

“讲一练二考三”模式建设面向实际应用的计算化学课程

许秀芳*

(南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 将“讲一练二考三”的新型教学理念应用于大学化学的教学是一种有意义的尝试。本文结合计算化学课程的特点和本人的教学实践, 从课程建设思路、教学内容、教学方式、练习方式和考试方式等几个方面阐述了采用“讲一练二考三”模式建设面向实际应用的计算化学课程的一些经验和方法, 探讨了计算化学课程授课内容和教学方法的改革。

关键词: 讲一练二考三; 计算化学; 教学内容; 教学方法

中图分类号: G64; O64

Construction of Application-Oriented Computational Chemistry Course Based on “Teaching 1, Exercise 2 and Examination 3” Mode

XU Xiu-Fang*

(College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China)

Abstract: The application of a teaching idea named “teaching 1, exercise 2 and examination 3” in the university chemistry course is very meaningful. On the basis of the properties of computational chemistry course and our teaching practices, we introduce some practices and methods on how to carry out the “teaching 1, exercise 2 and examination 3” teaching mode in the construction of application-oriented computational chemistry course as well as the practices of computational chemistry teaching from the viewpoints of course construction, teaching content, teaching mode, exercise mode and examination mode.

Key Words: “Teaching 1, exercise 2 and examination 3” mode; Computational chemistry; Teaching content; Teaching mode

计算化学是当代化学领域一个重要的新兴学科, 它以量子力学、统计力学、分子力学、分子动力学等理论为基础, 以计算机和计算化学软件为工具, 旨在解决物质性质、反应机理等化学问题, 从而在分子水平上对实验化学的结果给出合理解释, 并对化学分子的性质和化学反应的活性、选择性和产物分布进行预测。1980年, 计算化学领域的专业期刊 *Journal of Computational Chemistry* 杂志创刊。在1998年(沃尔特·库恩和约翰·波普尔: “密度泛函理论和量子化学计算方法”)和2013年(马丁·卡普拉斯、迈克尔·莱维特及亚利耶·瓦谢尔: “发展复杂化学体系多尺度模型”)计算化学家先后两次获得诺贝尔化学奖, 标志着计算化学的重要作用愈为人们所重视。随着计算软件的不断升级和计算机硬件水平的飞速提高, 计算化学取得了蓬勃发展, 并与有机化学、无机化学、高分子化学、化学生物学、材料化学等学科紧密结合, 成为化学诸学科中行之有效的研究手段。

*通讯作者, Email: xxfang@nankai.edu.cn

基金资助: 天津市自然科学基金(14JCYBJC20100); 南开大学教育教学改革项目

近年来,随着计算机的普及和计算化学软件的操作日益简便,许多学生对计算化学研究产生了浓厚的兴趣,萌生了“算一算”的想法,希望借助计算化学方法解决实验中遇到的问题。针对这一现象,国内化学教育工作者进行了积极应对。很多高等院校纷纷开设了计算化学课程^[1-3],并设计了一系列面向高年级本科生的计算化学实验,如“甲醛分子的结构和性质的计算化学研究”、“H₂反应势能面的构建”等^[4,5],这些教学实践对学生了解和掌握计算化学的原理、方法和应用实例起到了积极作用。计算化学主要基于量子化学和统计力学等理论来研究化学问题。学习计算化学课程需要学生具备一定的物理化学和结构化学前期基础,并掌握一些有机化学和无机化学知识,因此通常在第三学年或第四学年开设。目前传统物理化学课程中量子化学和统计力学部分内容以及现有的计算化学课程教学内容主要讲授基础理论和概念,内容抽象性较强,并且涉及计算化学实际应用的例子相对较少,学生亲自上机实践的时间不足。因此,在一定程度上还存在“教师难教、学生难懂”的问题,并且学生在计算化学实验中过多地扮演着“操作工”而不是“研究者”的角色。为提高教学质量,笔者在计算化学教学中进行了一些新的教学方法和手段的探索,主要包括将“讲一练二考三”模式引入到计算化学教学中,在教学内容上重点讲授计算化学的原理、方法以及应用实例,尤其是结合所在学院各优势学科方向以及现有各课题组的研究特色,从理论结合实践的角度讲授计算化学在有机化学、无机化学、催化化学、超分子化学等领域的应用实例和最新研究进展;在教学方式上提高学生课程学习过程中实际动手上机实践和解决问题的比重,使上机实践成为学生掌握课程内容的重要途径;在考试内容上不限于课堂讲授和书本知识的记忆,突出计算化学知识和技能的灵活应用,尝试使用无标准答案型考题。同时注重考试方式的多元化,增加文献解读、课堂讨论、小论文、上机实践和课后作业在考试成绩中的比重,引导学生在“学会”的同时变成“会学”。

1 课程建设思路

“讲一练二考三”是建立在“以学生为主体、以教师为主导、以训练为主线、以思维为核心、以能力为目标、以育人为目的”的现代教育观上的新型教学理念。基于“讲一练二考三”模式的计算化学课程建设,不仅仅是简单地减少教师的讲授量,增加学生的练习量和扩大考试面,而是要做到“精讲、勤练、广考”与“启发式、互动式”教学的结合。在讲授内容上,根据计算化学的特点,以及其涉及量子化学、统计力学和结构化学的基础知识和在有机化学、无机化学、催化化学、超分子化学等领域的应用实例,编制面向实际应用的计算化学的新课件。在讲授方式上,除课堂讲授之外,精选富有启发性的题目,尤其是计算化学解决实际问题的内容开展启发式和互动式教学。在课堂练习方面,每一章节讲授内容之后均安排上机实践的内容,做到“随讲随练”,提高学生课程学习过程中实际上机实践和解决问题的比重,使上机实践成为学生掌握课程内容的重要途径,提升学生综合运用本专业、学科知识解决问题的能力,最终提高学生的自主学习能力,培养创新精神。在考试方式上,在课堂讲授和书本知识的基础上,增加运用计算化学知识和技能解决实际问题的部分,如针对某一科学问题,如何设计计算方案、选择计算方法、分析计算结果等,并将文献解读、课堂讨论、小论文、上机实践和课后作业等包括到考试范围之中,全面考核学生的素质与能力。基于以上思路,本课程的章节内容和学时分配如表1所示。

2 教学内容

在“讲一练二考三”的教学模式中,“讲什么,怎么讲”是非常重要的部分。计算化学的内容涉及化学、生物、材料和环境的很多领域。计算化学研究常用的计算方法包括量子力学、分子力学、分子动力学、分子蒙特卡洛方法、从头算方法、半经验方法和密度泛函方法等,商品化的计算软件则有Gaussian、VASP、Hyperchem、Material Studio、Amber等。如此多的内容,如果统统泛讲的话,不但

表1 计算化学章节内容和课时分配

章节	教学内容	课时分配
第一章 绪论	§1.1 计算化学的概念：计算化学中几个重要概念的区别与联系，计算化学的研究内容，计算化学研究的体系范围，计算化学研究的发展趋势和方向，计算化学的理论背景，量子化学理论与计算的要点 §1.2 计算化学的发展状况：量子力学对其他学科的影响，计算化学在化学各个分支中的作用，量子力学/量子化学相关的诺贝尔奖，计算机的发展对计算化学的影响 §1.3 计算化学研究过程及常用程序、资料等：计算化学研究的4个主要步骤，计算化学常用的应用程序，国内的计算化学软件代理商，计算化学相关的重要网络资源	2
第二章 计算方法	§2.1 量子力学基础知识：薛定谔方程，非相对论近似，Born-Oppenheimer近似，轨道近似，变分原理，Slater行列式，电子的交换相关和库仑相关 §2.2 量子力学常用的计算方法：半经验方法，从头算方法，密度泛函理论方法	2
第三章 基函数和基组	§3.1 基函数：类氢离子波函数，Slater型轨道，Gauss型轨道 §3.2 基组：STO-NG基组，价层分裂基组，极化基组，弥散基组，高角动量基组，赝势基组	2
第四章 高斯程序简介	Gaussian程序简介；Gaussian输入文件的创建；Gaussian程序的运行；Gaussian作业输出示例；GaussView使用简介	4
第五章 常用计算作业类型	势能面模型；势能面扫描；单点能；几何优化；反应过渡态寻找；反应路径IRC；振动频率分析；热力学组合方法；溶剂模型；与能量计算相关的应用；弱相互作用的计算；NMR计算；激发态计算；相对论计算；设置外电场、背景电荷	10
第六章 专题研究举例	催化循环的转化频率(TOF)计算；Rh(I)催化的乙烯基环丙烷与炔烃的[5+2]环加成反应机理的计算；Rh(I)催化的3-酯基-1,4-烯炔与炔烃的[5+2]环加成反应机理的计算；螯合型Ru催化剂催化烯炔复分解反应机理和Z/E选择性的计算；金属卡宾反应机理的计算；Pt(II)催化的环异构化反应机理的计算；过渡金属催化烯炔的氢酰化反应机理的计算；水溶液中染料分子Thioflavin T与冠醚分子包结导致的荧光增强机理的计算；机械自锁型超分子组装体的结构和能量计算；如何书写计算化学研究论文	12

占用大量的课时，而且会造成“填鸭式”的教学效果，使学生被动学习，不得要领。因此，教师在文献资料的搜集、教学内容的选择和课件的制作上要狠下功夫，力求做到“精讲”。在教学素材的搜集上，须广泛查阅文献资料，力求较为全面地了解计算化学的原理、方法和最新研究进展。在教学内容的选择上，根据笔者长期从事利用Gaussian程序研究物质性质和反应机理的实际情况，将Gaussian程序的基本概念、使用方法和在化学前沿领域的应用作为主线选择和整理教学内容。在课件制作上，将计算化学的原理、方法和应用实例的内容，与笔者自己的科研工作以及南开大学化学学院各课题组研究方向相关的计算化学实例相结合，借助多媒体技术，制作集图、文、声、像和三维动画为一体的计算化学课件。为达到“精讲”的目的，还要注重以下3个方面：

(1) 与化学史和研究现状相结合。

在计算化学教学内容中引入计算化学史的内容，介绍计算化学产生和发展的过程以及前辈科学家们求实创新的科学态度，尤其是中国科学家在计算化学发展中做出的贡献，不但可以引发学生学习计算化学的兴趣，还有助于培养学生的创新意识和科学素养。同时，对计算化学目前的研究现状和一些实用的计算资源，如国内外知名计算化学研究组的主页，目前广泛使用的计算化学软件、教程和论坛的网页链接以及一些重要计算化学期刊的网址等，加以介绍，引导学生在课余时间对计算化学做更深的了解，达到“授人以渔”的目的。

(2) 与教师自身的科研工作相结合。

为提高教学质量，计算化学的任课教师在教学之外应尽量坚持在计算化学领域从事一线研究工作，这样有助于在理解计算化学教学中的每一个知识点的基础上增加自身的知识积累，做好随时为学

生解答问题的准备,并通过自身的科研经历,指导学生灵活运用所学的计算化学知识和技能解决实验化学中的问题。例如,笔者在概述部分中向学生阐述了如表2所示的计算化学研究的主要步骤,并结合长期从事 Gaussian 计算研究的科研实践经历,在随后的各章节逐步讲述如何查阅实验和理论计算两方面的相关文献;如何利用实验测定结果、文献上计算出的类似结构或者采用计算化学软件构造体系的初始构型;如何根据现有的计算条件、需计算的分子的大小以及所要解决的问题,选择可行的计算方法和相应程序;如何编写和提交输入文件;如何运行 Gaussian 程序进行计算和查看计算结果;如何对计算结果进行分析和整理以提取有用的信息(如构型描述、能量、轨道、电荷等);如何通过与实验结果比较修正初始构型、计算方法和计算参数等。

表2 计算化学研究的主要步骤

步骤	内容
① 确定计算目的	明确计算的目的,包括:探讨体系的结构、性质、反应机理,探讨反应的规律性,解释实验现象等
② 选择计算方法	选择描述体系中分子内和分子间相互作用的模型,确定采用哪些量子力学或分子力学方法计算体系中各种原子、分子排布的能量以及体系能量随原子分子位置改变的相应变化
③ 计算过程	利用计算化学软件进行结构、能量、频率等计算
④ 结果分析和误差评价	分析计算结果,从中提取相关的信息;检查计算的实施是否正确无误,以及结果误差的评价

(3) 与学科特色和课题组研究方向相结合。

有机化学、无机化学、催化化学和超分子化学是南开大学化学学院的优势学科方向,有很多有特色的课题组。很多学生会在本科毕业设计或研究生阶段进入这些课题组从事科研工作。因此,在教学中讲授与这些优势学科方向和课题组特色相关的计算化学应用实例,将非常有助于学生在将来的科研工作中应用计算化学的方法解决实验中的问题,达到“学以致用”的目的。例如,过渡金属催化醛对烯烃的氢酰化反应是合成酮类化合物的原子经济性反应,目前文献报道的方法主要限于铑催化剂,且需要使用带有导向基团的底物,反应的区域选择性也有待提高。南开大学化学学院周其林教授课题组最近发现零价镍的单膦配体络合物可以催化分子间的醛与烯烃的氢酰化反应,底物不需要有导向基团,反应具有很高的收率和区域选择性。对于这一反应,笔者用计算化学方法研究了反应机理,提出了镍催化醛基C—H键对烯烃双键直接迁移插入的ligand to ligand hydrogen transfer (LLHT)反应机理。计算结果表明,该反应过程的活化能低于其他反应途径的活化能,且在理论上是可行的^[6]。另一方面,南开大学化学学院刘育教授课题组采用酰胺缩合反应,经由柱芳烃二酸与烷基二胺形成的准轮烷,一步合成了具有新颖拓扑结构的机械自锁型超分子组装体——双子索烃。该超分子组装体以比例为2:1的两种异构体形式存在,且具有截然相反的手性信号。因为无法获得单晶,实验上很难确定这两种异构体的空间结构。笔者通过计算化学的方法优化了两种异构体在溶液中的最稳定结构,并计算出两种异构体的能量差为3.35 kJ·mol⁻¹。通过计算玻尔兹曼分布得到的两种异构体的比例与实验结果相符,从而确定了机械自锁型超分子组装体的空间结构^[7]。除此之外,笔者还收录了“催化循环的转化频率(TOF)计算”“Rh(I)催化的乙烯基环丙烷与炔烃的[5+2]环加成反应机理的计算”“Rh(I)催化的3-酯基-1,4-烯炔与炔烃的[5+2]环加成反应机理的计算”“螯合型Ru催化剂催化烯烃复分解反应机理和Z/E选择性的计算”“金属卡宾反应机理的计算”“Pt(II)催化的环异构化反应机理的计算”“过渡金属催化烯烃的氢酰化反应机理的计算”“水溶液中染料分子Thioflavin T与冠醚分子包结导致的荧光增强机理的计算”“机械自锁型超分子组装体的结构和能量计算”等应用实例,内容基本上涵盖了南开大学化学学院有机化学、无机化学、催化化学和超分子化学的多个课题组的研究方向,为学生在将来的科研工作中将计算化学知识和技能应用于实验研究奠定了基础。

3 教学方式

在课堂讲授的基础上，以教师为主导，以学生为主体，进行启发式教学和互动式教学。即在讲授之外，一方面由教师拟定题目，让学生在搜集资料的基础上，提出用计算化学的知识解决问题的方案并上机实践，鼓励学生进行团队协作解决问题。另一方面，针对化学学院大部分本科生都有进入实验室进行科研训练的情况，让学生根据自身的兴趣，搜集整理与科研训练内容有关的计算化学文献资料，撰写科学小论文，并安排学生在课堂上通过ppt形式进行小论文展讲和组织全体学生进行讨论和辩论，鼓励学生自由发表意见，对有见地的学生发言给予充分肯定，形成师生互动和生生互动，从而鼓励创新思维，产生教学共振，提高教学效果。同时，教师对所提问题在学生讨论、辩论的基础上加以点评，让学生知其然并知其所以然。

由于计算化学涉及的领域很广，而教师自身的知识和水平有限，难以在教学中做到面面俱到。为解决这一问题，教师可以根据各章节的内容，邀请相关领域的知名专家学者为学生做专题讲座，让学生体会到计算化学在诸多化学领域中的广泛应用。例如，在讲授计算化学概述部分时，我们邀请北京师范大学方维海院士作了题为“理论和计算化学——化学学科的支柱”的专题讲座；在讲授计算化学的应用部分时，我们邀请了美国加州大学洛杉矶分校Ken Houk教授和美国加州大学伯克利分校的严琪闽博士分别作了题为“Cycloadditions-Reactivity Models, Dynamics, and Mechanisms”和“材料基因组计划和高通量计算：新的光催化材料的理论预测和发现”的专题讲座。这些名家讲座开阔了学生的眼界，使学生对计算化学有了更为深入的理解。

4 课堂练习和课后练习

通过以上机实践为主的课堂练习，一方面可以加深学生对计算化学知识的理解和掌握，另一方面可以锻炼学生动手解决实际问题的能力。通过实践练习掌握的知识将更为牢固，而动手能力的培养将使学生在未来的科研工作中受益匪浅。在课时分配上，教师应注意提高学生课程学习过程中实际动手上机实践部分的比重。在完成对每一部分内容基础知识的讲授后，教师都可以根据该部分内容安排相应的上机实践内容进行课堂练习，如创建初始构型、编写输入文件、势能面扫描、几何构型优化、反应过渡态寻找、单点能计算、振动频率分析、反应路径IRC分析、各种光谱(红外、核磁、荧光)的计算等。此外，教师可以在有条件的情况下将实验室向学生开放，鼓励学生在课余时间自选题目进行计算化学的科研训练，还可以吸收部分学生参与到教师的科研工作中，让学生通过切身体会了解如何运用计算化学知识解决实验科学中的问题。通过这些科研训练，不仅提高了学生的学习兴趣，使学生变“被动学习”为“主动学习”，而且锻炼了学生的科研能力，培养了创新意识。例如，在笔者讲授了[5+2]环加成反应机理计算的内容后，向学生提出了“通过计算预测其他不饱和底物的反应活性”的命题。进而，在教师的引导下，由学生计算了将环烯烃作为反应物通过[5+2]环加成反应一步生成并环产物的反应途径和活化能，预测了该反应的可行性^[8]。

5 多元化考试方式

作为“讲一练二考三”模式的最后一个环节，考试本身并不是教学的目的。只凭一张考卷决定学生学习成绩的方式会造成学生过分注重分数和名次，而不是知识和能力的提高。因此，笔者在计算化学中采取了多元化的考试形式。考试内容不限于课堂讲授和书本知识的记忆，而是突出计算化学知识和技能的灵活应用，设置与实际操作密切相关的题目。如笔者设置了“对于金属铈配合物催化乙烯基环丙烷与乙炔在二氯乙烷溶剂中发生的[5+2]环加成反应，科研人员发现金属铈催化剂上配体的不同会导致催化活性的显著差异，试写出利用计算化学方法解释这一现象的研究方案”的试题。该试题需要学生设计“初始构型创建→输入文件编写→选择计算方法(包括基组和溶剂模型)→构型优化→

单点能计算 → 过渡态寻找 → 振动频率分析和 IRC 分析 → 确定反应活化能”的链条式研究方案,从而考查学生对计算化学知识的整体掌握情况。除笔试外,教师还可以将文献解读、课堂讨论、小论文、上机实践和课后作业都综合到考试成绩中,通过相对轻松的多元化考试形式考查学生对知识的掌握程度和灵活运用知识的能力。

6 结 语

基于“提高学生科学素质”和“偏重应用”的考虑,笔者在计算化学教学中尝试了“讲一练二考三”的教学模式,将计算化学的原理和方法与所在学院各优势学科以及现有各课题组的研究特色相结合,重点讲授计算化学在化学诸多领域,尤其是在有机化学、无机化学、催化化学、超分子化学等领域的应用实例和最新的研究进展,力求使学生初步掌握如何利用计算化学的方法与手段解决实验化学中遇到的问题,提高教学质量,提升学生素质,为学生的毕业论文设计以及研究生阶段的科研工作打下坚实的基础。

参 考 文 献

- [1] 李中华, 陈 刚. 大学化学, **2008**, 23 (1), 11.
- [2] 李中华, 陈 刚, 刘佳雯. 大学化学, **2009**, 24 (3), 5.
- [3] 张楸森. 化学教育, **1984**, 5 (1), 45.
- [4] 王溢磊. 大学化学, **2014**, 29 (5), 66.
- [5] 袁汝明, 傅 钢, 韩国彬. 大学化学, **2011**, 26 (3), 47.
- [6] Xiao, L. J.; Fu, X. N.; Zhou, M. J.; Xie, J. H.; Wang, L. X.; Xu, X. F.; Zhou, Q. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (9), 2597.
- [7] Li, S. H.; Zhang, H. Y.; Xu, X. F.; Liu, Y. *Nature Commun.* **2015**, 6, 7590.
- [8] Zhou, C. C.; Ke, X. N.; Xu, X. F. *Sci. Rep.* **2015**, 5, 12272.