关于科学真理的数学

美原理，但是数学美原理的确提供了一个重要的探索真理的工具，几十年来结出了丰硕的、带本质性的科学成果。化学领域也一样，人们通过对理论的学习，不得不承认数学对科学真理的逼近程度大大超出了人们通常的预期。

计算化学是理论化学的执行者，倘若对理论化学的数学语言没有一定的了解，实际上不可能在执行过程中系统、完整、创造性地考虑问题。虽然不分场合强调高级数学语言不是合适的做法，但是我们不至于甘心让数学成为一道墙垒把化学家长久隔绝在现代科学之外为好。

1.2 计算化学的产生、发展、现状和未来发展

近二十年来，计算机技术的飞速发展和理论方法的进步使理论与计算化学逐渐成为一门新兴的学科。今天理论化学计算与实验研究的紧密结合大大改变了化学作为纯实验科学的传统印象，有力推动了化学各个分支学科的发展。而且，理论与计算化学的发展也对相关学科如：纳米科学、分子生物学以及环境科学等的发展起到了巨大的推动作用。

1.2.1 计算化学的产生

计算化学是随着量子化学理论的产生而发展起来的，是有着悠久历史的一门新兴学科。自 20 世纪 20 年代量子力学理论建立以来，许多科学家曾尝试以各种数值计算方法来深入了解原子与分子之间的各种化学性质。然而在数值计算机广泛使用之前，此类的计算由于其复杂性而只能应用在简单的系统与高度简化的理论模型中，所以即使是在此后的数十年里，计算化学仍是一门需具有高度量子力学与数值分析素养的人从事的研究，而且由于其庞大的计算量，绝大部分的计算工作需依靠昂贵的大型计算机主机或高端工作站来进行。

1.2.2 计算化学的发展

从 20 世纪 60 年代起，由于电子计算机的兴起使量子化学步入蓬勃发展的第二阶段，其主要标志是量子化学计算方法的研究。其中严格计算的从头计算方法、半经验计算全略微分重叠和间略微分重叠等方法的出现扩大了量子化学应用的范围，提高了计算的精度。在先于计算机的第一发展阶段中，已经看到实验和半经验计算之间的定性符合。在第二阶段里，由于引入了快速计算机，从头计算的结果与实际半定量的符合。在 20 世纪结束以前，量子化学正处于第三阶段的开端，当理论上可以达到实验的精度时，计算和实验就成为科研中不可偏废、互为补充的重要手段。在量子化学发展历史上，计算方法的开发是至关重要的。

20 世纪 90 年代中期开始，由于使用在个人计算机上的处理器以及外围设备的大幅进步，个人计算机的运算速度已经直逼一些传统的工作站；再加上个人计