

“站得高、讲得透、看得远”是讲好课的基本功 ——以结构化学课堂教学为例

王文亮^{1,2,*}, 王渭娜², 王素凡¹, 刘峰毅², 盛天¹, 周涛¹, 魏南¹

¹安徽师范大学化学与材料科学学院, 安徽 芜湖 241000

²陕西师范大学化学化工学院, 西安 710119

摘要: “站得高、讲得透、看得远”是讲好课的基本功, “求本悟道”是授课追求的境界, 高效的教学必然是“道”与“技”的有机统一。本文在阐述“站得高、讲得透、看得远”含义的基础上, 通过8个典型例子展示我们在结构化学教学中的探索尝试, 以期达到高效教学的目的。

关键词: 高效教学; 结构化学; 算符对易; 势场模型; 分子轨道

中图分类号: G64; O6

“High Viewpoint, Penetrating Explanation, and Far-Reaching Extension” Are the Fundamental Principles for Effective Teaching: Taking Structural Chemistry Classroom Teaching as an Example

Wenliang Wang^{1,2,*}, Weina Wang², Sufan Wang¹, Fengyi Liu², Tian Sheng¹, Tao Zhou¹, Nan Wei¹

¹ School of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000, Anhui Province, China.

² School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China.

Abstract: “High viewpoint, penetrating explanation, and far-reaching extension” represent the fundamental principles for effective teaching, while “focusing on the fundamentals and seeking for Tao” embodies the ultimate aspiration of educators. Efficient teaching must be an organic integration of “Tao” and “technique”. On the basis of elaborating the meaning of “High viewpoint, penetrating explanation, and far-reaching extension”, this study presents eight illustrative examples from our explorations in structural chemistry education, with the goal of achieving efficient teaching outcomes.

Key Words: Efficient teaching; Structural chemistry; Commuting operator; Potential field model; Molecular orbitals

当前各种形式、各个层面上的教学大赛正在如火如荼地展开, 这本是提升教学技能、促进教学改革的有效方式, 值得赞赏与提倡。但如果忽视讲授内容本身质量的大幅提升, 过于偏重讲授技艺, 那就本末倒置了。人所共知, 没有好的剧本, 就不可能产生好的影视或戏剧作品。教学也是如此, 首先是教学内容的基础性、科学性、先进性和启发性等, 在此基础上研究教学方法和教学技巧才是合理高效的。形式服务于内容, 且内容与形式必须匹配与统一。好的教学必须做到“道”与“技”的有机统一, 达到如此境界的前提是教师授课首先必须做到“站得高、讲得透、看得远”。

收稿: 2024-04-25; 录用: 2024-06-03; 网络发表: 2024-08-02

*通讯作者, Email: wllwang@snnu.edu.cn

基金资助: 安徽省课程思政(结构化学)和陕西省一流课程(结构化学)

1 “站得高”是讲好课的基础

“站得高”是指教师要从学科/专业大视角来审视所授课程内容，而不是仅局限于课程内容，更不能仅局限于知识点组织教学。要站在高处俯视学科、俯视课程、俯视全部知识点。开课前就对学科及教材全局在胸，明确相关原理、定理、公式在学科或课程中的地位，统筹安排讲授内容及顺序。前边打好伏笔，后边接续延伸，讲好科学故事。教材中的每个章节实际上对应一部大块头的学术专著，很多化学问题背后涉及的是数学、物理等学科。所以要想站得高，必须要有深厚的数理功底、扎实的专业基础知识、娴熟的凝练归纳能力。首先要多读书，读有高度、有难度的学术专著。我国理论化学之父唐敖庆先生曾说：“人，要站在书本上读书”，唐先生讲的就是这个道理。只有具备了深厚的学术功底，才可能站在学科高度凝练教学内容，达到求本悟道之境界。下面通过8个典型案例展示我们结构化学教学小组近年来的一些探索尝试。

【例1】关于原子/分子结构部分的教学。

结构化学课程内容包括原子/分子结构与性质、晶体结构与性质两大板块。站在学科高处看，第一部分可以用“薛定谔方程-近似模型-核心概念-简单应用”一条主线贯通，用势箱模型、单电子类H原子、多电子原子、 H_2^+ 分子离子、 H_2 分子、多原子分子等“六条分支”构建学科逻辑框架与知识点图谱^[1]。这样的教学有利于使碎片化的知识重构关联，形成完整的知识链，帮助学生理解重要概念间的逻辑关系、产生脉络及相互联系，并且为学生提供知识迁移的情境，达到知识理解与运用的目的。

【例2】关于晶体结构部分的教学。

晶体结构部分可以用“具体-抽象-具体”一条主线贯穿，用“抽取共性-讲透典型-衍生个性”三步法构建晶体结构教学内容的逻辑框架与知识点图谱。具体做法是在讲清结构基元、晶胞、晶面指标及面间距、晶系、点阵型式、对称类型、特征对称元素等核心概念基础上，进一步阐明划分为7个晶系、14种点阵型式、32个点群、230个空间群的依据、方法及对应的层次。再以等径圆球密堆积及其空隙类型/分布作为共性出发点，通过填充不同类型、不同比例空隙得到典型晶体的结构，然后通过取代/添加/去除/衍生等方式建立具有多样性的具体物质的晶体结构，形成直观及有脉络关系的知识图谱^[2]。

上述两个例子就是站在高处采用不同视角审视结构化学具体内容，将其教学内容重构、归纳凝练出逻辑框架及知识点的关联，具体细节请参见我们近期发表在《大学化学》上的两篇论文^[1,2]，此处不再重复。

2 “讲得透”是教师应具备的基本功

“讲得透”包含两方面的含义，其一是指教师不仅要熟悉教材内容，更要具备针对同一内容的多种引入、推导、证明方式等能力。这样才能根据不同的受众对象或不同的情境随机应变，选择最合适的讲授方式，做到有的放矢。显然，只有“站得高”才有可能“讲得透”，“站得高”是“讲得透”的基础。因此，教师首先必须具有真功夫。其二是指讲授不能面面俱到，应大胆合理取舍，选取关键核心内容挖深讲透，用“解剖麻雀”手段处理关键问题，探索将经验性陈述转化为数学表达，为其他内容的学习起到抛砖引玉的作用。毛泽东主席“伤其十指，不如断其一指”的军事思想在教学上同样适用。面面俱到或局限于现象的陈述，必然是讲不透、缺高度、无启发。下面所列4个例子并非说教师在课堂上必须讲授这些内容，而是说教师具备了这些知识，才能理解或讲透一些看似简单、实则需要深厚数理基础支撑的知识点。

【例3】算符的对易与力学量的确定。

个别教材或教辅将描写原子核外电子运动状态的三个轨道量子数 n, l, m 的取值及相互制约关系看作是简单的规定或习惯，部分学生对选用量子数 n, l, m 来描述电子的运动状态习以为常，好像是理

所当然的事情。对为何选用算符 $\hat{H}, \hat{M}^2, \hat{M}_z$ 作用在 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 上, 讨论本征值与本征函数处理的深层含义并不清楚。事实上, 量子力学原理表明, 算符 $\hat{H}, \hat{M}^2, \hat{M}_z$ 三者之间是两两可对易的, 三个算符具有共同的本征函数系 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$, 算符分别对应的力学量 E, M^2, M_z 可同时具有确定值。从关系式(1)看出, 这三个物理量又是通过量子数 n, l, m 来表征的。反之, 如果算符 $\hat{H}, \hat{M}^2, \hat{M}_z$ 之间不满足两两对易的性质, 则 n, l, m 就不能同时具有确定的值, 也就不可能用 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 描述电子的运动状态了。

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) &= E\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV}) \\ \hat{M}^2\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) &= l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \\ \hat{M}_z\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) &= m\hbar\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)\end{aligned}\quad (1)$$

因此, 选取 n, l, m 描述原子核外电子运动状态是由算符 $\hat{H}, \hat{M}^2, \hat{M}_z$ 之间两两可对易的性质所决定, n, l, m 的取值及相互制约关系是波函数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 平方可积性和归一性在求解薛定谔方程过程中的体现。

显然, 只有基于量子力学基本原理, 站在这样的高处, 才能将量子数 n, l, m 的来源与取值讲得清晰透彻。如果不明白算符的对易与力学量可同时确定的条件, 只关注量子数 n, l, m 本身, 就可能误以为它们的取值及相互制约关系是一种人为规定或传统习惯。

【例4】动量算符 $\hat{P}_q = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$ 获得的线索。

动量算符 $\hat{P}_q = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$ 在量子力学中具有重要的地位, 是很多力学量表达的基础。虽然不能通过严格证明获得动量算符表达式, 但若能提供获得线索、挖掘内涵, 则可以加深学生印象, 使他们对学习量子化学更感兴趣, 也更有动力去探索。教学过程中, 经常有学生提出: 为何坐标及时间的算符是它们的自身, 而动量算符却是 $\hat{P}_q = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$? 前人如何获得此重要表达式等问题。目前多数结构化学教材将此表达式作为量子力学基本假设之一直接引入。这样处理虽然简捷省事, 但总感觉缺少了根。

下面给出了动量算符得来的三条线索, 并非说在课堂上要去讲授这些内容, 而是想说明, 如果教师清楚 $\hat{P}_q = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$ 得来的线索, 并引导学生阅读一些量子力学原理和发展简史, 了解前人如何思考此类问题, 则有利于培养学生科学素养。经过这样的思考与练习, 学生就能体会到量子力学的严谨自洽、殊途同归之妙, 激发其学习兴趣。

线索1: 将一维自由粒子与一维平面单色波相关联获得动量算符^[3,4]。

在大学物理中已学过, 向一维方向传播的平面单色波的波动方程为:

$$\psi = A \exp\left[\frac{i2\pi}{h}(xp_x - Et)\right] \quad (2)$$

对(2)式两边同时微分

$$\frac{\partial}{\partial x}\psi = A \exp\left[\frac{i2\pi}{h}(xp_x - Et)\right] \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{i2\pi}{h}(xp_x - Et)\right] = \frac{i2\pi}{h} p_x \psi \quad (3)$$

比较(3)式两端: $\frac{\partial}{\partial x} = \frac{i2\pi}{h} p_x$

即有:

$$\hat{p}_x = \frac{h}{i2\pi} \frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (4)$$

线索2: 通过求动量的期望值获得动量算符^[5,6]。

将薛定谔方程的下列两种表达式

$$\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} \quad (5)$$

$$\frac{\partial \psi(x,t)^*}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)^*}{\partial x^2} \quad (6)$$

代入到 $\frac{\partial}{\partial t} |\psi(x,t)|^2$ 中, 即有:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(x,t)|^2 = \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t)^* \psi(x,t) = \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \psi \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right) \right] \quad (7)$$

通过求坐标和速度平均值, 求得动量平均值:

坐标平均值:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x |\psi(x,t)|^2 dx \quad (8)$$

速度平均值:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{dx}{dt} \right\rangle &= \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} x |\psi(x,t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial}{\partial t} |\psi(x,t)|^2 dx \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial}{\partial x} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right) dx \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} x d \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right) \\ &= -\frac{i\hbar}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right) dx \\ &= -\frac{i\hbar}{m} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx \end{aligned} \quad (9)$$

然后求得动量平均值:

$$\langle p_x \rangle = m \frac{d\langle x \rangle}{dt} = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{p}_x \psi dx \quad (10)$$

量子力学平均值定义式:

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau \quad (11)$$

比较(10)式与(11)式, 即有: $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

线索3: 将薛定谔方程以假设形式引入, 然后倒着推导获得动量算符^[7]。

$[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)]\psi(x) = E\psi(x)$, 方括号内第一项为动能, 即:

$$\hat{T}_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (12)$$

动能 T 与动量 p 存在关系:

$$T_x = \frac{p_x^2}{2m} \quad (13)$$

比较(12)式与(13)即可得出:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (14)$$

因此, 只有站在基于量子力学基本原理的高处, 才能理解 $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ 的得来根源。如果讲授中一概不提及动量算符得来的线索, 则学生们就无法体会到量子力学处理问题的技巧和异曲同工之妙。

另外, 上述表示形式是坐标表象中的表达, 若采用动量表象, 动量算符是其自身 $\hat{p}_x = p_x$, 而时间则为 $\hat{t} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ 。

【例5】线性组合表达式 $\psi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i$ 的物理含义。

在态叠加原理、杂化轨道理论及分子轨道理论中均采用 $\psi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i$ 表示线性组合。讲授态叠加原理时应为后续作好铺垫, 并强调表达式在三处物理含义的同异。教学中必须讲清楚: 虽然表达公式的形式完全相同, 但它们的物理含义并不完全相同。态叠加原理中, φ_i 代表同一薛定谔方程的不同本征态, 其本征值可能相同也可能不同; 杂化轨道理论中, φ_i 代表同一原子的不同轨道, 也即同一薛定谔方程的不同解; 分子轨道理论中, φ_i 代表不同原子的不同轨道, 是不同薛定谔方程的不同解(与前两者含义存在本质的不同)。显然, 态叠加原理和杂化轨道理论中, $\int \varphi_i \varphi_j d\tau$ 满足正交归一化条件, 其 ψ 的归一化条件为 $\sum_{i=1}^n c_{ki}^2 = 1$, 组合态 ψ 中所含 φ_i 成份正比于组合系数平方 c_{ki}^2 。而在分子轨道理论中, $\int \varphi_i \varphi_j d\tau$ 是重叠积分 S_{ij} , 一般是较小的正值, 归一化条件为 $\sum_{i=1}^n \sum_j c_{ki} c_{kj} S_{ij} = 1$, 对双原子分子, 存在 $c_{k1}^2 + 2c_{k1} c_{k2} S_{12} + c_{k2}^2 = 1$ 。显然, 只有设定 $S_{ij} (i \neq j) = 0$ 时, 才会满足 $\sum_{i=1}^n c_{ki}^2 = 1$ 。事实上当两原子相邻, 即 $i = j \pm 1$ 时, S_{ij} 原则上是不等于零的。三者的相同之处是 n 个 φ_i 均可组合成 n 个线性独立的 ψ 。我们的教学实践表明, 如果在三处分别孤立讲授线性组合公式, 忽略它们之间的关联及物理含义异同的比较, 则会对正确理解带来很大的麻烦, 在相关计算时出现概念性的严重错误。

【例6】多原子分子的分子轨道构造。

分子轨道理论在解释化学现象、揭示微观机理等方面具有举足轻重的地位与作用, 是学生应该掌握的基本知识。由于构造多原子分子轨道要涉及群表示理论等知识, 成为结构化学教学的一个难点。考虑到教学难度, 部分学校图省事干脆删除这部分内容。多原子分子轨道的构造理论虽然不是本科结构化学教学的重点, 但鉴于它的重要性, 教学中有必要介绍其理论要点和简单应用, 否则, 学生可能对文献中多原子分子轨道图中的符号也难解其意, 对称性匹配原则的理解可能仍然停留在双原子分子简单图示水平上。从原理上讲, 多原子分子轨道构造与配合物分子轨道构造原理是完全相同的, 只是简化处理方式有所差别。表1以 AB_n 型分子轨道以及配合物分子轨道的构造为例说明。

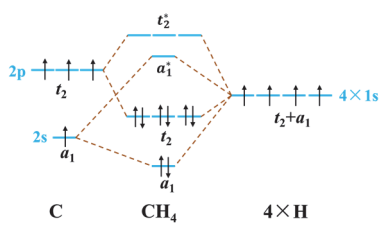
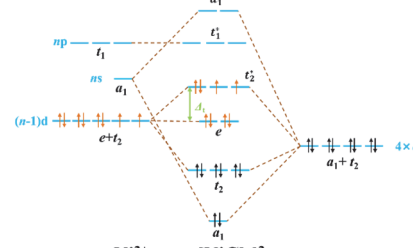
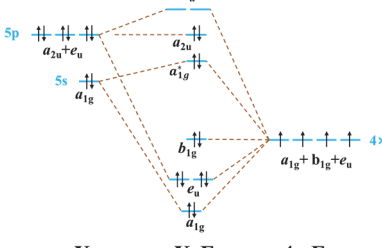
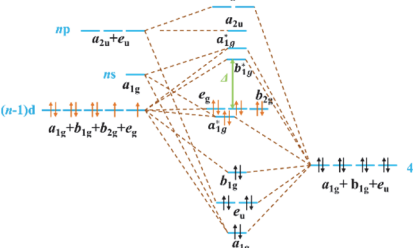
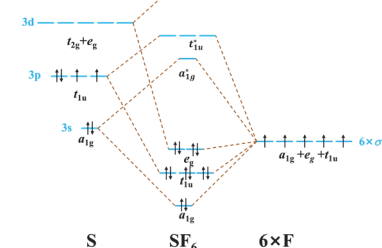
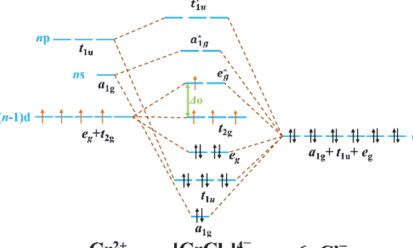
3 “看得远”是激发学生兴趣的驱动力

“看得远”是指基于教材中的基本结论, 进行适当延伸, 让学生体会到基础知识的实际应用, 感到这些知识有用、有趣、有启发。即讲授中做到结论延伸、关联应用、关联生活、激发兴趣。这样可以起到画龙点睛、事半功倍的效果。假如教师无科学研究经历, 也未阅读一定数量的学术专著, 就无法做到看得远, 难以将结论延伸到实际应用。如何及时地更新教学内容, 使学生了解本学科发展的新动向、遇到的新问题、取得的新成果以及在未来发展或实际生活中的应用是一项极富有创造性的劳动。

【例7】不同势场模型及在化学中的简单应用。

在讲授量子力学基本假设和一维势箱之后, 如能进行如表2内容的简单拓展, 即简要介绍其他势场模型特点、相应薛定谔方程及能级公式, 并关联相似化学体系、解释某些性质。这样处理可大大扩展学生的视野, 激发学习兴趣。

表1 AB_n型分子与ML_n型配合物的分子轨道构造原理及比较

AB _n 型分子轨道构造	ML _n 型配合物分子轨道构造
1. 将中心原子A的相关轨道按分子所属点群的不可约表示进行分类(查点群的特征标表); 2. 将B原子的相关轨道按所属点群的不可约表示组成对称性匹配的群轨道SALC(视察法或投影算子法); 3. 按对称性一致原则(群的不可约表示一致)将A的原子轨道与B相关轨道组成的群轨道SALC进行关联,生成成键与反键分子轨道;无对应不可约表示者不能关联,保持非键轨道性质; 4. 电子填充规则。	1. 将中心金属离子M的价轨道按所属点群的不可约表示进行分类(查点群的特征标表); 2. 将配位原子L的相关轨道(σ型或π型)按所属点群的不可约表示组成对称性匹配的群轨道SALC(视察法或投影算子法); 3. 按对称性一致原则(群的不可约表示一致)将M的原子价轨道与配体L相关轨道组成的群轨道SALC进行关联,生成成键与反键分子轨道;无对应不可约表示者不能关联,保持非键轨道性质; 4. 电子填充规则。
<p style="text-align: center;">实例1: CH₄ (T_d)</p>  <p style="text-align: center;">C CH₄ 4×H</p>	<p style="text-align: center;">实例2: [NiCl₄]²⁻ (T_d)</p>  <p style="text-align: center;">Ni²⁺ [NiCl₄]²⁻ 4×Cl⁻</p>
<p style="text-align: center;">实例3: XeF₄ (D_{4h})</p>  <p style="text-align: center;">Xe XeF₄ 4×F</p>	<p style="text-align: center;">实例4: [PtCl₄]²⁻ (D_{4h})</p>  <p style="text-align: center;">Pt²⁺ [PtCl₄]²⁻ 4×Cl⁻</p>
<p style="text-align: center;">实例5: SF₆ (O_h)</p>  <p style="text-align: center;">S SF₆ 6×F</p>	<p style="text-align: center;">实例6: [CrCl₆]⁴⁻ (O_h)</p>  <p style="text-align: center;">Cr²⁺ [CrCl₆]⁴⁻ 6×Cl⁻</p>
<p>AB_n型分子与ML_n型配合物的分子轨道构造方法主要差异:</p> <p>1. 参与构造的相关原子轨道选择的不同(体现在上述要点1和2中)。由于中心A原子d轨道能级过高,一般不参与组合。对比左右两栏可知,AB_n型分子能级图要比配合物简单的多。</p> <p>2. 电子填充顺序指认的区别。为了与晶体场理论相对应,配合物分子轨道理论指定配体的孤对电子占据低能级分子轨道,中心金属M的d电子占据前线区域轨道。如八面体配合物,配体的孤对电子占据a_{1g}t_{1u}e_g轨道,中心金属d电子占据t_{2g}e_g*轨道(右栏中标记为红色的电子),在t_{2g}与e_g*轨道上的具体排布方式取决于分裂能Δ与成对能P的相对大小。AB_n型分子轨道理论中则对电子不作区分,计算其总电子数,依次从低到高填入分子轨道即可。事实上,配合物分子轨道理论并非必须指定配体电子填低能级,中心金属d电子填高能级。</p>	

(待续)

(续表1)

延伸关联:

1. 对称性与简并度密切相关, 对称性降低, 简并度减少, 直至完全消除。如对称性由 T_d 降低到 D_{4h} 时, 不可约表示最高维数由三维降到二维, 即最大简并度由3减小到2。
2. 对 AB_n 型分子或 ML_n 型配合物, 对称性匹配就是指群的不可约表示必须一致。只要不可约表示相同, 一个轨道可以与多个轨道相互作用, 作用效果取决于能量是否相近和重叠程度。另外, 成/反键轨道的概念并非简单对应原子间的成/反键, 如成键轨道在某些原子间可能是反键的, 而反键轨道在某些原子间则可能是成键的。
3. 小分子的电离能、电子亲合能、氧化还原电位、光谱性质、反应性等可以从前线轨道能级结构得到预测。配合物的磁性、吸收光谱、几何构型、水化热等性质均可以从 t_{2g} 与 e_g^* 能隙大小及电子排布方式予以解释。
4. 仅凭视察法或一般性原则无法准确判定能级次序, 特别是前线区域能级密集的配合物。另外, 即使是同类型分子, 因配体与中心金属轨道作用强度的差别, 轨道能级次序也可能发生变化, 例如, 对平面正方形配合物的 a_{1g}^* 与 b_{2g} 轨道在不同配合物中可能发生倒置。准确的能级次序必须通过光谱实验或高级别量子化学计算方法来确定。
5. 目前关于 SF_6 分子成键的争议集中在S原子的 $3d$ 轨道是否参与成键上, 普遍认为S原子的 $3d$ 轨道能量过高, 不参与成键, 也即 e_g 轨道为非键^[8-10]。果真如此的话, 8个成键电子, 6个S—F键, 每个键的键级仅为2/3, 推断S—F键为弱键。事实上 SF_6 极其稳定, S—F键很强。因此我们认为, 当S与6个电负性很大的F原子相连时, S原子具有极高的正性, 引起 $3d$ 轨道收缩, 能级降低, 此时可以参与成键, 使 e_g 轨道的能量有所下降(左栏实例5), 此时12个成键电子, 6个S—F键, 其键级为1, 这就合理解释了 SF_6 的特殊稳定性。

教学基本要求:

1. 了解多原子分子的分子轨道构造原理;
2. 了解群不可约表示符号的含义;
3. 理解对称性匹配的含义在多原子分子轨道构造中就是指群的不可约表示一致;
4. 利用分子轨道能级次序、轨道特征及电子填充情况能够合理解释分子某些性质。

【例8】量子隧道效应与化学反应速率常数计算。

量子力学隧道效应可以解释众多物理现象, 是许多物理器件的核心, 如隧道二极管、扫描隧道显微镜、 α 衰变等现象。在化学反应机理研究中, 速率常数测定或计算是最基本任务之一, 但对质子 H^+ 和H原子转移等反应, 经常出现按照传统过渡态理论(TST)计算获得速率常数比实验测定值要小很多的情况, 这实际就是量子力学隧道效应所致。讲授过一维势箱模型后, 如果能够简单提及有限势垒(V_0)模型, 引出穿透系数(15)式, 并关联物理化学中化学动力学理论, 指出TST未考虑隧道效应的局限, 再根据(15)式中的相关参数, 学生就容易明确在哪些情况下速率常数计算必须修正, 以及理论计算值与实验测定值差别的起源, 加深对量子力学效应的理解, 为解释相关化学现象提供理论依据。

$$T = T_0 \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}a\right) \quad (15)$$

式中 V_0 和 a 分别为势垒高度和宽度, m 为迁移粒子的质量。显然, 穿透系数 T 随 V_0 、 a 及 m 的增大而呈指数下降。对于反应中迁移的基团质量较轻、势垒较低或较窄的反应, 如氧化还原电子转移、质子 H^+ 或H原子转移、 NH_3 等构型反转等反应, 其隧道效应非常显著, 采用TST计算的速率常数误差较大, 必须进行校正处理才能获得可靠的结果。例如, 对于 $H_3PO \rightarrow H_2POH$ 氢迁移异构化反应, 300 K时, 隧道效应小曲率(SCT)校正可使速率常数提高6个数量级^[18]。

我们多年的教学实践表明, 在讲授过一维势箱粒子运动规律后, 花费一刻钟时间进行表2及有限势垒模型简单延伸, 可以激发学生学习结构化学的兴趣, 有利于克服畏难情绪, 起到画龙点睛、事半功倍的作用。

表2 不同势场模型及在化学中的简单应用

势场模型	薛定谔方程	能级公式	延伸应用
一维势箱	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x)$ $0 < x < a$	$E_n = \frac{n^2\hbar^2}{8ma^2}$ $n = 1, 2, 3, \dots$	能量量子化、零点能效应、离域效应、直链共轭多烯的吸收光谱与红移现象等
三维势箱	$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$ $E = E_x + E_y + E_z$ $\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$ $0 < x < a, 0 < y < b, 0 < z < c$	$E = \frac{n_x^2\hbar^2}{8ma^2} + \frac{n_y^2\hbar^2}{8mb^2} + \frac{n_z^2\hbar^2}{8mc^2}$ $= \frac{\hbar^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \Big _{a=b=c}$ $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$	简并、简并度与对称性、立体域效应、金属键自由电子模型、量子点、纳米粒子发射光谱等
圆环势场 ^[11]	$-\frac{\hbar^2}{2mR_0^2} \frac{d^2\psi(\phi)}{d\phi^2} = E\psi(\phi)$ $\psi(\phi) = \psi(\phi + 2\pi), \phi \text{ 为循环坐标}$	$E_n = \frac{n^2\hbar^2}{8mR_0^2}$ $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$	能级结构特点、Frost图、单环共轭多烯芳香性、十八轮烯、吸收光谱等
球面势场 ^[11]	$-\frac{\hbar^2}{2mR_0^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \psi(\theta, \phi) = E\psi(\theta, \phi)$ $0 < \theta < \pi, 0 < \phi < 2\pi$	$E_n = \frac{n(n+1)\hbar^2}{2mR_0^2}$ $n = 0, 1, 2, 3, \dots;$ 简并度为 $(2n+1)$	能级结构特点、球面共轭、C ₆₀ 中的大离域 π 键、C ₆₀ 电子吸收光谱 ^[12] 等
球形势场 ^[13,14]	$-\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi(r)) = E\psi(r)$ $0 < r < R_0;$ 或: $f(r) = r\psi(r)$ $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} f(r) = Ef(r)$	$E_n = \frac{n^2\hbar^2}{8mR_0^2}$ $n = 1, 2, 3, \dots$ 对于局限于晶体中离子空位的电子,并非真空状态,用有效质量 m^* 代替电子质量 m ,并引入介电常数 ϵ ^[15] $E_n = \frac{n^2\hbar^2}{8m^*R_0^2\epsilon^2}$	碱金属卤化物在碱金属蒸气中加热显色(局限在球形正电场中电子, F色心)、碱金属在液氨溶解显色[氨合电子 $e^-(NH_3)_x$]、掺杂剂S ²⁻ /Se ²⁻ /Te ²⁻ 使方钠石着色等现象均属于局域电子其能量量子化的结果 ^[16]
圆柱势场 ^[17]	柱坐标中 $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r, z, \phi) = E\psi(r, z, \phi)$ $0 \leq r \leq a \text{ (圆柱半径)}$ $0 \leq z \leq d \text{ (圆柱高度)}$	$E_z = \frac{n_z^2\hbar^2}{8md^2}$ $n_z = 1, 2, 3, \dots$ $E_r = \frac{\hbar^2 \alpha_{m,n}^2}{2m a^2}$ $\alpha_{m,n} \text{ 为 } m \text{ 级贝塞尔函数的第 } n \text{ 个根, 是量子化的, 由 } n \text{ 和 } m \text{ 决定, 手册中可查得}$	对于 $d \gg a$ 的圆柱体 $E = E_r + E_z \approx E_r$ 碘与淀粉作用显色是电子局限在圆柱体内能量量子化的结果

4 结语

上述8个典型例子是结构化学教学涉及到的重要内容,教学中虽然并非一定要讲授或讲得仔细,但教师首先必须熟悉这些内容的数理基础、来龙去脉及相互关联。在此基础上摸索讲好课的方法与技巧,才是正确提升教学水平的高效方法。高效教学必然是“道”与“技”的有机统一,“道”与“技”交织在一起。常说“教学有法,但无定法”,授课并无固定的模式,不同学科、不同学生、不同教师自然有不同方法,只有在实践中摸索、总结、反思、改进提高。一般来说,走上教学岗位不久的青年教师,注重知识的传授与技能的训练,缺乏“道”的领悟,这无可厚非,因为没有丰富教学经历和理论功底,难于悟出教学内容中的“道”。但对老教师来说,若仍停留在授“技”层面上,是不称职的表现。欲想达到“道”与“技”的有机统一,首先必须具备“站得高、讲得透、看得远”的能力。

参 考 文 献

- [1] 王文亮, 王渭娜, 王素凡, 盛天, 周涛, 魏南. 大学化学, **2024**, *39* (8), 338.
- [2] 王渭娜, 刘峰毅, 王文亮. 大学化学, **2024**, *39* (3), 36.
- [3] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第5版. 北京: 北京大学出版社, 2017.
- [4] 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学——基本原理和从头算(上册). 第2版. 北京: 科学出版社, 2007.
- [5] 顾樵. 量子力学I. 北京: 科学出版社, 2014.
- [6] Griffiths, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics*(影印版). 北京: 机械工业出版社, 2006.
- [7] 刘若庄, 等. 量子化学基础. 北京: 科学出版社, 1983.
- [8] 李蕊, 张嘉宇, 李安阳. 大学化学, **2024**, *39* (2), 392.
- [9] 周公度, 段连运. 结构化学基础(第5版)习题解答. 北京: 北京大学出版社, 2017.
- [10] Norman, N. C.; Pringle, P. G. *Chemistry* **2022**, *4* (4), 1226.
- [11] Atkins, P.; De Paula, J.; Keeler, J. *Atkins' Physical Chemistry*, 12th ed.; Oxford University Press: London, UK, 2023.
- [12] Ball, D. W. *J. Chem. Edu.* **1994**, *71* (6), 463.
- [13] 游效曾. 结构化学计算. 北京: 人民教育出版社, 1982.
- [14] 文军. 量子力学原理及其应用. 北京: 科学出版社, 2018.
- [15] H. E. Hall, 著. 固体物理导论. 朱志远, 译. 北京: 科学出版社, 1983.
- [16] R. E. 纽纳姆, 著. 结构与性能的关系. 卢绍芳, 等译. 北京: 科学出版社, 1983.
- [17] 谢有畅, 徐光宪. 北京大学学报(自然科学版), **1958**, No. 4, 479.
- [18] 王文亮, 王渭娜, 罗琼, 房喻, 李前树. 高等学校化学学报, **2005**, *26* (2), 299.