

在结构化学教学中增设量子化学计算实验课的探索

徐香兰*, 王翔

南昌大学化学学院, 南昌 330031

摘要: 结构化学是化学专业本科生的主干核心课程, 对培养高水平人才具有重要作用。立足于学生兴趣和课程特点, 本文提出在结构化学教学中增设量子化学计算实验课。紧扣教学大纲重难点, 设计制作了4个基础实验, 阐述了内容及实施细节。该改革让学生以计算机为仪器、应用结构化学知识来解决和理解化学问题, 提升了学习兴趣和教学效果。

关键词: 化学专业本科生; Materials Studio软件; DMol³模块; 电子结构; 分子光谱

中图分类号: G64; O6

Exploration on Introducing Experiments of Quantum Chemistry Calculation in Structural Chemistry Teaching

XU Xianglan*, WANG Xiang

College of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, P. R. China.

Abstract: Structural chemistry is a main and important curriculum for undergraduates in chemistry. In this paper, based on the students' interest in learning and the characteristics of the curriculum, introducing experiments of quantum chemistry calculation were proposed and applied in structural chemistry teaching. According to the key points and difficult points in the syllabus of structural chemistry, four basic experiments of quantum chemical calculation were designed and elaborated with detailed contents and implementation details. The teaching reform enables students to solve and understand chemical problems with the knowledge of structural chemistry and the computer as the instrument, thus improving the students' learning interest and the teaching effect.

Key Words: Undergraduates in chemistry; Materials Studio software; DMol³ module; Electronic structure; Molecular spectrum

1 引言

结构化学是应用量子力学原理写出微观粒子的波动方程, 通过解方程来获得原子、分子和晶体的微观结构、运动规律以及结构和性质之间关系的一门基础理论学科^[1], 是化学专业本科生的主干核心课程。通过结构化学的学习使学生初步建立微观结构概念, 加深对先前学习的4门基础课程(无机化学、有机化学、分析化学、物理化学)的认识和理解。从诺贝尔化学奖来看, 1998年和2013年分别颁给了2位量子化学科学家和3位从事分子模拟的科学家, 充分说明如今化学已经不再是单纯的实验科学, 而是理论模拟和实验并重、并肩发展的科学, 化学研究已逐渐从宏观向微观转变。此外, 结构化学被认为是基础化学向高等化学进步的阶梯, 如研究生阶段学习的高等化学就是在本科

收稿: 2017-09-01; 录用: 2017-09-28; 网络发表: 2017-10-27

*通讯作者, Email: xuxianglan@ncu.edu.cn

基金资助: 江西省高等学校教学改革研究项目(JXJG-16-1-36); 江西省学位与研究生教育教学改革研究项目(JXYJG-2016-015)

生阶段学习的基础化学加上结构化学知识的应用。对于我校化学专业本科生,作者通过问卷调查发现,大多数学生会选择通过考研或就业的方式从事化学相关领域工作。因此,结构化学教学对培养化学专业高水平人才具有重要作用。

据作者 6 年的教学经验来看,结构化学课程教与学均存在较大难度,主要原因如下:(1) 结构化学属于化学学科的理论基础,理论性强、内容抽象,且需要较多的物理、数学知识。(2) 分子和晶体的立体结构要求学生具有较强的空间思维能力。(3) 量子力学所研究的微观粒子的运动规律,与学生熟悉的经典力学所研究的宏观物体运动规律差别显著。比如对于微观粒子的波粒二象性这个矛盾体,很多学生就有理解上的障碍。(4) 学生喜欢实验,喜欢使用计算机,喜欢形象化的东西,期望所学理论知识能学以致用。

基于结构化学课程的重要性、特点及其教与学的难度,其教学改革值得深入探讨^[2]。文献调研发现,结构化学课程改革主要集中在:(1) 尝试将一些专业化学软件如 Materials Studio^[3,4]、VESTA^[5]、Gaussian、Gaussview^[6-8]等引入结构化学教学,通过可视化图形使抽象知识直观化^[9]。(2) 采用专业量子化学计算软件如 Gaussian 对一些简单体系如双原子分子电子结构、分子光谱等进行量子化学计算^[10-14],让学生更好地理解结构化学理论内容,提高教学效果。而后部分教学研究所用的计算软件局限于 Gaussian 程序,而该程序在进行计算方法设置时须进行一定的编程。此外,现在的课程建设大部分提倡理论与实践相结合的方式^[15],实验有助于对抽象理论的理解,如一般高校开设的无机化学、有机化学、分析化学、物理化学课程都有相应的实验课,是其课堂教学很好的补充。

因此,作者提出,在结构化学教学中,紧扣教学大纲的重难点,不仅将量子化学软件作为可视化工具,更重要的是把结构化学的内容通过计算机这个仪器来实验化,采用理论与实践相结合的方式教授结构化学。采用界面友好、易学的 Materials Studio 软件构建模型,菜单式点击设置计算方法的 DMol³ 模块进行量子化学计算,将量子化学实验引入到结构化学教学中。让学生在学结构化学理论知识的同时,亲自动手做基础量子化学计算实验、分析结果,真正使其体会到学以致用,提高学生学习兴趣和教师授课效果。以下将介绍增设的量子化学计算实验课内容及实施细节。

2 增设的量子化学计算实验课教学实例

2.1 量子化学计算实验内容设计

选取一些典型的、原子数少、计算不耗时的体系,采用 Materials Studio 软件构建模型、DMol³ 计算模块进行量子化学计算,根据结构化学教学大纲在相应章节的重点、难点,如分子结构、分子光谱及晶体结构等引入基础量子化学计算实验。

2.1.1 实验一:同核双原子分子 H₂、He₂、O₂ 电子结构的计算

(1) 实验前思考:为什么两个氢原子可以形成一个稳定的氢分子 H₂,而两个氦原子不能形成稳定的氦分子 He₂?为什么氧分子具有顺磁性?

(2) 实验内容:构建分子几何结构并优化,获得键长、键能、键级、自旋多重度信息,并与相应实验值作对比。对优化后结构计算获得可视化的价层分子轨道。

(3) 功能及效果:本实验学习了分子模型的构建方法,计算分子体系电子结构性质的过程,并能通过量子化学计算结果回答上述问题。加深了结构化学第三章(原子轨道线性组合方式得到的分子轨道、成键轨道、反键轨道、键能、键级、自旋多重度、 σ 和 π 键等)知识点的理解。

(4) 实验完成指标:根据量子化学计算结果得到表 1 和图 1、图 2,并讨论。

表 1 讨论: H₂ 分子键能为正值,键级为 1,表明 H 以 H₂ 分子稳定存在,形成一个单键。He₂ 分子键能为负值、键级为 0,表明 He₂ 分子不稳定,He 以单原子存在。O₂ 分子键能为正值,键级为 2,表明 O 以 O₂ 分子稳定存在,形成一个双键。

图 1 讨论:两个 H 原子头碰头、同位相重叠形成 σ 成键分子轨道,反位相重叠形成 σ 反键分子轨道。根据能量最低原理,两个 H 原子的 2 个电子占据在 σ 成键分子轨道上,获得了比 2 个 H 原子

更低的能量, 因此 H 以 H_2 分子形式存在。

图 2 讨论: 从计算的输出文件 “O₂.outmol” 中可知, O₂ 分子共 16 个电子, 其中 9 个自旋向上, 7 个自旋向下, 有 2 个单电子, 占据在简并轨道 π_{2p}^* 上, 顺磁性, 自旋多重度为 3。

表 1 X₂ 分子键长、能量及相应原子能量

分子	键长/nm		$E(X_2)^a/\text{eV}$	$E(X)/\text{eV}$	键能 ^b /(kJ·mol ⁻¹)		键级 ^c	自旋多重度 ^d
	计算值	实验值			计算值	实验值		
H ₂	0.075	0.074	-31.68	-13.50	450.24	431.96	1	1
He ₂	0.269	不存在	-157.44	-78.71	-286.78	—	0	1
O ₂	0.123	0.121	-4088.48	-2041.07	611.91	493.54	2	3

^a 1 Ha = 27.21 eV; ^b 键能 = $2E(X) - E(X_2)$; 1 eV = 96.49 kJ·mol⁻¹;

^c 键级 = $1/2$ (成键电子数 - 反键电子数); ^d 自旋多重度 = $2s + 1$ (s 为单电子个数)

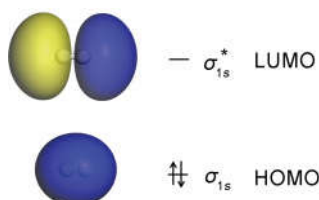


图 1 H₂ 分子最高占据与最低未占据轨道图及电子排布图

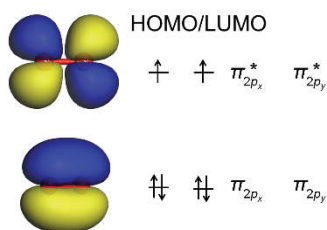


图 2 O₂ 分子的 π_{2p} 和 π_{2p}^* 简并轨道图(xz 或 yz 平面)

2.1.2 实验二: 异核双原子分子 CO 电子结构性质的计算

(1) 实验前思考: CO 分子是 C 端还是 O 端显负电性? CO 在形成羰基化学合成物 $M(CO)_n$ 中与 M 配位的是 C 端还是 O 端? 如何采用前线分子轨道理论解释其成键机理?

(2) 实验内容: 构建分子几何结构并优化, 获得分子的价层分子轨道、电子态密度等微观电子结构图, 作出分子能级图。

(3) 功能及效果: 巩固结构化学第三章异核分子结构知识点和第五章前线轨道理论知识点的应用。

(4) 实验完成指标: 根据量子化学计算结果得到图 3, 并讨论。

图 3 讨论: 本实验通过量子化学计算结果回答上述问题, CO 分子的价层轨道电子占据为 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2(2\pi)^0$, 其最高占据轨道 HOMO, 即最后一个键为 σ 键, 电荷密度 C 端大于 O 端, 所以 CO 分子中是 C 端显电负性。采用前线轨道理论分析, 计算结果表明, CO 分子最高占据轨道 HOMO 为 3σ 轨道, 最低未占据轨道 LUMO 为 2π 反键轨道, 两个前线轨道 C 端电荷密度均大于 O 端, CO 在形成羰基化学合成物 $M(CO)_n$ 中与 M 配位的是 C 端。CO 的 HOMO 以 C 端与 M 空轨道形成 σ 配键, 而 M 的 d 轨道则与 CO 的 LUMO 形成反馈 π 键。

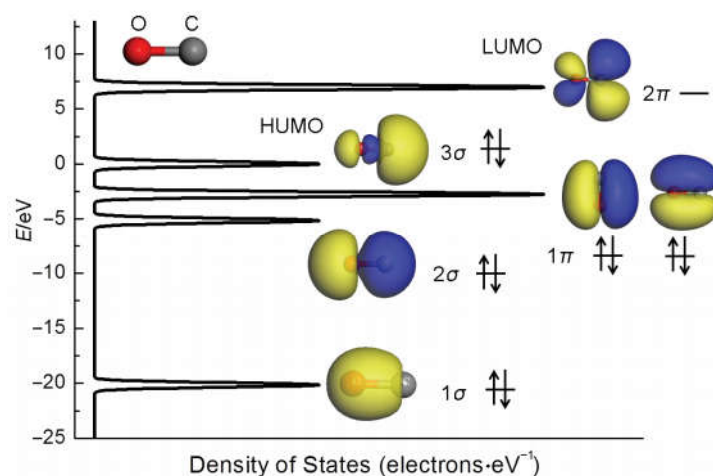


图3 CO 价层电子态密度、价层分子轨道能级图及电子占据图

2.1.3 实验三：极性分子 HX 和 H₂O，非极性分子 CO₂ 红外光谱及拉曼光谱计算

(1) 实验前思考：HX (HCl、HBr、HI)，H₂O，CO₂ 的红外和拉曼活性如何？其产生机制及振动方式种类？HCl、HBr、HI 三者红外振动频率大小顺序？

(2) 实验内容：构建分子几何结构，优化后计算红外振动频率，画出 H₂O、CO₂ 分子光谱图。

(3) 功能及效果：巩固结构化学第三章分子光谱知识点。明确分子光谱如红外和拉曼光谱产生原理，更好地理解分子光谱对测定和鉴别分子结构的重要性。明确同类分子键长与振动频率的关系。

(4) 实验完成指标：根据量子化学计算结果得到表 2 和图 4，并讨论。

表 2 讨论：

(1) 量子化学计算的几何构型结果与实验值接近。

(2) 对于同类型双原子分子 HX (HCl、HBr、HI)，键长越短，键越强，振动频率越大。

(3) 极性分子或非极性分子振动时，偶极矩发生变化，则有红外活性；非极性分子振动时，偶极矩不变化的，则具有拉曼活性，如 CO₂ 在 1340 cm⁻¹ 处的对称伸缩振动。

表 2 分子键长及分子振动频率

分子	键长/nm		振动频率/cm ⁻¹	
	计算值	实验值	计算值	实验值
HCl	0.129	0.127	2946	2990
HBr	0.144	0.141	2553	2650
HI	0.164	0.161	2230	2310
			3836	3756
H ₂ O	0.097	0.096	3720	3657
			1615	1595
			2394	2349
CO ₂	0.117	0.116	1340 ^a	1383
			641	667

^a 无红外活性，有拉曼活性

图 4 讨论：通过 DMol³ 软件计算的振动频率，直接观察了振动模式动画，弥补了结构化学教学的抽象性。伸缩振动比弯曲振动频率更大。

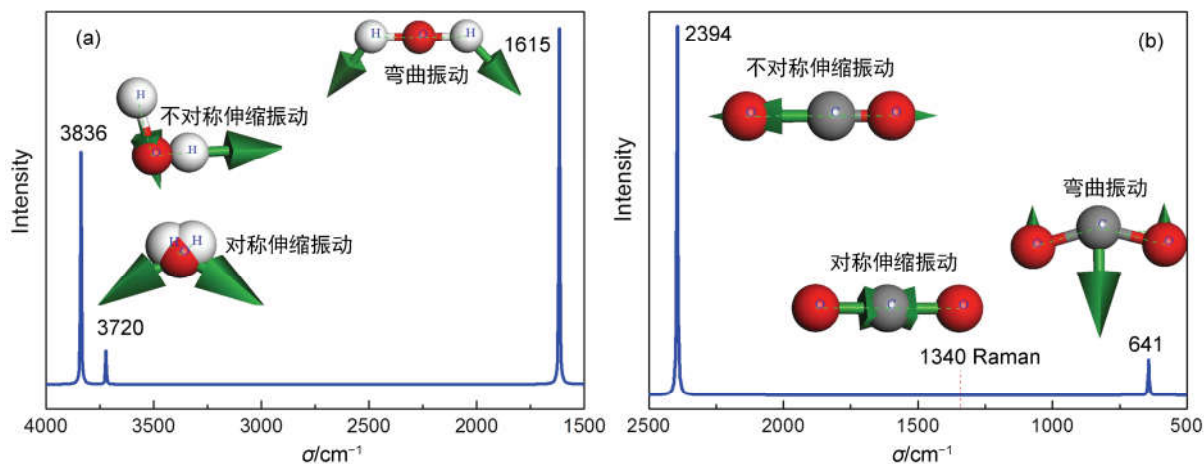


图 4 H₂O 分子(a)及 CO₂ 分子(b)的红外振动频率及模式

2.1.4 实验四：金属 Pd 晶体结构及 Pd 低指数晶面的构建

(1) 实验前思考：晶体及其晶面结构如何描述，根据相应结构信息，如何构建晶体结构及其相应表面？

(2) 实验内容：构建 Pd 晶体结构及 Pd(100)、Pd(110)、Pd(111)低指数晶面几何构型。已知 Pd 晶体对称性、晶胞参数及原子坐标信息如下：Pd 空间群为立方晶系，225 群序号， $Fm\bar{3}m$ 对称性；晶胞参数为 $a = b = c = 0.3891 \text{ nm}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ；Pd 原子分数坐标： $x = 0, y = 0, z = 0$ 。

(3) 功能及效果：巩固结构化学第七章晶体结构知识点。掌握晶体对称性、晶胞参数及晶面的概念，掌握晶体结构的描述方法及根据晶体结构作出相应体相和表面结构。

(4) 实验完成指标：根据已知的 Pd 晶体结构信息作出图 5，并在图 5 基础上切出 Pd(100)、(110)、(111)三个低指数表面(3×3)结构，如图 6 所示。

2.2 量子化学计算实验实施细节

2.2.1 相关量子化学模拟软件简介

Materials Studio 是专门为材料科学领域研究者开发的一款可运行在单机上的模拟软件。支持 Windows 操作平台，其界面友好，可快速入门，能方便建立原子、分子、晶体结构模型，是一款很好的建模软件。此外，Materials Studio 还是一个强有力的模拟工具，无论构型优化、性质预测和 X 射线衍射分析，以及复杂的动力学模拟和量子力学计算，都可以通过一些简单易学的操作来得到切实可靠的数据。它包括多种计算模块如 DMol³、CASTEP 等。

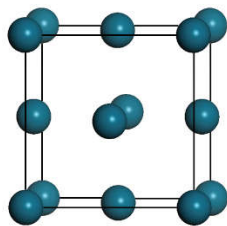


图 5 Pd 晶体体相结构

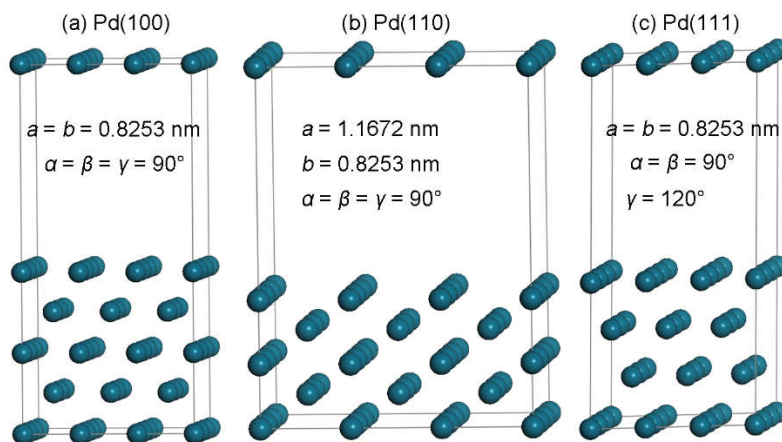


图6 Pd三个低指数表面(3×3)结构侧视图及相应晶胞参数

DMol³ 计算模块可以用来模拟非周期性(如分子)和周期性体系(如晶体、固体表面)。可以求解的问题包括系统的电子能量、分子的平衡构型、分子的谐振频率、分子轨道的本征值和电子占据数、原子成键分布分析、分子的偶极矩和极化率、分子中的电荷密度分布等。本文所涉及的小分子体系可直接在台式或笔记本电脑上快速完成。

2.2.2 结构化学课时的调整

根据我校化学专业本科生结构化学课程教学大纲,授课内容为周公度、段连运老师编写的《结构化学基础》第4版前七章内容,共64学时。增设量子化学计算实验后,需要在课时不变的情况下,合理、有效地安排教学进度,做到既不偏废结构化学理论知识的学习,又能让学生不局限于课堂,真正能自行去完成量子化学计算实验。为解决这一问题,对教学内容进行部分调整编排,缩减公式推导和复杂计算内容;增设量子化学计算实验,占5个学时。由于学时有限,采取了如下方式提高实验课效果:(1)在笔者实验室一台固定电脑上做好样例,录制好实验操作视频,对学生开放,让学生课后可重复开展量子化学计算实验,且遇到问题时可向实验室研究生或教师请教;(2)将所录制的实验操作视频上传至我校的网络教学平台,方便学生随时下载、自行练习。

2.2.3 考核方法的调整

目前结构化学课程考核方式为平时成绩(考勤、作业、课堂表现)20%,期中成绩20%,期末成绩60%。引入量子化学计算实验后,须对考核方式进行一定调整。我们将考核方式调整为平时成绩30%,期中成绩20%,期末成绩50%。其中,平时成绩里10%用来考核增设的量子化学计算实验。

3 增设实验课对提高结构化学教学质量的作用和意义

(1) 薛定谔方程处理多原子分子是相当复杂的,是结构化学教学中的重点和难点,不借助于计算机解多电子薛定谔方程难以完成。引入量子化学计算实验后,让学生真正明白复杂的方程不需要去解,只须了解基本原理,计算机会很轻易地把结构化学中涉及的简单微观粒子状态在极短时间计算出来,这样就能产生化难为易的效果,提升了学生学习结构化学的兴趣。

(2) 有助于学生在学习结构化学理论知识的同时,通过量子化学计算实验真正体会到学以致用,且有助于让抽象知识具体化,潜移默化中掌握了结构化学知识点,与往年学生相比,期末平均考试成绩得到了提高。

(3) 培养了学生采用量子化学计算做科学研究的兴趣与素养。我校的结构化学任课教师,大部分都是从量子化学方向的科学研究工作,均为博士。结构化学课程的“难”让很多学生对该方向望而却步,导致该专业教师科研课题或本科生毕业设计选题少有本科生参加。引入量子化学计算实

验后,学生提前接触到采用量子化学手段来解决化学问题,部分学生选择了量子化学计算研究课题,并能较快入门。这有助于结构化学任课教师开展科研项目,其成果又可用于结构化学教学,达到了教学相长的效果。

4 结语

结构化学是应用量子力学原理研究原子、分子和晶体的微观结构、运动规律以及结构和性质之间关系的一门基础学科,是化学专业本科生的主干核心课程。但结构化学课程教与学被认为难度较大。基于该课程重要性、特点及学生的学习兴趣和特点,本文提出紧扣教学大纲、将量子化学计算实验引入结构化学教学,让学生亲身体验以计算机为仪器、量子化学为手段来研究和解决化学问题。本文详细阐述了增设的量子化学计算实验内容、实施细节及其对提高结构化学教学质量的作用和意义。

参 考 文 献

- [1] 周公度,段连运. 结构化学基础. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2008.
- [2] 庄志萍, 陈玉锋, 左明辉. 大学化学, **2012**, 27 (2), 31.
- [3] 吴健. 高校实验室工作研究, **2007**, No. 3, 47.
- [4] 徐勇, 王志刚, 刘科高, 王献忠, 石磊, 王福明, 林均品. 中国现代教育装备, **2013**, No. 19, 61.
- [5] 朱纯. 广东化工, **2016**, 43 (14), 304.
- [6] 黎新. 重庆文理学院学报(自然科学版), **2008**, No. 5, 90.
- [7] 笪良国, 鲍霞, 魏亦军. 安庆师范学院学报(自然科学版), **2010**, 16 (1), 122.
- [8] 吴楠楠, 欧阳顺利. 科技视界, **2014**, No. 10, 32.
- [9] 王丽. 新课程(中旬), **2012**, No. 10, 67.
- [10] 闫秀芬, 林生岭. 考试周刊, **2011**, No. 70, 203.
- [11] 赵一丹, 廖奕. 首都师范大学学报(自然科学版), **2011**, 32 (S1), 53.
- [12] 黄辉胜. 中国西部科技, **2014**, 38 (11), 64.
- [13] 李哲, 黎永秀. 考试周刊, **2014**, No. 16, 146.
- [14] 刘涛, 韩玲利. 实验技术与管理, **2014**, 31 (6), 124.
- [15] 杨照地, 张桂玲. 黑龙江教育学院学报, **2010**, 29 (2), 73.