

GH 现代化学专著系列·典藏版 28

# 煤自燃量子化学理论

王继仁 金智新 邓存宝 著



科学出版社

现代化学专著系列·典藏版 28

# 煤自燃量子化学理论

王继仁 金智新 邓存宝 著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书总结了作者近年来在煤自燃理论方面的最新研究成果。以量子化学的理论和方法为基础,并以实验为研究手段从微观角度系统研究了煤的化学结构,煤表面对氧分子及多组分气体的物理吸附机理,煤表面对氧分子的化学吸附机理,煤中有机大分子和低分子化合物发生氧化自燃的化学反应机理和化学反应过程,建立了煤自燃机理理论。并用实验的方法进行了验证。

本书可作为高等院校矿业、煤化工等专业的研究生教学用书,同时也可作为煤炭、煤化工行业科研和工程技术人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

现代化学专著系列:典藏版/江明,李静海,沈家骢,等编著. —北京:科学出版社, 2017.1

ISBN 978-7-03-051504-9

I. ①现… II. ①江… ②李… ③沈… III. ①化学 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 013428 号

责任编辑:杨 震 黄 海 宛 楠 / 责任校对:包志虹  
责任印制:张 伟 / 封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2017 年 1 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2017 年 1 月第一次印刷 印张: 26 1/4

字数: 502 000

定价: 7980.00 元(全 45 册)

(如有印装质量问题, 我社负责调换)



# 前 言

长期以来,人们对煤的自燃机理及氧化自燃的难易性做了大量的研究,由于煤自燃过程的复杂性,许多难题并没有得到很好解决。本书应用量子化学的理论和方法,并以实验为研究手段从微观角度系统研究了煤的分子的化学结构、煤在氧化自燃过程中对氧分子的吸附机理、煤中有机大分子和低分子化合物发生氧化自燃的化学反应机理和化学反应过程,建立了煤自燃机理理论。并用实验的方法进行了验证。

本书共7章。第1章介绍了研究背景和作者多年取得的研究成果。第2章概括了本书应用的量子化学理论。第3章在实验研究的基础上建立了煤的分子结构模型。第4章在定义非晶体物质表面的基础上,从微观角度研究了煤与氧的吸附机理。第5章分析煤中有机大分子自燃氧化的反应过程,得到了煤的氧化自燃机理。第6章论述了煤结构中低分子化合物的自燃氧化的反应过程和反应机理。第7章论述煤的氧化自燃机理的实验研究方法和结论。

本书是研究煤自燃的专著,为煤氧化自燃的理论研究提供了一种新的思路和方法,同时本书的结论部分能够为生产实践中的工程技术人员提供参考。书中难免有些不当之处,请广大读者批评指正。

作 者

# 目 录

## 前言

第 1 章 绪论	1
1.1 煤自燃理论	1
1.1.1 煤自燃理论学说	1
1.1.2 研究内容和方法	3
1.2 煤的分子结构	3
1.3 煤自燃与吸附	4
1.4 煤自燃过程的化学反应理论	4
参考文献	5
第 2 章 理论和研究方法	6
2.1 Schrödinger 方程及近似	6
2.2 分子轨道理论	8
2.3 电子相关与多体微扰理论	8
2.3.1 电子相关能	9
2.3.2 组态相互作用理论	9
2.4 密度泛函理论	10
2.4.1 Kohn-Sham 方程	11
2.4.2 Hohenberg-Kohn 变分	12
2.4.3 Lee-Yang Parr 的局域密度近似(LDA)	14
2.5 振动频率的计算	15
2.5.1 转动能量	16
2.5.2 振动能量及量子化处理	16
2.6 化学反应路径 IRC 近似	18
参考文献	19
第 3 章 煤的分子结构	21
3.1 煤的化学结构模型	21
3.2 煤结构的红外光谱研究	25
3.2.1 煤结构的红外光谱实验	25
3.2.2 红外光谱谱图	26
3.2.3 实验煤样红外光谱图谱官能团归属	32

3.2.4	煤样氧化自燃生成气体红外光谱研究 .....	33
3.2.5	煤分子基本结构单元的化学结构 .....	42
3.3	煤分子化学基本结构单元的量子化学计算 .....	43
3.3.1	计算方法 .....	44
3.3.2	计算结果分析 .....	44
3.3.3	煤分子结构的理论计算与实验结果分析 .....	55
3.3.4	前沿轨道能级与活性的关系研究 .....	56
3.4	结论 .....	57
	参考文献 .....	58
<b>第4章</b>	<b>煤分子对氧分子的吸附 .....</b>	<b>59</b>
4.1	引言 .....	59
4.2	吸附与煤的表面 .....	59
4.2.1	吸附 .....	59
4.2.2	煤的表面 .....	60
4.3	计算方法与模型 .....	61
4.4	对氧分子的物理吸附 .....	62
4.4.1	对单氧分子的吸附 .....	62
4.4.2	对两个氧分子的吸附 .....	70
4.4.3	对多个氧分子的吸附 .....	75
4.4.4	对多组分气体分子的混合吸附 .....	88
4.5	含硫、磷侧链基团对氧分子的物理吸附 .....	111
4.5.1	含硫侧链基团对氧分子的物理吸附 .....	111
4.5.2	含磷侧链基团对氧分子的物理吸附 .....	121
4.6	对氧分子的化学吸附 .....	131
4.6.1	$O_2$ 在 $-CH_2-NH_2$ 基团上的化学吸附 .....	131
4.6.2	$O_2$ 在 $-CH_2-CH_3$ 基团上的化学吸附 .....	142
4.6.3	$O_2$ 在 $-CH_2-CH_2OH$ 基团上的化学吸附 .....	162
4.7	物理吸附与化学吸附的临界位置 .....	180
4.8	结论 .....	187
	参考文献 .....	188
<b>第5章</b>	<b>煤中有机大分子与氧发生化学反应机理研究 .....</b>	<b>189</b>
5.1	煤分子易与氧气发生化学反应的部位及其化学反应 .....	195
5.2	计算方法 .....	197
5.3	煤分子氧化自燃生成甲烷的的计算结果讨论 .....	198
5.3.1	各驻点几何构型 .....	198

5.3.2	IRC 反应路径分析	202
5.3.3	反应位垒的计算	204
5.4	煤分子氧化自燃生成二氧化碳和水的反应的计算结果讨论	205
5.4.1	各驻点几何构型	205
5.4.2	IRC 反应路径分析	212
5.4.3	反应位垒的计算	214
5.5	煤分子氧化自燃生成一氧化碳和水的反应的计算结果讨论	217
5.5.1	各驻点几何构型	217
5.5.2	IRC 反应路径分析	224
5.5.3	反应位垒的计算	226
5.6	煤分子氧化自燃生成乙烯反应的计算结果讨论	228
5.6.1	各驻点几何构型	229
5.6.2	IRC 反应路径分析	233
5.6.3	反应位垒的计算	233
5.7	煤分子氧化自燃生成水反应的计算结果讨论	235
5.7.1	各驻点几何构型	235
5.7.2	IRC 反应路径分析	240
5.7.3	反应位垒的计算	241
5.8	通道间竞争性的讨论	243
5.9	煤氧化自燃机理结论	244
5.9.1	建立了煤氧化自燃机理模型	245
5.9.2	煤的氧化自燃是一个分步式的自发反应	245
5.9.3	量子化学理论计算得到煤分子结构中侧链基团活性顺序	245
5.9.4	煤氧化自燃热量的来源与积聚	246
	参考文献	246
<b>第 6 章</b>	<b>煤结构中低分子化合物氧化自燃的反应机理</b>	<b>247</b>
6.1	引言	247
6.2	研究和计算方法	247
6.3	烷烃类低分子化合物自燃反应机理	248
6.3.1	戊烷分子的几何构型	248
6.3.2	氧化自燃反应的计算	252
6.3.3	本节结论	272
6.4	酮类低分子化合物自燃反应机理	274
6.4.1	3-戊酮分子的几何构型	274
6.4.2	3-戊酮分子氧化自燃反应的计算	277

---

6.4.3 本节结论 .....	292
6.5 酸类低分子化合物自燃反应机理 .....	294
6.5.1 戊酸分子的几何构型 .....	294
6.5.2 戊酸分子氧化自燃反应的计算 .....	298
6.5.3 本节结论 .....	332
6.6 醇类低分子化合物自燃反应机理 .....	334
6.6.1 戊醇分子的几何构型 .....	335
6.6.2 煤中戊醇分子氧化自燃反应的计算 .....	339
6.6.3 本节结论 .....	377
6.7 结论 .....	379
参考文献 .....	381
<b>第7章 煤氧化自燃机理的实验研究</b> .....	<b>383</b>
7.1 煤氧化自燃机理的实验验证 .....	383
7.1.1 煤氧化自燃过程中不同温度下煤结构和官能团的变化规律研究 .....	383
7.1.2 煤氧化自燃过程中不同温度下的红外光谱图 .....	383
7.1.3 煤氧化自燃过程中的化学结构和官能团变化规律分析 .....	383
7.2 实验结果分析 .....	409
7.3 结论 .....	409
参考文献 .....	410



# 第 1 章 绪 论

## 1.1 煤自燃理论

煤自燃是一种复杂的物理、化学反应。煤自燃发火机理的研究已有 100 多年的历史,先后提出了多种理论和假说。近年来,国内外学者从不同的角度、采用不同的方法对煤自燃的机理进行了研究,但没有使问题从根本上得到解决。

煤是一种由多种官能团、多种化学键组成的复杂的有机大分子。煤的自燃是一个非常复杂的物理化学变化过程。其孕育、发生和发展包含着湍流流动、相变、传热、传质和复杂的化学反应等,是一种涉及质量、动量、能量和煤的化学结构在复杂多变的环境条件下相互作用的三维、多相、非稳定、非线性、非平衡态的动力学过程。该动力学过程与外部环境及其他干预因素等相互耦合,是具有复杂性本质的科学研究对象,因此目前还没有一个权威性的煤自燃机理学说。就人们较为公认的煤氧复合学说来说,揭示煤氧的复合机理、复合过程、复合过程中分子结构、官能团变化和化学键重新分布以及中间体和过渡态的形成还需要做大量的研究工作。

### 1.1.1 煤自燃理论学说

对煤自燃问题的研究源于 17 世纪,并形成了各种学说阐述煤自燃的起因,如黄铁矿导因学说、细菌导因学说、酚基导因学说以及煤氧复合学说等<sup>[1]</sup>。

#### 1. 黄铁矿导因学说

黄铁矿导因学说最早由 Plolt 和 Berzehus(英国)于 17 世纪提出,是第一个试图解答煤自燃原因的学说。他们认为煤的自燃是由于煤层中的黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )与空气中的水分和氧相互作用、放出热量而引起的。

黄铁矿在井下潮湿的环境里被氧化是放热反应。因此在蓄热条件较好时,该热量使煤体升温加快煤氧化反应的速度,导致煤的自热与自燃。

黄铁矿导因学说曾在 19 世纪下半叶广为流传,但随后大量的煤自燃实践证明,大多数的煤层自燃是在完全不含或极少含有黄铁矿的情况下发生的。该学说无法对此做出解释,因而具有自身的局限性。

#### 2. 细菌导因学说

1927 年,英国学者 Potter 等提出了细菌导因学说<sup>[2]</sup>,该学说的主要观点是煤

在细菌的作用下发酵,放出热量导致煤的自燃。但有另一部分学者于1934年认为煤的自燃是细菌与黄铁矿共同作用的结果。

1951年,Dubois(波兰)等在考查泥煤的自热与自燃时指出当微生物极度增长时,通常伴有放热的生化反应过程。30℃以下是亲氧的真菌和放线菌起主导作用;60~65℃时,亲氧真菌死亡,嗜热细菌开始发展;72~75℃时,所有的生化过程均遭到破坏。

为考察细菌导因学说的可靠性,英国学者温米尔与格雷哈姆曾将具有强自燃性的煤置于100℃真空容器里长达20h,在此条件下,当所有细菌都已死亡时,煤的自燃性并未减弱。因此,细菌导因学说仍无法解释煤的自燃机理,从而未能得到广泛承认。

### 3. 酚基导因学说

前苏联学者特龙诺夫提出煤的自热和自燃是由于煤体内不饱和的含酚基化合物强烈吸附空气中的氧同时放出一定的热量所致。

该学说的依据是:在对各种煤体中的有机化合物进行实验后,发现煤体中的酚基类最易氧化,其不仅在纯氧中可被氧化,而且也可与其他氧化剂发生作用。故特龙诺夫认为正是空气中的氧与煤体中的含酚基化合物的作用导致了煤的自燃。

但理论上芳香结构氧化成酚基需要较激烈的反应条件,这使得反应的中间产物和最终产物在成分和数量上都可能与实际有较大的偏移。因此,酚基导因学说认为引起煤自燃的主要原因还有待进一步探讨。此外,酚基导因学说实际上也是阐明煤氧复合是引起自燃的首要原因,可以认为该学说是煤氧复合学说的补充。

### 4. 煤氧复合学说

1870年,Rachtan经实验得出一昼夜里每克煤的吸氧量为0.1~0.5mL,褐煤为吸氧量0.12mL<sup>[3]</sup>。

1945年,Jones提出常温下烟煤在空气中的吸氧量可达0.4mL/g。该结果与1941年Yohe(美国)对美国伊利诺斯煤田的煤样实验结果相近。

1951年,维索沃夫斯基(前苏联)提出煤的自燃是氧化过程自身加速的最后阶段,并非任何一种煤的氧化都能导致自燃,只有在稳定、低温、绝热条件下,氧化过程的自身加速才能导致自燃。这种氧化反应的特点是分子的基链反应,也就是每一个参加反应的团粒或者说在链上的原子团首先产生一个或多个新的活化团粒(活化链),然后,又引起相邻团粒活化并参加反应。这个过程在低温条件下,从开始要持续地进行一段时间,即通常所称的“煤的自燃潜伏期”。煤的低温氧化特点是只在其表面进行,化学组分无任何变化。他们通过实验还发现,烟煤低温氧化的结果使着火点降低,以致活化易于点燃。

煤氧复合学说存在的问题是:煤氧复合最初的导因是什么,煤氧复合过程如何,各种临界参数如何测定,低温阶段热效应如何测定,如何确定煤最短自燃发火期,氧如何在煤中运移,其动力何在,过程如何等。

上述各种解释煤自燃的学说中,煤氧复合作用学说得到大多数学者的赞同。因为煤自燃的主要参与物一个是煤,一个是氧,煤对氧的吸附已经实验考察而被完全证实。在表面吸附中,物理吸附产生的热量不大,但化学吸附以及与其相伴随的煤与氧的化学反应可以放出相当多的热量,热的产生与积聚是导致煤自燃必不可少的因素。酚基导因学说认为煤体中的酚基最易氧化是导致自燃的因素。其实质还是煤与氧的作用问题,因此可作为煤氧复合作用学说的补充。

从现有的研究成果来看,还没有能够揭示煤自燃的本质规律。研究手段和研究方法明显低于科学技术的总体发展水平,多数注重定性研究,计算方法多采用热动力学的方法。

应用化学反应机理理论和量子化学研究煤在常温氧化条件下,煤发生氧化反应过程中煤的分子化学结构、化学键断裂及其形成规律的研究的系列文献尚未见到。这种方法能更好地从本质上揭示煤自燃的本质规律,因而成为国内外学者考虑研究的趋势和热点。

### 1.1.2 研究内容和方法

本论著应用理论和实验研究方法从研究煤的分子结构为起点,从微观角度研究煤表面分子片段对氧分子的吸附以及煤与氧的化学反应机理和化学反应过程,揭示煤自然发火的本质规律;本论著对研究煤的自燃提供了一种全新的理论和方法,更加深入地揭示了煤自燃的本质规律,对相关领域的研究具有指导作用。

## 1.2 煤的分子结构

煤是一种由多种化学键和官能团组成的大分子和低分子化合物组成的混合物。煤具有多组成性、非晶态性、结构层次性和阶段演化等特性<sup>[4]</sup>。煤的结构复杂多样并因其起源、历史、年代的不同而有很大不同。由于煤在燃烧、热解和直接液化过程中的反应性与其分子结构特征紧密相关,因此人们在研究煤的分子结构上做了大量工作<sup>[5]</sup>。煤结构包括煤的化学结构和煤的物理结构两个方面的内容,多年来人们一直试图寻找统一的平均煤结构模型来研究煤的性质,指导煤的利用,因此相应产生了许多煤结构模型。从20世纪初开始研究煤的化学结构以来,提出的煤分子结构已有几十个,这些模型反映了当时对煤化学结构的观点和研究水平。煤化学结构的建立和煤结构的研究方法密切相关。各种模型只能代表统计水平平均概念,而不能成为煤中真实存在的分子形式。

本论著在煤的分子结构研究方面,在总结前人研究成果的基础上,着重研究煤与氧发生氧化自燃反应的模型,在实验研究组成煤分子官能团的基础上,研究与氧分子易于发生化学反应的化学键和官能团。为了计算的方便保留了煤分子的苯环骨架,研究侧链与氧的化学反应。

### 1.3 煤自燃与吸附

煤是一种具有很强吸附能力的多孔介质吸附剂,人们对煤的吸附问题做了大量研究,得到了对甲烷以及多组分气体吸附的热力学性质<sup>[6~9]</sup>,从研究方法和采用的手段来看都是采用热动力学和实验研究的方法,不能从根本上解决煤的吸附过程和吸附机理等问题。

煤体在受到采动等外力的作用下,使煤体破碎形成散体煤,散体煤中有大量的孔隙容易使氧气渗入或扩散到其内部,煤体的表面充分与氧气接触发生物理化学吸附。煤体表面与氧气吸附产生热量导致了煤的自燃。

煤是一种非晶体物质,具有丰富的孔隙和比表面积。以往人们对像煤这种非晶体并且具有丰富的孔隙和比表面物质的吸附研究都是采用实验的方法,从宏观方面研究温度、压力、热量和吸附量的关系。例如,我国近年来测定煤自燃倾向性的大小采用的吸氧法就是在环境温度为 30℃ 的条件下,测定煤物理吸附氧量的大小来判定其自燃危险性。从微观角度研究非晶体物质的吸附,从现有国内外查到的文献还没有专门的论述。

从微观角度研究非晶体吸附是揭示吸附机理和吸附本质的重要手段,是吸附理论的一个重要分支,建立非晶体物质表面的微观吸附研究方法和模型是对吸附理论的重要贡献。但由于非晶体物质没有确定的表面化学结构,所以长期以来没有人做深入研究。作者定义煤表面分子片段是煤表面的最小结构单元,进而以煤表面的最小结构单元为煤这种非晶体物质的表面,成功解决了从微观角度研究非晶体物质的吸附问题。研究煤的氧化自燃从微观角度研究煤表面分子片段对氧分子的物理吸附和化学吸附,从而揭开了煤氧化自燃初始反应的本质。

### 1.4 煤自燃过程的化学反应理论

煤自燃过程中的化学反应主要是研究组成煤的有机大分子的侧链和煤分子中低分子化合物与氧分子发生化学反应的反应机理和化学反应过程。理论研究方法是,采用量子化学密度泛函理论对反应物、产物、中间体和过渡态分子进行几何优化,计算出反应各驻点的振动频率,并通过振动分析,确认所得到的每一个过渡态的真实性。获得了零点振动能(ZPE),并在同一水平下进行了内禀反应坐标

(IRC)计算,讨论反应沿极小能量途径相互作用的分子间结构和位能的变化,由此确定过渡态结构和反应物、中间体、产物之间的正确连接,研究了煤有机大分子和低分子化合物的氧化自燃的反应机理,并通过实验的方法进行验证。

### 参 考 文 献

- [1] 徐精彩. 煤层自燃危险区域判定理论[M]. 北京:煤炭工业出版社,2001. 11.
- [2] 邓军,徐精彩等. 煤自燃机理及预测理论研究进展[J]. 辽宁工程技术大学学报,2003,8(22). 4,455.
- [3] 郭兴明,徐精彩,邓军,文虎,惠世恩. 地温在煤自燃过程中的作用分析[J]. 煤炭学报,2001,2(26):160~163.
- [4] 曾凡桂,谢克昌. 煤结构化学的理论体系与方法论[J]. 煤炭学报,2004,4(29):443~447.
- [5] Carloson G A. Energy & Fuels. 1992,6. 771.
- [6] 陈昌国,辜敏,鲜学福. 煤层甲烷的吸附与解吸的研究与发展[J]. 中国煤层气,1998,1:27~29.
- [7] 苏现波,刘保民. 煤层气的赋存状态及其影响因素[J]. 焦作工学院学报,1999,3(18):157~160.
- [8] 张庆玲,张群,等. 煤对多组分气体吸附特征研究[J]. 天然气工业,2005,1(25):57~60.
- [9] 吴世跃,郭勇义. 关于注气开发煤层气机理的探讨[J]. 太原理工大学学报,2000,4(31):361~363.

## 第 2 章 理论和研究方法

量子化学是应用物理学的量子力学原理和方法来研究化学体系的结构和化学反应性能的科学。将量子力学原理及方法应用于化学领域描述电子行为的量子方法,目前正成为化学结构理论的基础,使整个化学领域发生了巨大的变革和进步。量子化学中应用的近似法大致可以分为原子轨道法与分子轨道法。前者是由 Slater、Pauling 等发展起来的理论,在处理分子时,以组成分子的原子的电子结构为基础进行讨论。后者是由 Mulliken、Hückel 等发展起来的理论,认为电子轨道不是定域在各原子上,而是扩展在分子的整体中。原子轨道法对应化学键及共振的概念,其优点是化学工作者易于直观地阐述;缺点是随着分子的增大,处理则极其复杂<sup>[1]</sup>。相反,分子轨道法由于适应于电子计算机进行处理,故随着电子计算机的发展,对复杂分子的处理成为可能。

量子力学处理分子结构的基础是分子轨道法(molecular orbital theory),分子轨道由原子轨道(基函数)线性组合来近似,每一个电子是在所有的原子核以及其他电子所形成的平均场中运动,通过迭代,达到自洽。当有多个原子多个电子时,将遇到大量涉及两个电子和四个不同的原子轨道的多中心积分,严格计算这些积分的方法称为从头计算法<sup>[2~9]</sup>。由于所用的机时和存储量过大,实际上还必须进一步引入近似。量子力学方法以 3 个近似为出发点:①采用相对论的量子理论,即从 Schrödinger 方程出发;②使用 Born-Oppenheimer 近似,即将核运动和电子运动分离开来;③轨道近似,即单粒子函数的近似。

根据在 Hartree-Fock-Roothann 方程中求解的过程中是否采用经验参数,量子力学方法可分为从头计算法(*ab initio*)和半经验法(*semi-empirical*)两类。

煤是有机大分子和低分子化合物组成的混合物,其中应用量子化学研究煤有机大分子的化学反应机理和反应过程计算工作量非常之大,为了计算的方便,本书中在煤有机大分子的计算部分将煤中有机大分子进行简化,保留煤有机大分子的侧链基团,简化苯环骨架,从而大大简化了计算工作量,使得应用量子化学理论研究建立煤的自燃机理变为可能。

### 2.1 Schrödinger 方程及近似

量子化学计算的理论依据是 Schrödinger 方程<sup>[10~13]</sup>。要确定一个分子体系状态的电子结构,需要在非相对论近似下,求解定态 Schrödinger 方程。

$$\hat{H}\varphi = E\varphi \quad (2-1)$$

单电子体系,可以用“变数分离”方法精确求解 Schrödinger 方程,但对多电子的分子体系,由于第  $i$  个电子与其余电子间的排斥能取决于所有电子的坐标,使这种分离变为不可能。对第  $i$  个电子,可以假定一个单电子的分子轨道,并将它用现成的原子轨道线性展开(LCAO 近似)。这时,Schrödinger 方程由微分方程变成一个齐次线性的代数方程组。求解该方程组,即求各分子轨道能级及相应的分子轨道展开系数。具体过程是在给定的核坐标下,先猜测一组展开系数(极端情况均为0),代入方程组得到一组新的系数,再代入方程组求解,周而复始,直到前后两组系数相同,称为“自洽场迭代”。然后用一种叫做“梯度”的方法,不断调整分子核坐标(每调整一次做一次自洽场迭代),直到找到极小点(能量最低的分子构型)或鞍点(过渡态)。在此理论框架基础上做一些简化或者改进,即得到各种不同的理论方法。展开分子轨道的原子轨道种类及多少不同,则形成大小不同的基组。

Hamilton 算符包含电子动能、核动能、电子间排斥能、电子与核吸引能和核间排斥能,分子波函数取决于电子与核的坐标<sup>[14]</sup>,即

$$\left( -\sum_A \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_p \frac{1}{2} \nabla_p^2 + \sum_{p<q} \frac{1}{r_{pq}} - \sum_A \sum_p \frac{Z_A}{r_{pA}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right) \Psi = E_T \Psi \quad (2-2)$$

式中: $Z$ 、 $R$  分别为核电荷、核间距; $m$  为核质量; $r$  为电子间距;等式左端括号内第 1、2 项分别为核动能、电子动能项,第 3 项为电子相互排斥能,第 4 项为核与电子间吸引能,第 5 项为核与核排斥能。

方程已采用原子单位,后 3 项可合并为  $V(R, r)$ 。

Born 和 Oppenheimer 根据电子运动速率比核运动速率高 3 个数量级,可将方程中一些项忽略,使其分离为电子运动和核运动两个近似方程:

$$-\frac{1}{2} \sum_p \nabla_p^2 \varphi + V(R, r) \varphi = E(R) \varphi \quad (2-3)$$

$$-\sum_A \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 \phi + E(R) \phi = E_T \phi \quad (2-4)$$

式中: $\varphi$  为电子运动波函数; $\phi$  为核运动波函数; $E(R)$  既是核固定时体系的电子能量,又是核运动方程中的势能; $E_T$  为体系总能量。式(2-3)为固定核坐标时电子运动方程,式(2-4)是核运动方程。

体系波函数采用单电子轨道近似, $n$  个电子体系的总波函数  $\Psi$ ,可表达为  $n$  个单电子波函数的乘积

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_n(n) \quad (2-5)$$

体系采用中心势场,每个电子在核和  $(n-1)$  个电子组成的平均势场中运动。分子

轨道从头计算是在非相对论近似、B-O 近似和单电子近似的基础上进行的。

## 2.2 分子轨道理论

量子化学计算中只有  $H_2$  用椭圆坐标获得了 Schrödinger 方程的精确解,一般分子要获得体系状态的波函数与能量,都要做近似求解。最成功的近似解是 Hartree-Fock 自洽场方法(HF)。20 世纪 50 年代,在 HF 方程处理原子结构的基础上,Rothann 提出将分子轨道按某个基组集合展开,用有限展开项按一定精度逼近分子轨道。这样,对分子轨道的变分就转化为对展开系数的变分。HF 方程就从一组非线性的积分-微分方程转化为一组数目有限的代数方程,只需要迭代求解组合系数<sup>[15,16]</sup>。Hartree-Fock-Rothann 表示为

$$FC = \epsilon SC \quad (2-6)$$

式中:S 为轨道重叠矩阵;C 为轨道组合数; $\epsilon$  为能量本征值。

Fock 算符为

$$\hat{F} = \sum \hat{h}_i + \sum_{i<j} \hat{g}_{ij} \quad (2-7)$$

Fock 矩阵元表示为

$$F_{ij} = H_{ij} + 2J_{ij} - K_{ij} \quad (2-8)$$

对于闭壳层体系,可用单个 Slater 行列式表示多电子波函数

$$\varphi_0 = | \varphi_1 \alpha \varphi_1 \beta \varphi_2 \alpha \varphi_2 \beta \cdots \varphi_n \alpha \varphi_n \beta | \quad (2-9)$$

该函数为自旋算符  $\hat{S}^2$  和  $\hat{S}_z$  的本征函数,能量表达式为

$$E = 2i \sum H_{ii} + \sum_{ij}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2-10)$$

开壳层体系,可用一个或多个 Slater 行列式来表示体系波函数,所对应方程为非限制 HF 方程。UHF 方程特点为  $\alpha$ 、 $\beta$  电子分开处理。

$$F^{(\alpha)} C^{(\alpha)} = \epsilon^{(\alpha)} SC^{(\alpha)} \quad (2-11)$$

$$F^{(\beta)} C^{(\beta)} = \epsilon^{(\beta)} SC^{(\beta)} \quad (2-12)$$

得到两组能级顺序排列的分子轨道波函数。UHF 函数不是自旋算符  $\hat{S}^2$  的本征函数,会产生自旋污染。

应用分子轨道理论能够计算煤与氧分子发生化学反应时容易与氧发生化学反应的活性部位与活性点。

## 2.3 电子相关与多体微扰理论

在 Hartree-Fock 方法中,假设一个电子在原子核与其他电子形成的势场中独



立运动,这样只考虑了电子间平均的相互作用,但没考虑电子间的瞬时相关。由于 Pauli 不相容原理的限制,自旋平行的两个电子不可能在空间同一地点出现,因此电子并不是独立运动的,而是相互之间有一定的制约作用,称之为动态相关效应。从两个电子同时出现的概率来考虑电子相关。由于煤有机大分子中的原子之间的关系非常复杂,电子之间必然存在扰动。

### 2.3.1 电子相关能

可以从两个电子同时出现的概率的角度来考虑电子相关作用。设  $p_1(r_1)$  是任一个电子在小  $dr_1$  出现的概率, $p_2(r_1, r_2)$  是任何两个电子分别同时在  $r_1$  和  $r_2$  出现的概率。 $[p_2(r_1, r_2)]/[p_1(r_1)]$  是已知一个电子在  $r_2$  时,在  $r_1$  发现另一电子的概率。电子之间有 Coulomb 排斥力作用,所以  $[p_2(r_1, r_2)]/[p_1(r_1)] < p_1(r_2)$ , 函数  $F_{r_2}(r_1) = [p_2(r_1, r_2)]/[p_1(r_1)] - p_1(r_2)$  为负值, $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  越小,  $F_{r_2}(r_1)$  值越负,表明环绕在  $r_2$  周围的相关孔存在。

单给态自洽场没有考虑电子相关,求得体系总能量比实际值高一点。相关能在体系总能量中所占为 0.5%。从总能量的相对误差来说,Hartree-Fock 方法是一个相当好的近似。但是化学和物理过程涉及的是能量差值,相关能的数值与一般化学反应的生成热、活化能等属于同一数量级,有时甚至大 1 个数量级。特别是电子激发、反应路径、分子离解等化学中非常重要的过程,有时连定性的结论也不正确,因此有必要研究电子相关能校正的计算方法。多体微扰理论和组态相互作用理论是两种重要的方法。

### 2.3.2 组态相互作用理论

量子化学研究范围从平衡态附近的稳定分子拓宽研究自由基、过渡态、离子激发态时,用 Hartree-Fock 近似描述分子体系电子结构有很多缺点。HF 能量算符包含了电子间的平均势能,忽略了电子运动间的部分相关。组态相互作用(CI)是最早提出的计算电子相关能的方法之一<sup>[17~22]</sup>。从一组 Fock 空间完备的单电子基函数出发,可造出一个完备的行列式函数集合  $\{\varphi_k(x)\}$ , 其任意单变量函数展开式为

$$\Psi(x_1) = \sum_k C_k \varphi_k(x_1) \quad (2-13)$$

对于两个变量的函数  $\Psi(x_1, x_2)$ , 可以先把  $x_2$  当作参数,先对  $x_1$  展开,展开系数  $C_k$  是  $x_2$  的函数,然后再对  $x_2$  展开。

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_{k_1} C_{k_1}(x_2) \varphi_{k_1}(x_1) = \sum_{k_1, k_2} C_{k_1, k_2} \varphi_{k_1}(x_1) \varphi_{k_2}(x_2) \quad (2-14)$$

$n$  个变量的  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$  可展开为