



普通高等教育“十五”国家级规划教材



北京市高等教育精品教材立项项目

计算化学

北京化工大学理学院

张常群 鄢红 郭广生 吕志 编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

普通高等教育“十五”国家级规划教材

北京市高等教育精品教材立项项目

计算化学

北京化工大学理学院

张常群 鄢红 郭广生 吕志 编

高等教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

计算化学/张常群等编. —北京:高等教育出版社,
2006.5

ISBN 7-04-019363-9

I. 计... II. 张... III. 计算化学-高等学校-
教材 IV. O6-04

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 032151 号

策划编辑 翟 怡 责任编辑 崔梅萍 封面设计 于文燕 责任绘图 尹文军
版式设计 张 岚 责任校对 康晓燕 责任印制 尤 静

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100011
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京市南方印刷厂

开 本 787×960 1/16
印 张 36.25
字 数 670 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2006 年 5 月第 1 版
印 次 2006 年 5 月第 1 次印刷
定 价 41.40 元(含光盘)

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 19363-00

内 容 提 要

本书是“世行贷款 21 世纪初高等教育教学改革项目——系列化的教学手段研究与建设”子项目的研究成果,是普通高等教育“十五”国家级规划教材,北京市高等教育精品教材,高等教育出版社“高等教育百门精品课程教材(选题立项)”之一。

“计算化学”是化学、计算方法、统计学和程序设计等多学科知识融合的一门综合性新课程。它运用数学、统计学与计算机程序设计的方法,进行化学、化工的理论计算、试验设计、数据与信息处理、分类、分析和预测。

全书将化学问题与数学建模、数值计算方法的选择和程序设计融为一体,内容分为上、下篇。上篇以化学化工中常用的数值计算方法及计算机在化学中的应用为主线,内容包括:代数方程及代数方程组的求解、实验数据的处理及模型参数的确定、数值积分与常微分方程的数值解法、本征值和本征向量、化学化工中的常用软件及网络资源简介、化学化工中的最优化方法及化学化工过程计算机模拟简介。下篇以化学的二级学科分类为主线,分别介绍了计算机在化学二级学科中的应用实例。

本书由文字版和光盘版组成。适用于化学类、化学工程与工艺、制药工程、高分子材料、冶金工程、无机非金属材料、环境工程等专业本科生作为教材使用。也可作为对计算化学有兴趣的化学、化工等专业技术人员和青年教师的参考书。

前 言

随着现代科技的飞速发展,计算机已经普遍应用于化学学科的各个研究领域,如采集数据、数学运算、控制实验、储存和提取信息以及检索等等。计算机与基础教育相结合已成为当今世界新技术和教育改革的特征和趋势。一个成熟的化学工作者,以及与学科发展相适应的大学教育,不仅要与这一发展趋势相适应,更应当走在学科发展的前沿,才能培养出更加优秀的专业人才。“计算化学”正是在这样的学科大发展的背景下应运而生的。

“计算化学”是化学、计算方法、统计学和程序设计等多学科知识融合的一门综合性新课程。它运用数学、统计学与计算机程序设计的方法,进行化学、化工的理论计算、试验设计、数据与信息处理、分类、分析和预测。

作为一门新兴的、多学科(化学学科、数学学科、计算机科学、化工类相关学科)交叉的边缘学科,“计算化学”已在我校进行了五届教学实践。对其教学体系的研究不仅是“北京化工大学新世纪教改重点项目”,也是“世行贷款 21 世纪初高等教育教学改革项目——系列化的教学手段研究与建设”的子项目之一。《计算化学》教材的编写相继被批准为“北京市高等教育精品教材建设立项”、“普通高等教育‘十五’国家级规划教材立项”及高等教育出版社“高等教育百门精品课程教材建设(选题立项)”项目。

编者从 20 世纪 80 年代中期开始从事“计算化学”相关的研究工作,本书以长期的工作积累为基础,针对学科的特点,结合本校《计算化学》教材内容编写而成,分为上、下篇。

上篇以化学化工中常用的数值计算方法及计算机在化学中的应用为主线,内容包括:

第一章介绍二分法、牛顿-拉弗森迭代法求解一元 N 次($N > 2$)非线性方程,高斯消去法、高斯-赛德尔迭代法解线性方程组及其在化学中的应用;第二章介绍了线性插值、拉格朗日插值多项式、一元、多元线性回归、多项式拟合及数值微分在化学实验数据的拟合及模型参数确定中的应用;第三章介绍了数值积分的梯形法、辛普森法、离散点数据的求积法和求解常微分方程与一阶常微分方程组的欧拉法、龙格-库塔法及其在化学中的应用;第四章介绍了行列式求值法、雅可比方法求矩阵的本征值和本征向量,并简要介绍了其在量子化学中的应用;第五章简要介绍了化学化工中常用的软件(化学结构式与分子图形编辑软件、数据处理软件、文献管理软件、图谱解析软件、量子化学计算软件、分子模拟

计算机软件、计算机辅助教学软件等)及网络资源(网上的图书、期刊、研究报告、专利、技术标准、数据库等);第六章简要介绍了化学化工中的最优化方法,包括单纯形法、化工调优操作及其应用;第七章简要介绍了化学、化工过程计算机模拟,包括蒙特卡罗方法、分子动力学模拟方法、化工过程模拟及其在化学中的应用实例。

下篇以化学的二级学科分类为主线,分别介绍了计算机在化学二级学科中的应用实例,涉及无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、结构化学五个部分。

上、下篇可根据使用者的具体需求结合使用或独立使用。

本书在编排上力求将化学问题与数学建模、数值计算方法的选择和程序设计融为一体,使书中的内容与学科前沿知识紧密结合,充分体现基础性和前沿性。旨在使读者通过本书的学习,掌握化学中常用的数值计算方法,了解计算机在化学化工中的应用,并能解决化学化工中的实际计算问题,从而提高学习能力、实践能力和创新能力。

本书由文字版和光盘版组成,立足实践,突出应用。上篇的大部分子程序都配有相应的程序框图,并附有丰富的计算实例,每章都附有习题;下篇的每一节都配有源程序,可供读者上机实践参考、使用。光盘内容中包括了 MCAI 课件、电子教案及书中的源程序,可供读者与文字版教材配套使用。

本书从构思到出版,得到了教育部和高等教育出版社的支持与北京市教委的精品教材立项资助和国家工科化学课程教学指导委员会(1996—2000 年)的关心和指导,得到了华东理工大学的胡英院士、叶汝强教授、北京大学的李克安教授、两位首届国家名师奖获得者吉林大学的宋天佑教授和大连理工大学的高占先教授、浙江大学的徐铸德教授、石油大学(北京)的汪树军教授、吴肇亮教授等的支持,他们提出了许多建设性的意见。本书出版之前,承蒙北京大学李克安教授进行了细致的审阅,对提高本书的质量起到了很大的作用。编者均在此一致致谢。

同时,历届的本科生、研究生参与了书稿文字版和光盘版的部分工作。在此,对曾经帮助过编者的各位师长和同仁致以衷心的感谢,对本书所引用的参考文献的作者们致以深切的谢意。

“计算化学”是一门年轻的交叉学科,还处在快速发展阶段,对学科的定义和内涵还有待于进一步的讨论和统一。本书虽力图涵盖它目前所涉及的大部分内容,但由于编者的学识所限,书中难免有不少疏漏和错误之处,敬请各位同行和读者提出宝贵意见。

本书中所涉及的物理量和单位,均采用国家标准局 1986-05-19 发布的《中华人民共和国国家标准》,此标准参照了国际单位制(SI);书中的程序采用国际计算界通用的 FORTRAN 语言编写,在 FOR90 环境中编译通过,并已经

在实际中应用。但此方面的错误和疏忽亦是在所难免,恳请读者指正以便再版改正。

编 者
2005.12



郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

传 真：(010) 82086060

E - mail：dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100011

购书请拨打电话：(010)58581118

目 录

绪论	1
0.1 什么是计算化学	1
0.2 计算机在化学中的应用及其发展	2
0.3 计算化学的研究内容和方法	6

上篇:化学中常用的数值计算方法

第一章 代数方程及代数方程组的求解	11
1.1 一元 N 次 ($N > 2$) 非线性方程的求解	11
1.1.1 二分法	12
1.1.1.1 方法原理	12
1.1.1.2 程序框图及源程序	14
1.1.1.3 应用示例	16
1.1.2 牛顿-拉弗森迭代法	22
1.1.2.1 方法原理	22
1.1.2.2 程序框图及源程序	23
1.1.2.3 应用示例	26
1.2 解线性方程组的方法	29
1.2.1 选主元的高斯消去法	30
1.2.1.1 方法原理	30
1.2.1.2 程序框图及源程序	33
1.2.1.3 应用示例	34
1.2.2 高斯-赛德尔迭代法	42
1.2.2.1 方法原理	42
1.2.2.2 程序框图及源程序	44
1.2.2.3 应用示例	45
习题	48
第二章 实验数据的处理及模型参数的确定	50
2.1 插值法	50
2.1.1 线性插值	51
2.1.1.1 方法原理	51

2.1.1.2 程序框图及源程序	52
2.1.1.3 应用示例	54
2.1.2 拉格朗日插值多项式	56
2.1.2.1 一元拉格朗日插值	56
2.1.2.2 二元三点拉格朗日插值	61
2.2 回归分析和曲线拟合	65
2.2.1 一元线性回归分析	66
2.2.1.1 方法原理	67
2.2.1.2 程序框图及源程序	72
2.2.1.3 线性模型的推广	74
2.2.1.4 应用示例	74
2.2.2 多元线性回归	79
2.2.2.1 方法原理	79
2.2.2.2 可化为多元回归的问题	82
2.2.2.3 程序框图及源程序	82
2.2.2.4 应用示例	85
2.2.3 多项式拟合简介	89
2.2.3.1 方法原理	89
2.2.3.2 源程序	90
2.2.3.3 应用示例	92
2.3 数值微分	93
2.3.1 方法原理	94
2.3.2 程序框图及源程序	95
2.3.3 应用示例	96
习题	99
第三章 数值积分与常微分方程的数值解法	103
3.1 数值积分	103
3.1.1 梯形法原理简介	104
3.1.2 辛普森法	105
3.1.2.1 方法原理	105
3.1.2.2 程序框图及源程序	106
3.1.2.3 应用示例	108
3.1.3 离散点数据的求积	109
3.1.3.1 方法原理	109
3.1.3.2 程序框图及源程序	110
3.1.3.3 应用示例	111
3.2 常微分方程的数值解法	114

3.2.1 欧拉法及其改进	116
3.2.1.1 方法原理	116
3.2.1.2 程序框图及源程序	117
3.2.1.3 应用示例	118
3.2.2 龙格-库塔法解常微分方程及一阶常微分方程组	120
3.2.2.1 方法原理	120
3.2.2.2 程序框图及源程序	122
3.2.2.3 应用示例	123
习题	128
第四章 本征值和本征向量	131
4.1 本征值和本征向量的数值解法	131
4.1.1 行列式求值法	131
4.1.2 求实对称矩阵本征值问题的雅可比方法	132
4.1.2.1 方法原理	132
4.1.2.2 源程序	133
4.2 应用示例	135
4.2.1 休克尔分子轨道理论(HMO)	135
4.2.2 质子 NMR 谱的模拟	143
习题	147
第五章 化学化工中的常用软件和网络资源	148
5.1 化学中常用的软件简介	148
5.1.1 化学结构式与分子图形编辑软件	148
5.1.1.1 ChemWindow 软件使用简介	149
5.1.1.2 CS ChemOffice 软件使用简介	153
5.1.2 数据处理软件	157
5.1.2.1 Origin 7.0 版本的特点	157
5.1.2.2 Origin 7.0 工作环境	158
5.1.2.3 Origin 7.0 应用实例	160
5.1.3 文献管理软件	162
5.1.4 图谱解析软件	162
5.1.5 计算机辅助教学软件	163
5.1.6 量子化学计算软件	163
5.1.7 分子模拟计算软件	167
5.2 Internet 网络上的化学化工资源	168
5.2.1 Internet 概述	168
5.2.2 Internet 资源指南	168

5.2.3 化学化工文献联机检索	170
5.2.4 网上的图书、期刊、研究报告	170
5.2.5 网上专利、技术标准	172
5.2.6 网上数据库	172
5.2.7 其他	173
习题	174
第六章 最优化方法在化学化工中的应用简介	175
6.1 最优化方法基本原理	175
6.1.1 最优化与化学的关系	175
6.1.2 多元函数的一维寻查方法	176
6.2 单纯形法及其在化学中的应用	177
6.2.1 方法原理	177
6.2.2 应用示例	179
6.2.2.1 钒点滴试验最佳条件的搜索	179
6.2.2.2 石油裂解的最佳产值条件的优化	180
6.2.2.3 色谱分离的顺序优化	182
6.3 化工调优操作及其应用	184
6.3.1 调优操作	184
6.3.2 统计调优法	185
6.3.2.1 方法步骤	185
6.3.2.2 应用示例	187
6.3.3 模拟调优法	190
6.3.3.1 方法步骤	190
6.3.3.2 应用示例	191
习题	193
第七章 化学化工过程计算机模拟简介	194
7.1 化学中计算机模拟方法简介	194
7.1.1 蒙特卡罗方法简介	195
7.1.1.1 基本原理	195
7.1.1.2 应用示例	198
7.1.2 分子动力学模拟方法简介	203
7.2 化工过程模拟简介	207
7.2.1 化工流程稳态模拟	207
7.2.2 化工流程动态模拟	210
7.3 化学过程计算机模拟应用实例	211
7.3.1 二组元理想液态混合物气-液相平衡相图的计算机模拟	211

7.3.1.1 计算原理	211
7.3.1.2 计算实例	212
7.3.2 二组元非理想液态混合物气-液相平衡相图的计算机模拟	213
7.3.2.1 二组元非理想液态混合物各组分活度系数的计算	214
7.3.2.2 具有较大偏差的二元系统恒沸状态的判据及其参数计算	218
7.3.3 复杂反应动力学的计算及过程的计算机模拟	220
7.3.3.1 平行反应动力学的计算机模拟	221
7.3.3.2 连续反应动力学的计算机模拟	224
7.3.3.3 对峙放热反应的最适宜温度的计算	227
7.3.4 气相色谱仪及其实验过程的仿真	231
7.3.4.1 计算模型	233
7.3.4.2 仿真流程和程序框图	236
7.3.4.3 计算实例和结果分析	237
习题	240

下篇:化学应用计算实例及实践

第八章 无机化学计算实例	243
8.1 溶液浓度的计算	243
8.2 由元素分析而得的所有经验式推导	245
8.3 由元素分析而得的合理经验式推导	247
8.4 二元化合物的经验式的推导	250
8.5 无机定性分析步骤的模拟	253
8.6 稀溶液依数性的计算	257
8.7 用元素分析法确定有机混合物的组成	259
第九章 分析化学计算实例	264
9.1 滴定曲线分析	264
9.2 氧化还原滴定曲线的计算	268
9.3 弱酸及其相应共轭碱钠盐的水溶液平衡	272
9.4 质谱法测定混合物系统中各组分的含量	278
9.5 ABC 分子体系 NMR 图谱的模拟	285
第十章 有机化学计算实例	296
10.1 关于有机合成路线的探索	296
10.2 寻找最佳有机合成路线	301
10.3 有机物质精馏的计算	307
10.4 硝酸铀酰和硝酸在水相和 TBP-煤油间的分配平衡的计算	311

第十一章 物理化学计算实例	319
11.1 范德瓦耳斯状态方程计算实际气体摩尔体积	319
11.2 纯气体逸度的计算	322
11.3 基尔霍夫定律的应用——指定温度下化学反应焓的计算	325
11.4 燃烧焓测定的实验数据处理	328
11.5 物质绝热燃烧反应最高火焰温度的计算	334
11.6 物质标准熵(量热熵)的计算	339
11.7 多组元系统中某组元偏摩尔体积的计算	346
11.8 单原子和双原子光谱熵的计算	350
11.9 物质标准摩尔自由能函数和焓函数的计算	354
11.10 纯物质两相平衡时克拉贝龙-克劳修斯方程式的应用	359
11.11 二组元气-液平衡实验数据的拟合与相图模拟	362
11.12 二元理想液态混合物泡点温度的计算	368
11.13 求化学平衡与相平衡体系中的独立组分数和独立方程	372
11.14 化学反应平衡常数计算	378
11.15 微分法确定化学反应的动力学方程式	382
11.16 积分法确定化学反应的动力学方程式	386
11.17 半衰期法确定化学反应的动力学方程式	390
11.18 多相催化反应动力学参数的确定	395
11.19 苯的热裂解脱氢反应的动力学	403
11.20 一级反应的蒙特卡罗法模拟	407
11.21 强电解质溶液无限稀释摩尔电导率的计算	415
11.22 强电解质水溶液离子平均活度系数的计算	418
11.23 原电池热力学计算	423
11.24 固体对气体的等温吸附方程计算	427
11.25 固体对气体的等温吸附方程及催化剂比表面积的計算	431
11.26 最优化方法确定等温吸附方程式中的参数	437
第十二章 结构化学计算实例	443
12.1 电子云空间分布的描绘	443
12.2 类氢原子轨道径向分布函数曲线的模拟	450
12.3 分子结构-性能的多元线性回归分析	455
12.4 一维有限势箱中粒子的能级和波函数计算	463
附录	470
附录1 常用的计算化学期刊、文献及网址	470

附录 2	算法和计算机语言简介	483
附录 3	数值计算误差简介.....	485
附录 4	构造算法与编程中应注意的几个问题	487
附录 5	算例索引	488
附录 6	子程序索引	491
附录 7	部分源程序(Object Pascal)	492
参考文献		558

0.1 什么是计算化学

化学作为一门基础学科,长期以来是以实验为基础发展起来的理论与实践相结合的学科。从 20 世纪下半叶量子力学在化学中的应用开始到进入 21 世纪,计算机技术和信息技术的发展日新月异,在化学的研究中又增加了计算与计算机模拟的方法,它已逐渐成为化学中富有生命力的研究方法。21 世纪的化学已经成为一门实验、计算、理论相结合的综合性学科,由此产生了一门新的交叉学科——计算化学(图 0-1)。

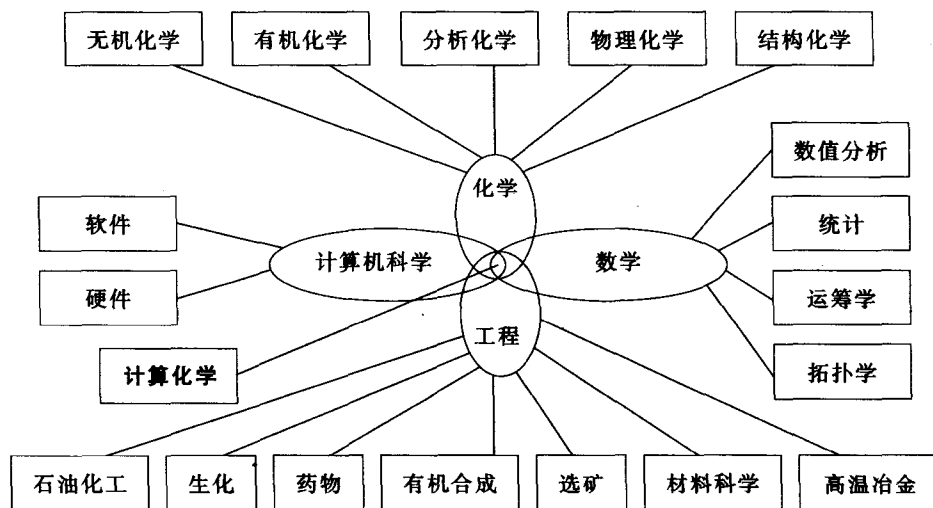


图 0-1 计算化学是一个涉及多种学科的边缘学科

到目前为止,对于“计算化学(computational chemistry)”,国际上并没有一个确切的定义。40 多年前计算机最初应用于化学的领域是量子化学计算方面,当时也称其为计算化学。从这个意义上说,计算化学是理论化学的重要分支,是利用数学方法解决化学问题的方法学。

计算化学是一门新兴的、多学科(化学学科、数学学科、计算机学科、化工类

相关学科)交叉的边缘学科,它运用数学、统计学与计算机程序设计的方法,进行化学、化工的理论计算、试验设计、数据与信息处理、分类、分析和预测,是连接化学、化工与数学、统计学、计算机科学、物理学、药理学、材料科学等学科高度交叉、相互渗透的新的生长点,是许多实用技术的基础,并深受当今计算机与网络通讯技术飞速发展的影响,而处在迅速发展和不断演变之中。

计算化学的这个特点决定了它在化学中的地位,是要帮助化学家改进化学研究方法并促进工业界的生产方式不断革新。同时它与迅速崛起的高科技关系密切,是绿色化学和绿色化工的基础,是联系化学化工为国民经济可持续性发展服务的桥梁。因此,计算化学对化学学科发展的促进作用不可低估,中国科学院院士徐光宪先生在其报告中称理论化学和计算化学的基础及应用研究是 21 世纪化学的 11 个突破口之一。

0.2 计算机在化学中的应用及其发展

自从 1946 年 J. P. Eckert 和 J. W. Mauchly 二人合作发明了第一台电子计算机 ENIAC(electronic numerical integrator and calculator)以来,计算机就以飞快的速度发展着。在短短的 50 多年内,计算机的应用已经渗入到各个领域,比如,工程技术、自然科学、军事、农业、商业、交通运输、医疗卫生以及日常生活等等。由于电子计算机的发展,推动了各部门、各学科的发展,因此其深远意义可与 18 世纪发明蒸汽机所引起的工业革命相比拟。

1980 年,第一代微机“personal computer”出现以来,计算机的发展速度非常迅速。目前微机的内存可达 2 G 以上,CPU 主频可达 3.0 GHz 以上,硬盘存储达 200 GB 以上,多媒体和网络已普遍使用。

计算机在化学中的应用历史与计算机本身的发展同步。经历了:

1. 以量子化学计算为代表的计算化学发展史。

计算化学是计算机技术最早应用于化学的领域,以计算机为主要工具的量子化学、结构化学的从头计算、不同力场校正的半经验计算等大大提高了人类认识分子微观世界的能力。

计算化学的历史始于 1928 年,那时建立了 Hartree-Fock 方程,并由理论物理学家 James 和 Coolidge 用手动计算机来解薛定谔(Schrödinger)方程并完成了氢分子的电子结构计算。

20 世纪 50 年代,在算法和方法论上有了新突破。各种数理方法已开始应用于化学、化工的一些领域,例如,研究化学化工的测量误差的分布,有机化学家研究线性自由能关系,分析化学中广泛应用统计学方法考察分析结果的误差等。人们应用刚刚发展建立起来的电子计算机开始化学计算,并用 Hartree-Fock