

分子水平上的虚拟仿真实验之思政元素的挖掘与提炼 ——以“高分子的构象、形态及尺寸的模拟与计算”项目为例

朱平平^{1,2}, 谢永军³, 易院平⁴, 黄渝¹, 周强^{1,2}, 肖石燕¹, 杨海洋¹, 何平笙¹

¹ 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026

² 化学国家级实验教学示范中心(中国科学技术大学), 合肥 230026

³ 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026

⁴ 中国科学院化学研究所, 北京 100190

摘要: 高分子的构象、形态及尺寸的模拟与计算, 是分子水平上的虚拟仿真实验项目, 结合诺贝尔奖获得者 de Gennes 和 P. J. Flory 的理论工作、由项目组自身教研成果转化、师生合作研发而成。与小分子化合物相比, 高分子的研究方法有很大的不同, 特别是需要采用统计方法来描述高分子链的构象、形态, 计算高分子链的平均尺寸, 这是经典的物理化学方法所不能完成的。本项目从研发到教学实践、再经改进, 教学内容的更新优化中, 自然融入了诺贝尔奖成果、哲学思想、科学思维、学科发展史、教研成果等多个维度的思政元素。

关键词: 分子水平上的虚拟仿真实验; 量变引起质变; 科学思维; 诺贝尔奖成果; 高分子链的柔性

中图分类号: G64; O6

Excavation and Extraction of Ideological and Political Elements for the Virtual Simulation Experiments at Molecular Level: Taking the Project “the Simulation and Computation of Conformation, Morphology and Dimensions of Polymer Chains” as an Example

Pingping Zhu^{1,2,*}, Yongjun Xie³, Yuanping Yi⁴, Yu Huang¹, Qiang Zhou^{1,2}, Shiyan Xiao¹, Haiyang Yang¹, Pingsheng He¹

¹ School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China.

² National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (University of Science and Technology of China), Hefei 230026, China.

³ Hefei National Research Center for Physical Sciences at the Microscale, Hefei 230026, China.

⁴ Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China.

Abstract: Simulating and calculating the conformation, morphology and dimensions of polymer chains, is a virtual simulation experiment project at the molecular level. It is based on the theoretical work of Nobel laureates de Gennes and P. J. Flory, and is developed through the transformation of the project team's own teaching and research achievements and collaborative research and development between teachers and students. Compared with small molecular compounds, the research methods for polymer chains are significantly different, especially in the need to use statistical methods to describe the conformation and morphology of polymer chains, and calculate the average

收稿: 2023-09-18; 录用: 2023-10-12; 网络发表: 2023-11-07

*通讯作者, Email: zhupp@ustc.edu.cn

基金资助: 安徽省质量工程项目(2021kcszsfkc469); 2023 年度中国科学技术大学校级本科质量工程项目; 2023 年度中国科学技术大学研究生院教育创新计划校级教改项目; 教育部首批虚拟教研室(大学化学实验课程群虚拟教研室)建设项目

dimensions of polymer chains. This cannot be achieved by classical physical chemistry methods. From development to teaching practice and subsequent improvements, the project naturally incorporates ideological and political elements from multiple dimensions such as Nobel Prize achievements, philosophical thoughts, scientific thinking, the history of disciplinary development, and teaching and research achievements were integrated into the update of teaching content.

Key Words: Virtual simulation experiment project at molecular level; Quantitative change leads to qualitative change; Scientific thinking; Nobel Prize achievement; Flexibility of polymer chain

1 引言

被誉为“当代牛顿”的科学大师、诺贝尔奖获得者P. G. de Gennes (德热纳)提出“软物质”的概念,软物质的显著特征是,只要受到相对微弱的作用力,就可以发生从形状到性质的改变。高分子材料就是典型的软物质,如橡胶,其特有的高弹性与高分子的构象、形态及尺寸问题紧密关联。与小分子化合物相比,高分子微观结构的研究方法有很大的不同,特别是需要采用统计方法来描述高分子链的构象、形态、尺寸等,这是经典的物理化学性质方法所不能完成的,这也是本虚拟仿真实验教学项目在高分子学科学习中所具有的重要性。

本项目结合了诺贝尔奖获得者de Gennes和P. J. Flory的理论工作,由项目组自身教研成果转化而成,由师生共同开发、改进,并不断完善。2018年该项目获批为国家虚拟仿真实验教学项目,2020年入选首批国家级一流本科课程(虚拟仿真实验教学类)^[1]。这部分工作也是2018年国家级教学成果二等奖的重要内容之一。

2 思政元素的挖掘与提炼

2.1 引入“量变引起质变”的哲学思考:助力学生深刻理解高分子特有的结构问题

2.1.1 高分子链的形态

小分子化合物不存在什么形态的问题。高分子是由很大数目(10^3 – 10^5 数量级)的结构单元所组成,每个结构单元相当于一个小分子,结构单元间以化学键连接成高分子,主链上单键的内旋转(图1)使得链单元在空间的排布不断发生改变,就有了链的形态问题。如,聚乙烯等碳链高分子主链上每一个C–C单键都可以发生不同程度的内旋转,高分子可能的构象数目几乎是天文数字。在分子链内旋转时,链的形态和尺寸都会跟着变化,因此除用经典的物理化学方法研究高分子链的化学结构以外,还需要对高分子链的构象、形态、尺寸等作统计的描述。

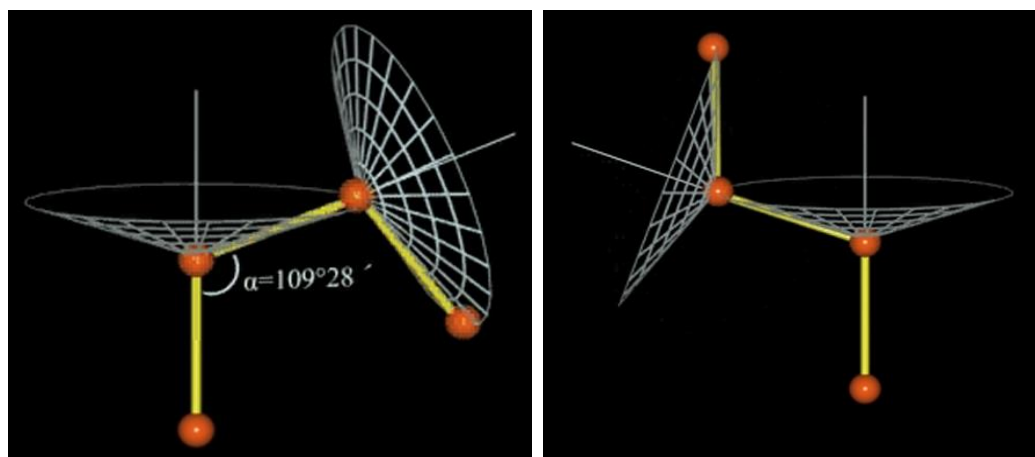


图1 主链上C–C单键的内旋转

2.1.2 高分子链的柔性

由统计规律可知，高分子链在不受外场作用的情况下，自发地呈蜷曲的形态，使构象熵趋于最大。

然而，整个高分子链呈一条锯齿形的伸直链形态的概率是最小的，此时高分子链中所有相邻的3个C—C单键都取反式构象。这是因为反式与左、右式的能量相差不多，相邻键取什么构象的概率差别也就不大，而热运动使得主链上单键的内旋转很容易发生，这几种基本构象之间可以通过单键内旋转来实现转换，这样在某一时刻必有部分相邻的3个C—C单键取左、右式构象，实际的分子链必然是蜷曲的，其尺寸(如，末端距，即链两端之间的直线距离)要比伸直链小得多。

高分子链自发地取蜷曲形态的特性称为柔性。柔性的根本原因是因为高分子的“大”，量变引起质变，因此可以说，柔性是高分子结构上的重要特征，它是高分子特有的，是高聚物许多特性(如橡胶的高弹性)的根本。

2.1.3 高分子链形态和尺寸的模型描述

如图2a所示，一个不存在链单元间相互作用的孤立高分子链的形态模型是无规行走(Random Walk, 缩写为RW)。链的均方末端距 $\overline{h^2}$ 和均方回转半径 $\overline{R^2}$ 与步数(代表链长) N 成正比， $\overline{h^2}_{RW} \propto N$ ， $\overline{R^2}_{RW} \propto N$ ，这一结果与空间维数无关，对于一维、二维、三维甚至更高的维数都能成立。

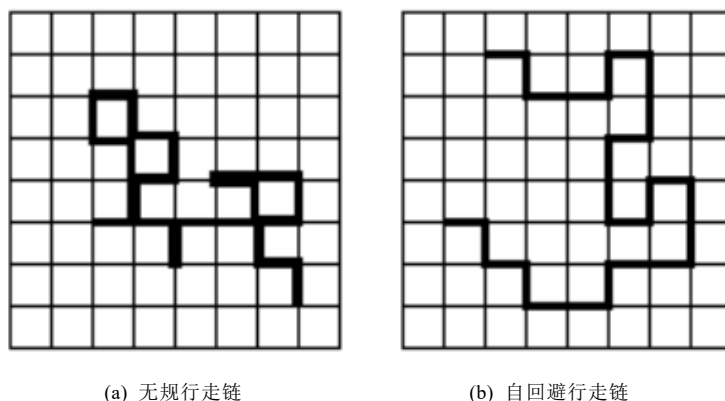


图2 高分子链形态的模型描述

如果存在链单元间的远程相互作用和排除体积效应，则要用自回避行走模型(Self Avoiding Walk, 缩写为SAW)。如图2b所示，与无规行走链不同，自回避行走链的任何两个链单元不可能占据同一个位置，即要回避以前已经走过的地方。显然SAW链比RW链要扩张一些， $\overline{h^2}$ 和均方回转半径 $\overline{R^2}$ 与 N 的标度率发生了变化，即具有大于一次方的关系， $\overline{h^2}_{SAW} \propto N^{2\nu}$ ， $\overline{R^2}_{SAW} \propto N^{2\nu}$ ，这里 $\nu > 1/2$ 。

诺贝尔物理学奖获得者de Gennes等采用了临界现象的理论处理方法，得出 ν 与晶格维数 d 有关^[2,3],

$$\nu = 3/(d + 2)$$

理论上，晶格可以是一维、二维、三维或四维等。当 $d=1$ 时， $\nu=1$ ， $\overline{h^2} \propto N^2$ ，显然，在一维晶格中只有这种可能性；当 $d=2$ 时， $\nu=0.75$ ， $\overline{h^2} \propto N^{1.5}$ ，这是二维单分子层情况；当 $d=3$ 时， $\nu=0.6$ ， $\overline{h^2} \propto N^{1.2}$ ，这与诺贝尔化学奖获得者P. J. Flory的理论以及实验结果都相符；当 $d=4$ 时， $\nu=0.5$ ， $\overline{h^2} \propto N$ ，这表明高分子链单元的排布恰好可以用“无规行走”模型描述，也就不必考虑回避问题。

然而，上述用二维单分子层检验de Gennes提出的均方末端距 $\overline{h^2}$ 、均方回转半径 $\overline{R^2}$ 与 N 的标度关系是不实际的，这是因为单分子层与支撑单分子层的介质间可能存在的相互作用对单分子层中高分

子链形态的影响不能忽视，所以， $\overline{h^2} \propto N^{1.5}$ 、 $\overline{R^2} \propto N^{1.5}$ 较难用实验验证，但可以尝试用计算机方法来模拟。本项目的设计正是结合了诺贝尔奖获得者de Gennes的理论工作，项目组应用自编的改进型四位置模型，模拟二维空间中的SAW、RW链，并确定上述 $\overline{h^2}$ 和 $\overline{R^2}$ 与 N 的标度关系^[4]。

2.2 强化科学思维的训练与运用：牢固建立微观结构与宏观性能之间的内在联系及基本规律

启发学生运用科学思维方式，深刻理解从小分子到高分子、再从高分子链的柔性到橡胶高弹性的微观机理(图3)。

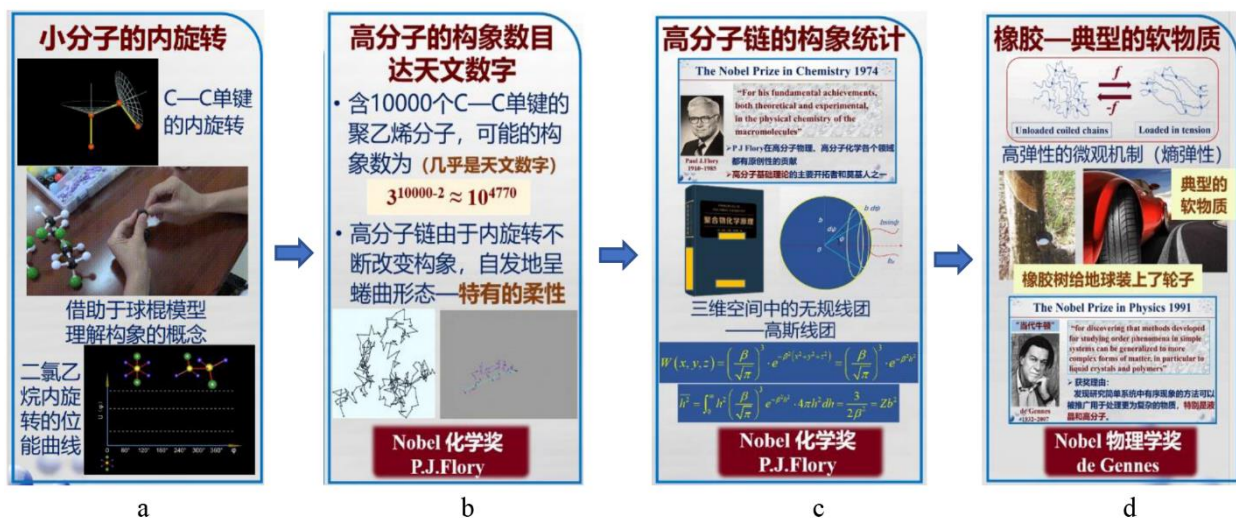


图3 微观结构与宏观性能的关系之高分子链特有的柔性及橡胶独特的高弹性的内在联系

如图3所示，

- 我们通常借助于分子结构模型搭建小分子，理解单键内旋转对构象的影响。
- 然而，因为高分子的“大”，一个含10000个C—C单键的聚乙烯分子，可能的构象数几乎是天文数字，这就是高分子链柔性的本质。
- 显然，与小分子相比，高分子的研究要点、研究方法有很大的不同，需要对它的微观结构作统计描述。这正是量变引起了质变。
- 进一步，启发学生思考橡胶高弹性的微观机制以及软物质的典型特征。橡胶的高弹性是高分子链的柔性在力学性能上的突出反映。如在不大的拉伸力作用下，高分子链通过单键的内旋转从蜷曲状态逐渐伸展开来，在宏观上表现为橡胶的高弹形变；除去拉伸力，高分子链又自发地从伸展状态回复到蜷曲状态，使构象熵趋于极大。

2.3 引导学生深度参与教学研究：学以致用，实现教与学的相互促进

2010年，主讲教师在《大学化学》发表教研论文^[5]，分享教学团队在国内高校率先采用分子模拟法开展“高分子物理实验”教学的成功案例(图4)。

其中，项目3、4的自主研发均有本科生或担任助教的研究生参与。项目3由教学团队教师杨海洋指导本科生研发完成。1998级本科生易院平(现为中国科学院化学研究所研究员、博士生导师)，在本科毕业论文设计中，结合课程中融入的诺贝尔奖成果，改进了四位置模型，采用键长涨落算法开发了分子模拟软件，所模拟结果与诺贝尔奖获得者de Gennes的理论值一致。2003年该软件便投入本科教学^[4]。经过十多年的教学实践，再经教学团队不断改进，如，采用Javascript进行模拟计算，采用HTML5的canvas技术进行分子形态显示，开发成单页面应用(SPA)，使用户界面响应快捷，实时仿真

分子形态。可以即时调整各种参数，系统进行实时计算，并展现分子形态，最后将均方末端距、均方回转半径等计算结果与输入参数的关系以拟合曲线显示。由于采用HTML5技术，学生可以通过电脑、移动端等多种用户终端进行访问。图5显示，手机端即可开展实验。



图4 采用分子模拟法开展教学



图5 手机端也可以开展实验

此外，2006年，教学团队与助教谢永军(当年的博士研究生，原1994级本科生)合作开发了项目4^[6]。项目1、2，早期引自中国科学院化学研究所科研成果，我们将该科研成果转化为教学项目^[7]，已应用于多所高校，华东理工大学还将此类项目编入了《高分子科学实验》教材。鉴于分子模拟方法的不断进步，2023年春季学期的助教黄渝(在读博士研究生，原2018级少年班学院本科生)采用“Gaussview”软件开发了2个相关教学内容的新项目，以替代原项目1、2，即将用于2023年秋季学期的本科教学。

3 结语

本项目从研发到教学实践、再经改进,教学内容的更新优化中,自然地融入了诺贝尔奖成果、哲学思想、科学思维、学科发展史、教研成果等多个维度的思政元素。

在中国科学技术大学(中国科大),“高分子物理实验”是高分子方向学生必修的专业核心基础课,80学时。秉持“基础宽厚实,专业精新活”的中国科大教学传统,团队总结出“三个及时融入”的理念(即,及时把科研成果融入课程教学,及时把教学研究成果融入课程教学,及时把新技术、新方法融入课程教学)^[8,9],实现教学内容的动态调整,以确保课程的“两性一度”(即高阶性、创新性和挑战度),而思政元素就蕴含在持续建设的教学内容中。

同时,通过引导学生参与教学项目的开发,有效助力了师生学习共同体的构建,实现教与学的相互融合、相互促进。

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国教育部. 教育部印发《教育部关于公布首批国家级一流本科课程认定结果的通知》. [2023-06-05]. http://www.moe.gov.cn/srcsite/A08/s7056/202011/t20201130_502502.html
- [2] de Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, USA, 1979.
- [3] de Gennes, P. G. 高分子物理学中的标度概念. 吴大诚, 刘杰, 朱谱新, 等译. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [4] 杨海洋, 易院平, 朱平平, 何平笙. 高分子通报, **2003**, No. 5, 76.
- [5] 朱平平, 何平笙, 杨海洋, 梁好钧. 大学化学, **2010**, 25 (4), 41.
- [6] Xie, Y. J.; Yu, H. T.; Yang, H. Y.; Shi, Q. W.; Zhang, X. Y. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2006**, 349, 15.
- [7] 何平笙, 杨小震. 高分子通报, **2000**, No. 1, 86.
- [8] Liu, M. D.; Huang, L. Q.; Zhang, W. N.; Wang, X. C.; Geng, Y. Y.; Zhang, Y. H.; Wang, L.; Zhang, W. B.; Zhang, Y. J.; Xiao, S. Y.; *et al.* *Nat. Nanotechnol.* **2022**, 17 (5), 541.
- [9] Mahmood, A.; Irfan, A.; Wang, J. L. *Polym. Chem.* **2022**, 13 (42), 5993.