

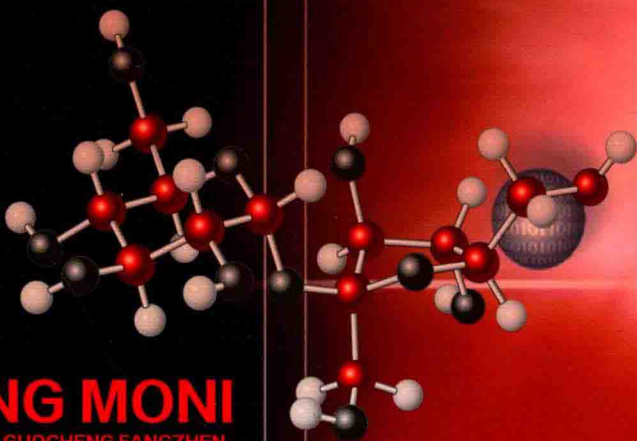
化工模拟

——从分子计算到过程仿真

刘 振 刘军娜 赵 爽 编著



HUAGONG MONI
CONGFENZI JISUAN DAO GUOCHENG FANGZHEN

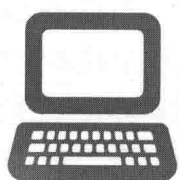


化学工业出版社

化工模拟

——从分子计算到过程仿真

刘 振 刘军娜 赵 爽 编著



HUAGONG MOH
CONGFENZI JISUAN DAO GUOCHENG FANGZHEN



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书主要介绍分子模拟和过程仿真的基本原理,并通过典型实例讲解 Gaussian 和 Aspen Plus 软件在化工研究与设计中的应用。全书共分 6 章,第 1 章介绍计算机在化学化工中的应用及计算机仿真的基本概念;第 2 章介绍分子模拟原理;第 3 章通过实例介绍 Gaussian 软件的应用,包括单点能计算、分子构型优化、分子轨道分析、电荷分析、热力学参数计算等;第 4 章介绍过程仿真原理;第 5 章介绍 Aspen Plus 软件的应用,包括单元操作模拟、复杂精馏过程计算、流程模拟等;第 6 章对其他模拟软件在化学化工中的应用做简单介绍。

本书可供从事化工产品开发和工艺设计的工程技术人员使用,也可作为高校化工及相关专业高年级本科生和研究生教材。

图书在版编目(CIP)数据

化工模拟:从分子计算到过程仿真/刘振,刘军娜,
赵爽编著. —北京:化学工业出版社,2017.7

ISBN 978-7-122-29547-7

I. ①化… II. ①刘… ②刘… ③赵… III. ①化
工过程-过程模拟-应用软件 IV. ①TQ02-39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 087978 号

责任编辑:徐雅妮 刘志茹

装帧设计:王晓宇

责任校对:王素芹

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 11¼ 字数 222 千字 2017 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:38.00 元

版权所有 违者必究

随着科技进步和计算机技术的发展,分子计算模拟和化工过程仿真的应用越来越广泛。分子模拟是利用计算机以原子水平的模型来模拟分子结构与行为,进而模拟分子体系的各种物理、化学性质的方法。它是在实验基础上,通过基本原理,构筑起一套模型和算法,从而计算出合理的分子结构与分子行为。分子模拟不仅可以模拟分子的静态结构,也可以模拟分子体系的动态行为,是化工产品及其过程设计的基础。化工仿真以软件为平台,以真实的工厂单元及工段为背景,用实时运行的动态数学模型来模拟真实的带有控制点的设备和工艺流程,以完成实际操作和事故处理的全过程,将过程工业中典型的包括控制系统的一系列单元操作和流程工段重现,为工艺设计、过程优化提供支持。

本书介绍了分子计算与过程仿真的基本原理,通过大量实例详细介绍了化工仿真与分子模拟软件的使用和分析,力图将理论、方法和实例相结合,分子模拟和过程仿真相结合,反映化工理论研究与生产设计的新思路。

本书共6章,刘振编写第1章、第4~5章,并统稿;刘军娜编写第2、3章;赵爽编写第6章及第3章部分内容。本书在编写过程中得到河南科技大学化工与制药学院领导、老师和学生的大力帮助和支持,在此表示诚挚的感谢。

由于编著者水平所限,难免存在不足之处,恳请读者批评指正。

编 者

2017年春于洛阳

第1章 计算机仿真与化工

1.1 仿真的基本概念	1
1.2 计算机仿真的作用	2
1.3 化工模拟仿真	2
1.3.1 数学模型化的步骤	2
1.3.2 数学模型的分类	4
1.3.3 化工模拟的层次	5

第2章 分子模拟原理

2.1 量子化学简介	7
2.1.1 量子化学的发展	7
2.1.2 量子化学的研究、应用和前景	8
2.2 分子轨道理论	9
2.2.1 自洽场分子轨道理论	9
2.2.2 组态相互作用	13
2.2.3 半经验方法	14
2.2.4 从头算法	15
2.2.5 密度泛函理论	15
2.2.6 其他理论	17

第3章 Gaussian 分子计算

3.1 Gaussian 软件的运行环境	18
3.2 Gaussian 程序的界面	19
3.3 Gaussian 软件的输入和输出	20
3.3.1 输入文件	21
3.3.2 输出文件	28
3.3.3 关键词	29
3.4 Gaussian 软件的计算	30
3.4.1 化学模型的建立	30

3.4.2	基组的影响	31
3.4.3	单点能的计算	35
3.4.4	几何优化	38
3.4.5	核磁计算	40
3.4.6	频率分析	41
3.4.7	电荷与电子布居分析	46
3.5	综合实例	48
3.5.1	不同基组对六羰基铬计算结果的比较	48
3.5.2	杂环类化合物结构与性质的计算	50
3.5.3	高能硝基咪唑类化合物结构与性质的计算	56
3.5.4	离子液体与 SO_2 相互作用的计算	58
3.5.5	乙醇与水相互作用的计算	64



第4章 过程仿真基础



4.1	稳态模拟	70
4.1.1	模拟的基本环节	70
4.1.2	变量选择和自由度分析	71
4.1.3	设计变量的选择	72
4.2	动态模拟	73



第5章 Aspen Plus 过程仿真



5.1	流体流动	76
5.1.1	阀	76
5.1.2	管路	80
5.1.3	管路系统	83
5.2	流体输送机械	86
5.2.1	泵	86
5.2.2	压缩机	91
5.3	机械分离	94
5.4	换热器	100
5.5	蒸馏	109
5.5.1	相平衡	109
5.5.2	平衡蒸馏 (闪蒸)	111
5.5.3	精馏简捷计算	114
5.5.4	精馏严格计算	117

5.5.5 间歇精馏	125
5.6 吸收	133
5.7 萃取	138
5.7.1 单级萃取	138
5.7.2 多级萃取	141
5.8 干燥	144
5.9 反应器	149
5.9.1 釜式反应器	150
5.9.2 管式反应器	153
5.9.3 间歇反应	156
5.10 工艺流程模拟	160



第 6 章 其他化工模拟软件简介



6.1 ChemCAD	169
6.2 PRO/II	170
6.3 ECSS	170
6.4 Hyperchem	171



参考文献





计算机仿真与化工

Chapter 01

1.1 仿真的基本概念

随着信息技术和计算机技术的发展，“仿真”的概念不断得以发展和完善。仿真界专家和学者也曾对仿真下过不少定义，其中内勒(T. H. Naylor)对仿真作了如下定义：“仿真是在计算机上进行试验的数字化技术，它包括数字与逻辑模型的某些模式，这些模型描述某一事件或经济系统(或者他们的某些部分)在若干周期内的特征。”还有其他一些定义只对仿真作了一些概括的描述，如：仿真就是模拟真实系统；仿真就是利用模型进行试验，等等。由于对复杂系统的处理和模型求解离不开高性能的信息处理装置，而现代化的计算机又责无旁贷地充当了这一角色，所以计算机仿真(尤其是数字仿真)实质上应该包括三个基本要素，即系统、系统模型和计算机。联系这三个要素的基本活动则是：系统模型建立、仿真模型建立和仿真实验。

计算机仿真技术作为分析和研究系统运动行为、揭示系统动态过程和运动规律的一种重要手段和方法，随着 20 世纪 40 年代第一台计算机的诞生而迅速发展。尤其是近些年来，随着系统科学研究的深入，控制理论、计算技术、信息处理技术的发展，计算机软件、硬件技术的突破，以及各个领域对仿真技术的迫切需求，使得计算机仿真技术有了许多突破性的进展，在理论研究、工程应用、仿真工程和工具开发环境等许多方面都取得了令人瞩目的成就，形成了一门独立发展的综合性学科。

计算机仿真是对真实事物的模拟，是建立在计算机仿真理论、控制理论、相似理论、信息处理技术和计算技术等理论基础之上的，以计算机和其他专用物理效应设备为工具，利用系统模型对真实或假想的系统进行动态研究的一门多学科的综合技术。

1.2 计算机仿真的作用

由于仿真是对真实事物的模拟,用模型来模仿实际系统的表现,使得仿真技术在应用上具有安全性和经济性的特殊功效。因此,仿真技术在许多领域获得了十分广泛的应用。

首先,由于仿真技术在应用上的安全性,航空、航天、航海、核电站等,一直是仿真技术应用的主要领域。其次,仿真技术在应用上的经济性,也是被广泛使用的重要因素。世界各国,几乎所有大型的发展项目都应用了仿真技术,如阿波罗登月计划、战略防御系统、计算机集成制造、并行工程等,因为投资巨大,又有相当风险,而仿真技术的应用可以用较小的投资换取风险的大幅度降低。仿真技术在机电、冶金等工业部门以及社会经济、交通运输、生产系统等方面也有着广泛的应用,已成为分析、研究和设计各种系统的重要手段。

仿真技术在复杂工程系统的分析和设计中已成为不可或缺的工具。系统的复杂性,主要体现在复杂的环境、复杂的对象和复杂的任务三个方面。然而,无论系统多么复杂,只要能正确地建立起系统模型,就可以利用仿真技术对系统进行充分的研究。仿真模型一旦建立,就可以重复使用,而且改变灵活,更新方便。经过仿真逐步修正,从而深化对其内在规律和外部联系及相互作用的了解,以采用相应的控制策略,使系统处于科学化的控制与管理之中。

1.3 化工模拟仿真

化学工程研究的对象通常是非常复杂的,既有化学过程,又有物理过程,并且两者同时发生,相互影响;化工过程的物系也是复杂的,不仅种类繁多,而且存在有气态、液态、固态(近年来还出现超临界状态、等离子状态等),时常还是多种状态共存。流体的性质在过程中也可出现变化,如低黏度和高黏度、牛顿型和非牛顿型等;化工过程中物系流动时边界是复杂的,如化工设备(如塔板、搅拌桨、挡板等)的几何形状是多变的,内部填充物(如催化剂、填料等)的外形也是多变的,使流动边界难以确定和准确描述。

对化工过程进行简化,建立数学模型是过程模拟的一个关键步骤。化工过程简单概括为“三传一反”,即质量传递、热量传递、动量传递和化学反应,数学模型就是以质量平衡、热量平衡和动量平衡为基础并结合反应动力学而建立的模型方程式。

1.3.1 数学模型化的步骤

模型是事物的近似代表,或其模仿。数学模型是一种符号模型,它是用数学方程式近似地描述或代表原型,它可以在一定的详细程度上精炼地表示原型的特征。

建立数学模型的目的是要找到尽可能简单的数学描述方法，使之能足够精确地描述所研究的过程特征。数学模型不可能也不必要完全描述实际过程，只应反映人们感兴趣的主要特性，在精度足够的前提下，所用的数学方程应越简单越好。

数学模型建立的一般步骤如下(见图 1.1)。

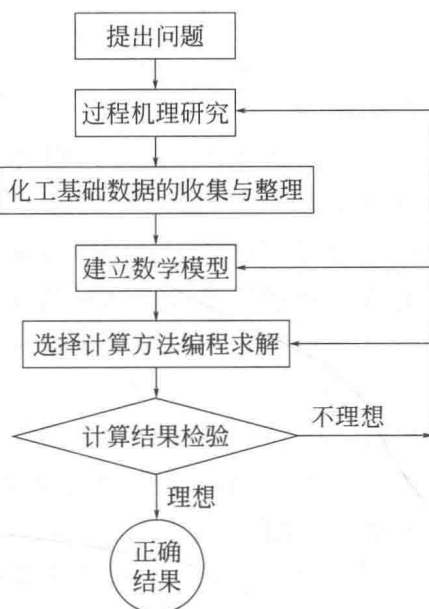


图 1.1 建立数学模型的步骤

① 提出问题 这是第一步也是具有确定意义的一步。如何把问题明朗化，是否抓住过程的主要特征，将根本影响最终的效果。

② 过程机理研究 从现有的知识寻找对象过程的已知规律，以奠定该过程的理论基础。对于新的过程无现成理论可循，或者对该过程有好几种理论，那就要做一些分析研究对过程进行假设或者选择。

③ 化工基础数据的收集与整理 这里包括物性数据、单元操作的化工数据及成本核算数据。如果现成的数据库中有(目前大型商业软件都具备完善的数据库系统)，则比较省事；否则，还需要通过实验、调研等手段获得，并将其编成程序供计算使用。

④ 建立数学模型 这是比较困难的一步，也是最核心的一步。分析人员要善于将次要影响因素忽略，适当地将那些在过程中变化不大的变量当作常数，用平均值代替，以减少变数和方程式的数目。目前，并不是建立的任何模型都是可以求解的(这有数学方法的制约，也有计算机性能的制约)，应将模型尽量简化，利于求解和节约计算时间。

⑤ 选择计算方法编程求解 这部分对数学能力的要求很高，最好和计算人员合作解决。如果自己作，最好从已有的数学方法程序中挑选，如果实在没有合适的现成程序可用，则必须自己从头开始编，这就很复杂了。

⑥ 计算结果检验 计算完成后将结果与已有知识做核对，来验证数学模型建立

的是否正确。由于化工过程的复杂性及数学方法的限制,通常开发的数学模型的计算结果只能反映过程的少数特征,这种简化是否已经足够确切地反映了过程的有关特性,就要依靠系统分析人员进行判断。如果结果不理想,需找出其毛病及修正方法,反复循环各个环节直至达到满意的结果。

1.3.2 数学模型的分类

(1) 按数学描述的本质分类

数学模型可以分为机理模型、经验模型及混合模型。

机理模型:通过分析过程的物理-化学本质和机理,利用化学工程学的基本理论,如质量守恒定律、能量守恒定律、动量守恒定律及化学动力学等基本规律来建立一套描述过程特征的数学方程式及边界条件。这种数学方程组往往比较复杂,但应具有明确的物理意义。利用此类模型,不仅需要各个相关学科理论的发展,还需要计算机性能的提高。

经验模型:直接以小型试验、中间试验或生产装置的实测数据为根据,只着眼于输入-输出关系,而不管过程的本质,所以又称黑箱模型。这是对于过程机理不清楚时使用的方法,是以统计归纳为基础。

混合模型:在一定的理论分析的基础上,再辅以必要的实验观测,所确定的数学模型,是半理论半经验性质的。大多数化工过程的数学模型属于这种类型。

(2) 按与时间的关系分类

数学模型可以分为稳态模型与动态模型。

稳态模型:过程对象主要研究的参数不随时间变化而变化,如物料及能量平衡模型。大化工的连续化生产都可以用此模型来描述。这种模型从数学上为代数方程组,是目前应用最广的模型。

动态模型:考虑过程对象的参数随时间变化的关系,反映过程在外部干扰的作用下,引起的不稳定过程。如连续生成的开、停车过程,或间歇操作过程等。在该种模型中时间是一个主要自变量,在数学表现上往往是常微分方程组的形式。

(3) 按过程属性分类

数学模型可分为确定模型、模糊模型和随机模型。

确定模型:每个变量对任意一组给定的条件取一个确定的值或一系列确定值时,这种模型称为确定模型。

模糊模型:指输入、输出、状态变量具有模糊性关系的数学模型。其根本特征在于模糊集,以往集合论中元素要么属于某一集合,要么就不属于,即其从属函数或取1或取0;而模糊集合中元素的从属函数可在0~1中连续取任意值。

随机模型:用来描述一些不确定性的随机过程,这些过程服从统计概率规律。

(4) 按过程对象的数学描述方法分类

数学模型可以分为集中参数模型和分布参数模型。

集中参数模型：过程参数随空间位置不同的变化被忽略的情况下，过程系统的各种参数都被看作在整个系统中是均一的，数学上表现为代数方程组或常微分方程组(动态情况下)。

分布参数模型：过程参数在整个系统空间从一个点到另一个点上性能发生变化，即这些过程参数与空间相关，是空间位置的函数。数学上表现为偏微分方程形式。

1.3.3 化工模拟的层次

化工过程系统的模拟从空间上分为许多层次，如行业模拟—公司模拟—工厂模拟—流程模拟—单元设备模拟—设备内部局部模拟—分子模拟。对于产品的设计需要分子模拟。而对于产品的工业放大主要就是流程模拟和单元设备模拟。

分子模拟采用了量子化学、分子力学、分子动力学、统计力学、经典热力学等一系列领域的知识，不仅能够模拟分子的静态结构，也能够模拟分子的动态行为，甚至还能模拟现代实验手段尚难以考查的现象和过程，从而研究化学反应途径、过渡态、反应机理等关键问题。

化工流程模拟或过程仿真就是常说的工艺过程模拟，它基本以“化工原理”学过的知识为基础。它是根据化工过程的数据，诸如物料的压力、温度、流量、组成和有关的工艺操作条件、工艺规定、产品规定、产品规格以及一定的设备参数，将一个由许多个单元过程组成的化工流程用数学模型来描述，目前可通过商用软件来实现。用计算机模拟实际的生产过程，并在计算机上通过改变各种有效条件得到所需的结果(其中包括原材料的消耗、公用工程消耗和产品、副产品的产量和质量等重要数据)，给化工流程模拟人员极大的自由度，可通过计算机进行不同方案和工艺条件的探讨、分析。流程模拟得迅速与准确不仅可节约时间，也可节省大量资金和操作费用，提高产品的质量和产量，降低消耗。目前的流程模拟系统也已具备了可对经济效益、过程优化、环境评价进行全面的分析和精确评估的能力。可对化工过程的规划、研究和开发及技术可靠性作出指导。

在流程模拟中，绝大部分单元设备仍被处理为“黑箱”模型。对流动、传质、热、反应比较敏感的单元过程的设计、放大，需要了解有关质量、动量、能量流更多微观和深入的信息。单元设备模拟是以“传递过程原理”的知识为基础。在单元设备模拟中，用纳维-斯托克斯(Navier-Stokes, N-S)方程这个高度复杂的非线性偏微分方程组来描述质量、动量、能量之间的关系。为求解该方程组，采用离散原理，将单元设备划分为许多微元，并在微元上用代数方程近似偏微分方程，然后联立求解所用微元代数方程以及边界方程，得到各个微元上的参数，如速度、温度、压力、浓度等。当划分的微元无限小时，计算结果也就无限逼近实际问题的解。单元设备模拟技术通过离散方法求解这一耦合体系，以获得空间和时间的速度分布、温度分布、压力分布、浓度分布、相分数分布等。在实际工业应用中，流程模拟和单元设备模拟是互补的。通过流程模拟得到的工艺参数可以作为单元设备模拟的输入参数

或边界条件。通过单元设备模拟检验单元过程的状态，反过来可以用于修正流程模拟的参数。

随着现代科学技术的进步，化学工程的研究范围逐渐向时空多尺度扩展。化学工程师也日益意识到要满足现代化学工程的发展需要，必须以产品工程的理念从分子的微观结构出发，自上而下的设计，在多尺度的范畴上探讨分子结构与宏观材料和产品性能之间的关系，才能自如地开发、制备和改进材料、设备和流程。

2.1 量子化学简介

量子化学是理论化学的一个分支学科，是应用量子力学的基本原理和方法研究化学问题的一门基础科学。它以量子力学为理论基础，以计算机为主要计算工具来研究物质的微观结构与宏观性能的关系，用于解释物质和化学反应所具有的特性的内在本质及其规律性。量子化学的研究范围包括：稳定和不稳定分子的结构、性能及其结构与性能之间的关系；分子与分子之间的相互作用；分子与分子之间的相互碰撞和反应等问题。

2.1.1 量子化学的发展

1927 年，W. Heitler(海特勒)和 W. London(伦敦)开创性地把量子力学基本原理用于处理氢分子的结构问题，定量地阐释了两个中性原子形成化学键的原因，说明了两个氢原子能够结合成一个稳定的氢分子的原因，并且利用相当近似的计算方法，算出其结合能，成功地开始了量子力学与化学的结合。人们认识到可以用量子力学原理讨论分子结构问题，这标志着一门新兴的化学分支学科——量子化学的诞生。量子化学的创立，既是现代物理学实验方法和理论(量子力学原理)不断渗入化学领域的结果，也是经典化学向现代化学发展的历史必然。

量子化学的发展历史可分为两个阶段。

(1) 第一阶段——1927 年到 20 世纪 50 年代末

这个阶段是量子化学的创建时期。其主要标志是三种化学键理论(价键理论、分子轨道理论和配位理论)的建立和发展及分子间相互作用的量子化学研究。价键理论是由鲍林(Pauling)在海特勒(Heitler)和伦敦(London)的氢分子结构工作的基础上发展而成的，其图像与经典原子价理论接近，为化学家所普遍接受。分子轨道

理论是在 1928 年由马利肯 (Mulliken) 等首先提出的, 休克尔 (Hückel) 于 1931 年提出了简单分子轨道理论, 这对早期处理共轭分子体系起着重要作用。分子轨道理论计算较简便, 又得到光电子能谱实验的支持, 这使它在化学键理论中占主导地位。配位场理论由贝特 (Bethe) 等在 1929 年提出, 最先用于讨论过渡金属离子在晶体场中的能级分裂, 后来又与分子轨道理论结合, 发展成为现代的配位场理论。

三种化学键理论虽然建立较早, 但至今仍在不断发展、丰富和提高, 它与结构化学和合成化学的发展紧密相连、互相促进。合成化学的研究提供了新型化合物的类型, 丰富了化学键理论的内容; 同时, 化学键理论也指导和预言一些可能的新化合物的合成; 结构化学的测定则是理论和实验联系的桥梁。

(2) 第二阶段——20 世纪 60 年代以后

电子计算机的迅速发展推动了量子化学的蓬勃发展。这一阶段的主要标志是量子化学计算方法的研究, 在此期间半经验计算的全略微分重叠和间略微分重叠及严格计算的从头算等方法的出现, 扩大了量子化学的应用范围, 提高了计算精度。计算量子化学的发展, 使定量的计算扩大到原子数较多的分子, 加速了量子化学向其他学科的渗透。

1928~1930 年, 许莱拉斯计算氢原子, 1933 年詹姆斯和库利奇计算氢分子, 得到了接近实验值的结果。70 年代又对它们进行了更精确的计算, 得到了与实验值几乎相同的结果。计算量子化学的发展, 使定量的计算扩大到原子数较多的分子, 并加速了量子化学向其他学科的渗透。

(3) 第三阶段——20 世纪末以来

20 世纪末, 量子化学于第三阶段的开端。当量子化学理论上已几乎可以达到实验的精度时, 计算和实验成为科研中不可偏废、互为补充的重要手段。量子化学已发展成为一门独立的, 同时也与化学各分支学科, 以及物理、生物、计算数学等互相渗透的学科, 是诸多科研工作者获取重要信息的必要手段。

2.1.2 量子化学的研究、应用和前景

量子化学是用量子力学的原理, 通过求解“波动方程”, 得到原子及分子中电子运动、核运动以及它们的相互作用的微观图像, 用以阐明各种谱图(光谱、波谱及电子能谱即 ESCA 等), 总结基元反应的规律, 预测分子的稳定性和反应活性的一门学科。

量子化学可分为基础研究和应用研究两大类, 基础研究主要是寻求量子化学中的自身规律, 建立量子化学的多体方法和计算方法等, 多体方法包括化学键理论、密度矩阵理论和传播子理论, 以及多级微扰理论、群论和图论在量子化学中的应用等。应用研究是利用量子化学方法处理化学问题, 用量子化学的结果解释化学及化工现象。

量子化学的研究结果在其他化学分支学科的直接应用, 导致了量子化学对这些

学科的渗透,并建立了一些边缘学科,主要有量子有机化学、量子无机化学、量子生物和药物化学、表面吸附和催化中的量子理论、分子间相互作用的量子化学理论和分子反应动力学的量子理论等。

其他化学许多分支学科也已使用量子化学的概念、方法和结论。例如分子轨道的概念已得到普遍应用。绝对反应速率理论和分子轨道对称守恒原理,都是量子化学应用到化学反应动力学所取得的成就。

2.2 分子轨道理论

分子轨道理论(molecular orbital theory, MO 理论)是处理双原子分子及多原子分子结构的一种有效的近似方法,是化学键理论的重要内容。它着重于用原子轨道的重组杂化成键来理解化学。分子轨道理论是 1932 年,美国化学家 Mulliken R. S. 和德国化学家 Hund F. 提出的一种新的共价键理论,该理论注意分子的整体性,能较好地说明多原子分子的结构。

2.2.1 自洽场分子轨道理论

(1) 分子体系的 Schrödinger (薛定谔) 方程

用量子力学方法研究一个分子的稳定结构,就要求解分子体系的定态薛定谔方程

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

式中, $\hat{H}$ 是分子体系的哈密顿算符。若 $\hat{H}$ 是已知的,通过求解上述方程可得到分子的一系列能量本征值 E_n 和相应的本征函数 Ψ_n ($n=0,1,2,\dots$),利用这些能量本征值和本征函数,就可以获得分子结构的其他信息。若分子中有 A 个原子核和 N 个电子,则

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{p=1}^A \frac{\hbar^2}{2M_p} \nabla_p^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{p=1}^A \frac{Z_p e^2}{r_{ip}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{p \neq q=1}^A \frac{Z_p Z_q e^2}{r_{pq}} \quad (2.2)$$

式中,等号右边第一项是电子的动能算符,第二项是原子核的动能算符,第三项是电子与原子核的吸引能,第四项是电子的相互排斥能,第五项是原子核的相互排斥能。

为简化问题,通常以原子单位制表示的哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^A \frac{1}{u_p} \nabla_p^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{p=1}^A \frac{Z_p}{r_{ip}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{p \neq q=1}^A \frac{Z_p Z_q}{r_{pq}} \quad (2.3)$$

式中, $u_p = M_p/m$ 。为了消去动能算符中的 $1/2$, 通常又采用里德堡单位, 在这种单位中, 除了能量单位是原子单位的 $1/2$ 外, 其他单位均与原子单位制的相同。所以, 里德堡单位中的哈密顿算符为

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{p=1}^A \frac{1}{u_p} \nabla_p^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{p=1}^A \frac{2Z_p}{r_{ip}} + \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{p \neq q=1}^A \frac{Z_p Z_q}{r_{pq}} \quad (2.4)$$

(2) Born-Oppenheimer (波恩-奥本海默) 近似

由式(2.4)的哈密顿算符所决定的分子波函数 Ψ , 同时反映各个不同的原子核和电子的运动状态。但是, 以上方程一般是很难求解的, 为使方程易于求解, 经常采取的一个近似, 就是波恩-奥本海默近似。这个近似的主要点, 就是假定原子核不动, 这样在式(2.4)中的原子核动能算符就可以略去, 而且出现在各粒子相互作用的势能中的原子核坐标就可视为常数, 特别是核与核之间的排斥能应看作是常数, 以 I 表示

$$I = \sum_{p \neq q=1}^A \frac{Z_p Z_q}{r_{pq}} \quad (2.5)$$

其余的部分用 $\hat{H}'$ 表示, 即

$$\hat{H}' = - \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{p=1}^A \frac{2Z_p}{r_{ip}} + \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

因此

$$\hat{H} = \hat{H}' + I \quad (2.7)$$

代入式(2.1)得

$$(\hat{H}' + I)\Psi = E\Psi \quad (2.8)$$

$$\text{即} \quad \hat{H}'\Psi = E'\Psi \quad (2.9)$$

$$\text{其中} \quad E' = E - I \quad (2.10)$$

可见, 在波恩-奥本海默近似下, 方程(2.1)的求解问题就归结为求解式(2.9), 而式(2.9)的哈密顿算符 $\hat{H}'$ 以及波函数 Ψ 都仅仅是电子坐标 r_i 的函数, 这样, 研究一个分子内部运动的问题, 就变为讨论 N 个电子在固定核场中运动的问题。而电子又都是电荷、质量、自旋等特征完全相同的粒子, 因此, 分子结构问题的研究就转化为 N 个全同粒子体系的问题的研究。

(3) Hartree-Fock (哈特利-福克) 方程 (H-F 方程)

式(2.9)仍然是很难严格求解的, 为此, 还要引入单粒子模型近似(又称轨道近似), 该近似模型假定, 每个电子都在一个平均场中独立运动, 平均场是稳定不变的, 每个电子在平均场中的势能只是单电子坐标的函数。这样, 求解 N 个粒子体系