

计算化学辅助偶极矩测定实验的拓展设计

刘柳斜*, 何婧, 杜嘉丽, 毛双, 李强根*

四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610066

摘要: 结合计算化学, 对现有的物理化学实验教材中的“偶极矩测定”实验进行拓展, 通过势能曲线探究乙酸乙酯的可能结构, 并将偶极矩计算与结构相联系, 同时考虑不同条件对偶极矩计算结果的影响。实验能够从微观角度对宏观现象进行辨析, 并帮助理解结构与性质之间的关系。整个实验坚持“教-学-评”一体化, 实验设计与课程思政有机融合, 通过案例分享、知识探究, 可有效激发学习兴趣和热情, 培养思辨的科学研究能力。

关键词: 物理化学实验拓展; 构象搜索; 偶极矩; 课程思政; “教-学-评”一体化

中图分类号: G64: O64

Extension of Computational Chemical-Assisted Dipole Moment Measurement Experiment

Liuxie Liu*, Jing He, Jiali Du, Shuang Mao, Qianggen Li*

College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China.

Abstract: This study integrates computational chemistry to expand the traditional dipole moment measurement experiment found in physical chemistry textbooks. The potential energy curve is used to investigate possible structures of ethyl acetate, and the dipole moment is linked to these structures. Additionally, the impact of various conditions on the dipole moment calculation is explored. This approach allows for a microscopic analysis of macroscopic phenomena, aiding in the understanding of the relationship between molecular structure and properties. The experiment is designed with an integrated teaching-learning-evaluation framework and aligns with the principles of curriculum-based ideological and political education. Through case studies and knowledge exploration, the experiment effectively stimulates students' interest and fosters critical scientific research skills.

Key Words: Physical chemistry experiment extension; Conformation search; Dipole moment; Course ideological and political education; Integrated teaching-learning-evaluation

随着计算机技术和理论化学计算方法的迅速发展, 已有大量工作将计算化学应用于本科教学中^[1-3]。溶液法是测定分子偶极矩的一种简单易行的方法, 是本科生物理化学实验必选实验之一^[4-7]。实验使用的摩尔极化度 P 与介电常数 ϵ 之间的关系式 $P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$, 该式适用条件为分子间无相互作用力^[8,9]。因此在无限稀释的非极性溶剂的溶液中进行测定, 认为溶质分子所处的状态和气相时相似, 无限稀释溶液中溶质的摩尔极化度 $P_{2,\infty}$, 可以近似为 P 。该近似处理是否对结果有影响? 增加的溶剂是否影响实验结果? 乙酸乙酯的立体分子结构是怎样的? 分子结构与性质之间关系如何? 等等问

收稿: 2024-07-25; 录用: 2024-09-25; 网络发表: 2024-12-16

*通讯作者, Emails: llx@sicnu.edu.cn (刘柳斜); liqgen@sicnu.edu.cn (李强根)

基金资助: 2021年四川师范大学一流课程建设(线上型)项目; 2024年度四川师范大学人才培养质量和教学改革校级项目(2024-3-3)

题, 溶液法很难从实验的角度进行深入讨论。本工作设计了计算化学辅助的偶极矩测定实验, 从构象搜索到性质研究, 可以从微观的角度对实验结果进行探析。在实验的过程中, 通过资料查阅、结果探究等, 将课程思政与知识学习有机融合, 如图1所示。在实验预习、操作、实验报告的各个环节中, 坚持“教-学-评”一体化, 有利于以评促教、以评促学。该工作可作为偶极矩测定的补充实验, 也可作为单独的本科教学实验, 下面对该实验进行了详细的教学设计。

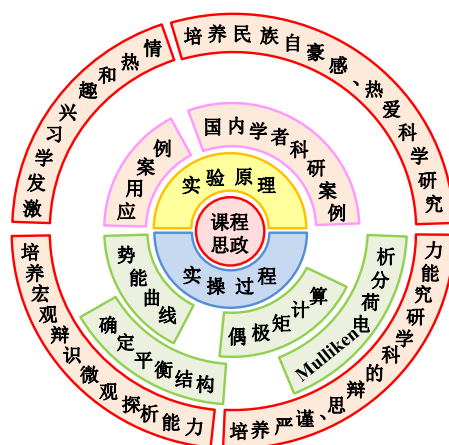


图1 课程思政与实验的融合

1 实验目的

1.1 知识与技能

- (1) 掌握GaussView软件建模的基本方法;
- (2) 掌握Gaussian软件构象搜索、结构优化的方法。

1.2 过程与方法

- (1) 对势能曲线进行分析, 探究能量与结构之间的关系, 并寻找出可能的稳定结构;
- (2) 对偶极矩实验结果进行讨论, 能够体会结构决定性质, 从微观角度对宏观现象进行辨析;
- (3) 通过对偶极矩实验结果进行分析, 体会实验条件对结果的影响。

1.3 情感态度与价值观

- (1) 从偶极矩测定和乙酸乙酯的应用拓展案例分享中, 感受知识的价值, 激发学习的兴趣和热情;
- (2) 从计算化学相关科研成果案例分享中, 提高专业认同感、热爱感, 培养严谨、思辨的科学研究能力。

2 预习(以任务式教学完成)

任务一: 查阅相关资料, 并整理偶极矩的具体应用。

任务二: 查阅相关资料, 并整理乙酸乙酯的具体应用。(任务一和任务二的目标类似, 学生选做一个)

任务三: 查阅相关资料, 并整理我国科研团队提出的密度泛函。

任务四: 查阅相关文献, 并整理我国科研团队在势能曲线(或势能面)方面的相关研究。

3 实验原理

3.1 理论计算方法

随着理论计算方法的发展和计算机性能的提高, 计算化学已成为解决众多化学问题的有力工具。基于量子力学基本假设, 从体系能量算符 \hat{H} 出发, 可以得到关系式:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

该式称为薛定谔(Schrödinger)方程, 是量子力学基本方程式。这里 E 代表体系的能量, Ψ 代表体系的状态函数。对多电子体系, 由于电子之间存在相互作用, 能量算符会包含所有电子的坐标, 薛定谔方程不能进行变数分离, 目前还不能精确求解, 只能求得近似解^[10,11]。为了解决薛定谔方程求解过程中的困难, Hartree-Fock (HF)方法、微扰理论(Møller-Plesset perturbation, MP)等近似方法相继被提出。其中HF方法运算量小, 但对电子间相互作用的处理往往不够准确, 随体系中电子数增多, 计算误差常常会增大^[12]。其他计算精度相对高的方法, 如微扰理论, 运算量又太大, 对于大体系的模拟往往力不从心。

电子密度不仅是众多可观测量的一个, 而且是可以用来计算其他所有可观测量的体系基本物理量^[13]。根据Hohenberg-Kohn定理, 基态电子能量可以用电子密度来描述^[14]。基于此, 一种和前面不同的计算方法——密度泛函理论(Density functional theory, DFT)被提出。对绝大部分常见的体系, 其计算精度超过了HF方法。相对于更高阶的微扰理论等方法, DFT所需计算时间又少很多, 因此DFT备受化学工作者的亲睐。根据处理方法的不同, 又产生了许多不同的泛函, 经典的泛函包括B3LYP、PBE和M06-2X等。

3.2 溶剂的影响

在溶液中, 溶质与溶剂之间会存在相互作用, 故溶剂的加入可能会影响整个体系的物理和化学性质。模拟溶剂影响的理论模型有多种, 根据体系和作用力的差异, 可能需要选择不同的理论模型。其中基于自洽反应场(Self Consistent Reaction Field, SCRF)的极化连续介质模型(Polarized Continuum Model, PCM)是较常用的模型之一, 该模型将溶剂看成一个介电常数为 ϵ 的静电场, 在较低运算量条件下, 能够对溶剂的影响进行预测^[13,15]。

3.3 势能面

分子的能量(势能)和分子内原子的相对位置(坐标)有直接关系, 随着分子内原子间的键长、键角发生变化, 能量会随之相应改变。若坐标只有一个参数发生变化, 这种能量-相对位置变化曲线, 称为势能曲线。若坐标有两个参数发生变化, 即有三个变量(考虑能量), 它们之间的变化关系在三维空间构成一个曲面, 称为势能面^[16]。能量越低相对越稳定, 故通过势能曲线(或势能面)的分析, 可以预测分子的稳定结构、反应机理等。

4 实验条件

计算机, Gaussian软件, GaussView软件。

说明: 本实验对计算机没有特殊的性能要求, 一般的台式机均可进行实验。实验的软件主要包含Gaussian和GaussView两款软件, 这两款软件是计算化学的常用软件。为了方便对计算量和时间进行估计, 我们采用的电脑配置为: CPU采用Intel (R) Core (TM) i5-4590 (4核, 频率3.30 GHz), 内存为8 GB, 系统为64位Windows 10操作系统。实验使用软件版本为Gaussian 09 B.01^[17]和GaussView 5.0.8^[18]。

5 实验步骤

5.1 建模

该实验主要分为三步, 图2展示了主要的实验内容及设计意图。第一步使用GaussView软件进行建模。该步用时约0.5学时。

具体操作: 使用GaussView软件搭建出乙酸乙酯的模型, 并显示出各原子的标签, 如图3所示, 然后保存为Gaussian软件的输入文件, 扩展名为gjf或com。

5.2 构象搜索

采用系统格点搜索法, 固定指定的键长, 对乙酸乙酯中指定的二面角进行扫描, 作出势能随二面角变化的势能曲线, 保存曲线极小点对应的结构。该步用时约1.5学时。

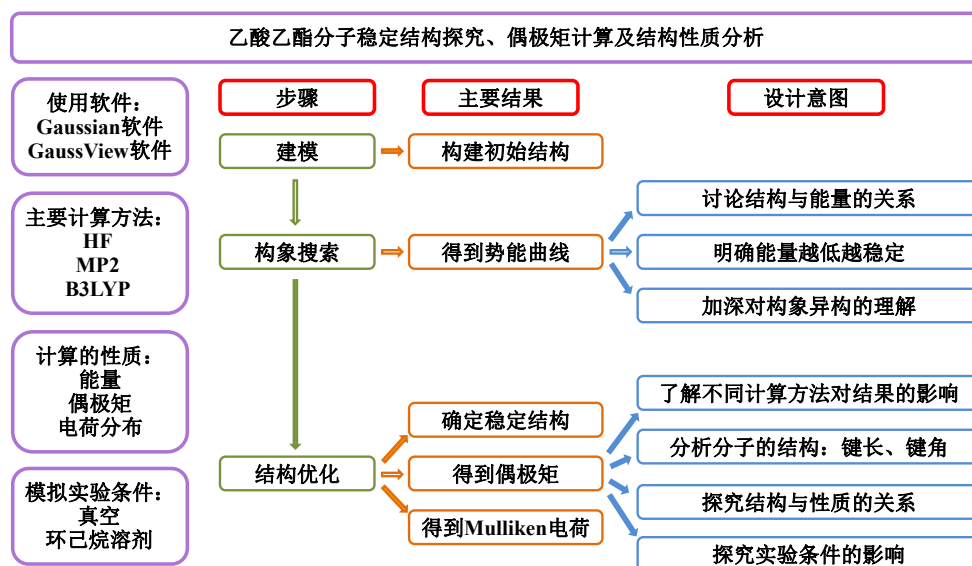


图2 实验主要内容及设计意图

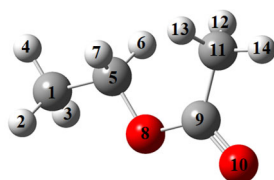


图3 乙酸乙酯的初始结构

具体操作: 使用Gaussian软件打开建模时保存的输入文件, 在“B3LYP/6-31g*”水平上进行计算, 结构优化采用内禀坐标“opt = modredundant”。势能面扫描时固定8和9号原子的键长“* 8 9 * r”, 指定5、8、9、10号原子的二面角每改变5.0度进行计算“5 8 9 10 S 72 5.0”。需要注意的是, 如果建模时原子搭建顺序不同, 原子的标签(序号)则有可能不同。需要根据建模时GaussView软件显示的标签(如图3所示), 对原子序号作相应的修改。修改完成后保存, 并进行构象搜索计算。计算完成后, 使用GaussView软件打开该计算的输出文件, 扩展名为out或log, 依次点击“Results”“Scan”即可画出势能曲线。选中曲线中的两个极小点, 将相应的结构保存为Gaussian软件的输入文件。

设计思路: 乙酸乙酯是三维立体结构, 建模相对较复杂, 且存在构象异构。如果初始结构偏离稳定结构太远, 直接进行结构优化, 可能会大大增加计算量, 甚至可能导致结构优化失败。而且通过二面角扫描绘制出的势能曲线, 能够直观展现出分子构象不同导致的能量变化, 同时佐证能量越低结构越稳定。此外通过势能曲线的分析, 可帮助学生加深对构象异构的理解。DFT是处理多电子体系的一种重要方法, 对很多体系计算结果可靠, 且用时较短。故该步采用DFT中的经典泛函B3LYP, 在保证计算结果可靠性的基础上, 同时考虑计算时长, 基组采用6-31g*。

5.3 结构优化和偶极矩计算

对第二步得到的两个极小点结构, 放开所有的键长和键角, 采用不同的计算方法, 分别进行柔性结构优化, 同时计算偶极矩, 分析电荷分布。该步计算用时约2学时。

具体操作: 使用Gaussian软件打开两个极小点结构的输入文件, 在“B3LYP/6-311++g**”水平上进行结构优化“opt”, 考虑频率“freq”, 并考虑溶剂化效应, 溶剂选择实验使用的环己烷“SCRF (PCM, solvent = cyclohexane)”。修改完成后保存, 并进行结构优化计算。计算完成后, 使用GaussView软件打开输出文件, 依次点击“Results”“Vibrations”查看频率, 无虚频则为稳定结构。再点击“Results”

“Summary”查看偶极矩的计算值。两个极小点结构的偶极矩不相同，其中一个与实验测量值接近，另一个相差较大，通过比较确定乙酸乙酯的最稳定结构。对最稳定结构，使用GaussView软件查看三维立体结构，以及各键长、键角和电荷分布，再使用HF、MP2两种方法，考虑溶剂化效应进行结构优化，探究不同近似方法的影响。同时使用B3LYP方法，去掉溶剂化效应(即真空条件)进行结构优化，探究实验条件的影响。

设计思路：构象搜索限定了部分键长和二面角进行计算，故势能曲线中极小点对应的结构并非最稳定结构，需要放开所有的键长和键角再进行结构优化。结合结构化学中，多电子体系的薛定谔方程无法进行变数分离而不能精确求解，需要进行近似处理。我们选择了结构化学教材中常提到的HF法，以及目前计算化学常用的DFT中的泛函B3LYP，同时还选择了精度相对较高的二阶微扰MP2法，基组采用6-311++g**。可以帮助理解不同近似求解方法的结果差异，同时学习近似解决问题的科学方法。偶极矩是分子在真空条件下的性质，而实验是在环己烷溶剂中利用溶液法进行测定。故该计算还考虑了真空条件和环己烷溶剂，两个不同的实验条件，探究实验条件对结果的影响，建立思辨的科学思维。通过对两个极小点结构的计算，并与实验结果相比较，可以探究出乙酸乙酯的最稳定结构，以及电荷分布，从而加深对结构决定性质的理解。且在不借助大型实验仪器的基础上，可以从理论上预测结构的键长和键角，培养宏观辨识微观探析的核心素养。

6 结果分析

对应教学目标和实验步骤，实验报告涉及到的结果分析主要包含四个方面：势能曲线与构象异构；结构与偶极矩的关系；Mulliken电荷分布讨论；计算条件对结果的影响。以下为实验报告结果分析的参考内容。

6.1 势能曲线与构象异构

在B3LYP/6-31g*水平上，对乙酸乙酯分子的能量随5、8、9、10原子间的二面角变化进行了扫描，图4展示了计算得到的势能曲线。势能曲线上有两个极小点，分别对应羰基和乙基处于反式构象(a)和顺式构象(b)。其中顺式构象的能量更低，该结构对应最稳定的结构。

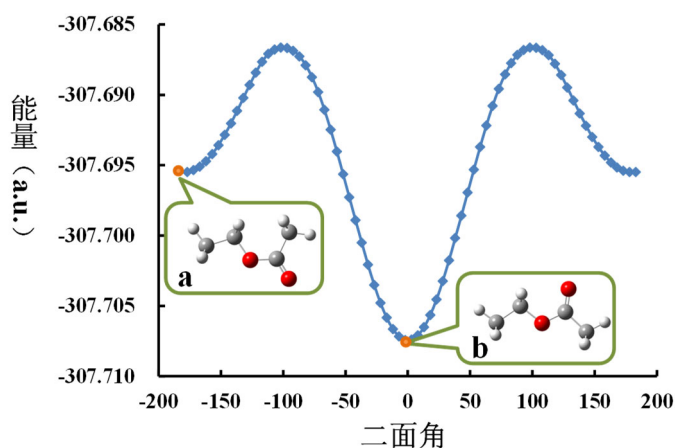


图4 势能曲线及扫描点对应的结构

(a) 反式构象；(b) 顺式构象

6.2 结构与偶极矩的关系，以及Mulliken电荷分布讨论

在B3LYP/6-311++g**水平上，考虑溶剂环己烷，对两个极小点结构a、b进行优化，偶极矩分别为5.36、2.33 D，如表1所示。计算结果与文献值(1.78 D)进行比较，可得优化后的b为最稳定结构。因此，从能量和性质分析的角度，均印证了乙酸乙酯的结构为b。表2和表3进一步展示了乙酸乙酯分

子稳定结构的主要键长和键角，此外乙酸乙酯的主要分子骨架，所有碳原子和氧原子几乎处于同一平面。图5还展示了Mulliken电荷分布。由图5可见，乙酸乙酯顺式构象无对称中心，正负电荷重心不重合，偶极矩不等于零。可见结构决定性质，性质能反映结构，结构与性质息息相关。

表1 不同条件下偶极矩(D)的计算结果

构象异构	环己烷溶剂			真空
	B3LYP	HF	MP2	B3LYP
a	5.36			
b	2.33	2.47	2.39	2.09

表2 乙酸乙酯的主要键长(Å)

原子序号	C1-C5	C5-O8	O8-C9	C9-O10	C9-C11
键长	1.51	1.45	1.35	1.21	1.51

表3 乙酸乙酯的主要键角

原子序号	C1-C5-O8	C5-O8-C9	O8-C9-O10	O9-C9-C11
键角	107.6°	117.0°	123.4°	111.2°

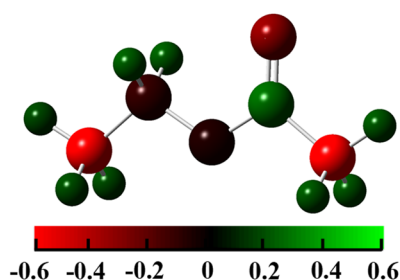


图5 乙酸乙酯的Mulliken电荷(a.u.)

6.3 计算条件对结果的影响

对乙酸乙酯的顺式构象b，还考虑了计算方法、溶剂效应等条件对偶极矩计算结果的影响，如表1所示。首先考虑计算方法的影响，在溶剂环己烷存在时，分别在HF/6-311++g**、MP2/6-311++g**水平上进行结构优化，计算得到的偶极矩分别为2.47、2.39 D。不同近似计算方法对计算结果有影响，在科学研究时，需要多考虑不同的近似方法，从中选择更可靠的近似方法来解决问题。其次考虑溶剂效应的影响，在B3LYP/6-311++g**水平上，去掉溶剂，即在真空条件下再次进行结构优化，得到其偶极矩为2.09 D。真空条件与环己烷溶剂条件下的结果不同，可见在科学研究时，需要充分考虑实验条件的影响，并详细记录实验的条件。

7 实验评价

教学评价应持续存在于教学过程中，它是教与学过程中的重要组成部分，应贯穿于教学的每一个环节^[19]。基于张树永等“高等学校化学类专业物理化学实验教学内容与教学要求建议”^[20]中提出的物理化学实验能力和素质培养要求，结合本实验的教学目标、知识内容和特点，制定了本实验的评价点以及评价标准，如表4所示。教师参考该评价标准进行过程性考核，有利于以评促教。同时将评价结果及时反馈给学生，也有利于以评促学。

表4 实验的评价点和评价参考标准

实验环节	评价点	评价参考标准		
		评价参考标准	评价参考标准	评价参考标准
预习	任务一	能够查阅与偶极矩应用切实相关的4篇及以上文献资料, 并进行总结整理, 语言通顺, 条理清晰。从中感悟所学知识的重要性, 并对学习表现出兴趣, 态度非常积极	能够查阅与偶极矩应用切实相关的2-3篇文献资料, 并进行总结整理, 语言较通顺, 条理较清晰, 态度较积极	查阅与偶极矩应用切实相关的1篇文献资料, 态度敷衍
	任务二	能够查阅与乙酸乙酯应用切实相关的4篇及以上文献资料, 并进行总结整理, 语言通顺, 条理清晰。从中感悟所学知识的重要性, 并对学习表现出兴趣, 态度非常积极	能够查阅与乙酸乙酯应用切实相关的2-3篇文献资料, 并进行总结整理, 语言较通顺, 条理较清晰, 态度较积极	查阅与乙酸乙酯应用切实相关的1篇文献资料, 态度敷衍
	任务三	能够查阅我国科研团队提出的密度泛函4个及以上。且通过整理文献, 对密度泛函理论有深入的理解。语言规范通顺, 条理清晰, 态度非常积极	能够查阅我国科研团队提出的密度泛函2-3个。且通过整理文献, 对密度泛函理论有一定的理解。语言较规范通顺, 条理较清晰, 态度较积极	能够查阅我国科研团队提出的密度泛函1个, 或仅展示密度泛函的名称, 未作任何拓展说明, 态度敷衍
	任务四	能够查阅势能面相关科研团队的最新文献4篇及以上, 并总结整理势能面的应用。语言规范通顺, 条理清晰, 态度非常积极	能够查阅势能面相关科研团队的最新文献2-3篇, 并总结整理势能面的应用。语言规范较通顺, 条理较清晰, 态度较积极	能够查阅势能面相关科研团队的文献1篇, 态度敷衍
操作	建模	熟练运用GaussView软件构建乙酸乙酯的模型, 主动帮助同学解决问题	能够运用GaussView软件构建乙酸乙酯的模型	在教师或同学帮助下, 能够运用GaussView软件构建乙酸乙酯的模型
	构象搜索	能够根据计算需求熟练修改关键词, 并熟练运用Gaussian软件进行二面角扫描计算。熟练运用GaussView画出势能曲线, 保存极小点的结构。主动帮助同学解决问题	能够根据计算需求修改关键词, 并运用Gaussian软件进行二面角扫描计算。能够运用GaussView画出势能曲线, 保存极小点的结构	在教师或同学帮助下, 能够运用Gaussian软件进行二面角扫描计算。能够运用GaussView画出势能曲线, 保存极小点的结构
	结构优化	能够根据计算需求熟练修改关键词, 并熟练运用Gaussian软件进行结构优化、偶极矩、电荷计算。熟练运用GaussView软件查看计算结果。主动帮助同学解决问题	能够根据计算需求修改关键词, 并运用Gaussian软件进行结构优化、偶极矩、电荷计算。能够运用GaussView软件查看计算结果	在教师或同学帮助下, 能够运用Gaussian软件进行结构优化、偶极矩、电荷计算。能够运用GaussView软件查看计算结果
实验报告	整体情况	各要素齐备, 技术用语准确, 符号统一, 编号齐全, 书写工整规范, 图表完备、整洁、正确	各要素齐备, 技术用语较准确, 书写较工整规范, 图表完备	要素不齐, 用语不够准确, 书写潦草, 图表不齐
	结果讨论	对实验结果分析全面透彻, 明确能量越低越稳定, 结构与性质之间的辩证关系。能够体会计算化学的优势, 并深刻认识不同计算方法、实验条件对计算结果的影响。语言通顺, 条理清晰, 呈现出非常好的科学探究和思辨能力	对实验结果分析较全面, 语言较通顺, 条理较清晰, 呈现出一定的科学探究和思辨能力	对实验结果分析肤浅, 语言不通, 逻辑混乱, 没有呈现出科学探究和思辨能力

8 总结与展望

使用溶液法测定物质的偶极矩, 很难从微观的角度进行深入的辨析。而计算化学已发展到非常成熟, 可以对很多实验结果进行可靠的预测, 并可以从原子、分子的水平上进行探究。本工作利用计算化学辅助对偶极矩测定实验进行拓展, 可以加深对势能曲线的理解, 探究结构与性质的关系, 讨论实验条件、近似方法对实验结果的影响。该工作有助于激发学习兴趣与热情, 提高宏观辨识微观探析的核心素养, 培养严谨、思辨的科学研究能力。该实验可作为溶液法测定偶极矩的补充实验, 也可作为单独的计算化学实验。实验对软硬件要求不高, 利于在物理化学实验教学中广泛推广, 具有普适性。此外, 计算结果与实验有机融合, 实验的设计思路可以应用于其他实验教学, 例如本科有机化学合成实验的教学, 可以利用计算化学对产物的结构和性质进行预测, 对反应机理进行探究, 实验设计思路也具有普适性。在实验的各个环节中, 坚持“教-学-评”一体化, 这有利于提高教学效果。

参 考 文 献

- [1] 杨一莹, 张冬菊. 大学化学, **2024**, *39* (3), 327.
- [2] 许真铭, 郑明波, 刘振辉, 刘庆生. 化学教育(中英文), **2024**, *45* (6), 91.
- [3] 孙冰清, 张婷, 刘磊. 化学教育(中英文), **2023**, *44* (24), 103.
- [4] 许文华, 岳可芬, 马洁, 张萍. 大学化学, **2022**, *37* (7), 2109007.
- [5] 张岩, 周立敏, 高先池, 李琴. 山东化工, **2022**, *51* (2), 187.
- [6] 孟晓燕. 山西化工, **2015**, No. 6, 100.
- [7] 肖鹤鸣, 江明, 俞马宏, 丁海清. 有机化学, **1991**, *11*, 595.
- [8] 孙文东, 陆嘉星. 物理化学实验. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2014: 206–211.
- [9] 庄继华. 物理化学实验. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 164–170.
- [10] 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: 39–40.
- [11] 李炳瑞. 结构化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2012: 67–70.
- [12] 王荣顺, 潘秀梅. 结构化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2017: 51–53.
- [13] 帅志刚, 邵久书. 理论化学原理与应用. 第1版. 北京: 科学出版社, 2008: 14–15.
- [14] 李奇, 黄元河, 陈光巨. 结构化学. 第1版. 北京: 北京师范大学出版社, 2012: 258–259.
- [15] Li, Q. G.; Xu, K.; Ren, Y. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (17), 3878.
- [16] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学(下册). 第5版. 北京: 高等教育出版社. 2010: 235–238.
- [17] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; et. al. *Gaussian 09*, Revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, USA, 2010.
- [18] Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. *GaussView*, Version 5; Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, USA, 2009.
- [19] 伍芳丽, 喻建军, 娄珀瑜. 化学教育(中英文), **2022**, *43* (7), 38.
- [20] 张树永, 范楼珍, 淳远, 刘永梅, 田福平, 白云山, 宋淑娥. 大学化学, **2022**, *37* (6), 2108061.