

# 前 言

2014 年，浙江大学获首批化学化工类国家级虚拟仿真实验中心。2015 年，浙江大学化学系和化学工程与生物工程学院对《高等物理化学》、《化学反应工程基础》、《化工工艺学》和《精细有机合成》等课程体系进行了重大改革，将虚拟仿真实验融入本科理论与实验课程的教学。为帮助学生更加深入地理解并掌握教学内容，提高学生应用理论知识的能力和技能，改革后的《高等物理化学》课程增设了实习（上机操作）环节，并使其与理论教学并重，二者交替展开，穿插进行。该课程力图让学生在原子、分子层面上更深刻地理解物质的物理、化学性质与行为的本质，并领略其中的精妙，并且能够应用于其后续学习、科研工作中解决相关实际问题。改革后的《化学反应工程基础》、《化工工艺学》和《精细有机合成》课程将部分实验以虚拟仿真实验的形式为学生提供更广阔的自主学习机会。

本书是与化学、化学工程专业《物理化学》、《高等物理化学》、《化学反应工程基础》、《化工工艺学》和《精细有机合成》等相关课程的理论教学相配套的实践实习教学部分，多是任课教师与相关领域教学、科研人员基于多年的教学经验和科研成果，经过精心挑选与组织整理，并吸取了国内外相关教材的优点编写而成。

物质系统的计算可以大致可分成三个层次：一、电子结构层次，这主要涉及电子、原子和分子；二、分子聚集体层次，这主要涉及分子及其聚集体；三、耦合结构元素的有限元层次，这可以认为是宏观状态。在这本书的第一、二部分，即理论模拟部分，我们将主要处理物质系统的前两个层次，分别涉及第一性原理方法和分子动力学方法。虽然一些关于量子化学理论基础和统计热力学的非常详细的书籍和文章都是可供利用的，但对于这些新方法的新手来说，要快速学习并掌握这些方法和工具，让他们真正地完成上述领域中的常规计算仍然十分困难。因此，我们的目标是在理论和实用之间寻求一个平衡点，使学生或读者能够有计划地学习并运用量子化学和统计热力学，这种平衡不可避免地意味着某些基础理论将以有限的方式进行呈现。在本书的第三部分，我们将采用虚拟仿真实验的形式呈现物质形态的第三个层次，即宏观状态。我们依托虚拟现实、多媒体、人机

交互、数据库和网络通讯等技术，构建高度仿真的虚拟实验环境和实验对象，进行虚拟仿真实验教学，这不仅可以避免实体化学化工类实验所带来的各种风险，更能打破时空限制实时实地给学生提供虚拟仿真的实验条件，让学生在虚拟环境中开展实验，达到教学大纲所要求的教学目标。

作为量子化学和统计热力学的实际应用部分，计算化学（主要涵指计算量子化学和分子模拟）已经成为实验和理论研究强有力的方法与手段，通过计算机能力的持续提升和不断创新的新计算方法，计算化学已成为科学研究中成长最快的领域之一，它在分子、原子和亚原子尺度以及大量分子聚集体层面的解读与预测能力使众多的学科受益，当然也包括化学学科本身。计算量子化学和分子模拟经过几十年的长足发展，不论在基础理论还是在应用方面，都取得了巨大的成就。目前计算化学在化学、化工、材料、生命科学等领域引起了理论和实验工作者的广泛关注。

计算量子化学和分子模拟正在快速地成为理论化学的一个重要分支，其重点是通过计算来解决与化学相关的问题。但是对于初学者来说，主要有三个方面必须得到重视：（1）基础理论。使用者必须清楚地知道所做计算基于的基本理论架构、基本假设、基本方法和主要近似是什么。（2）技术问题。如何选择计算方法和计算程序，实际运用程序和如何在输出结果中寻找你所需要的信息和数据。（3）计算结果质量评价。计算出来的数据到底有多可信，计算误差有多大，计算结果的置信度如何，等等。

随着计算机程序的发展，计算化学程序变得更加容易使用。现代的程序往往是在一个图形界面上与用户进行交互，许多方法已成为“黑盒子”程序：似乎只要你画出分子，你就可以进行计算，这实际上意味着你已经不再需要在理论方面训练有素就有可能进行相对复杂的计算。计算的容易实现意味着计算结果质量评价已经成为计算化学的关键问题。进行一系列的计算很容易，但所得结果却可能毫无意义。计算程序不会告诉你所选择的方法对你所研究的问题是否有效。因此，计算结果的质量评估是一项必须的任务。然而，这比仅仅运行程序需要更多的经验和洞察力，需要对方法背后的理论有一个基本的了解，并且了解其他系统的方法的性能。如果你正在开拓新的领域，在没有以前的经验的时候，你需要一种检验结果的方法。缺乏合理的质量评价往往是人们对计算化学结果存疑的一个重要

原因。特别是如果你希望做预测，而不仅仅是重复已知的结果，你更加需要能够判断结果的质量。但这是迄今为止计算化学中最困难的工作。作者希望读者能对不同方法的前提条件和局限性有所了解。

浙江大学国家级化工类虚拟仿真实验教学中心早在本世纪初就开始将虚拟仿真实验融入本科实验课程的教学。化学化工类专业是以实验为基础的学科，由于不少化学化工实验有其一定的危险性（如有毒有害试剂或原料、高温高压或高速旋转等）、高污染性或高能耗、大空间、反应周期长、微观观察难等特点，因此，以虚补实，以虚促实的虚拟实验教学，有效解决了传统课堂中系统性和完整性不足的问题，在培养学生的实践能力、研究能力、创新能力和综合素质等方面有着其他教学环节所不能替代的独特优势。

虚拟实验教学融合了网络教学的优势。将虚拟仿真实验系统地应用于化学化工类实验教学，突破了实体实验在时间、地点和设备数量上的限制，具有建设速度快，成本低，易于管理的特点。学生可放心大胆地做实验，重复实践，自由度更大，加强了学生创新意识和创新能力的培养。学生可在实验过程中获得相关的知识，实验结果可以自由保存和传输。对于教师和管理人员而言，实验教学过程更容易把控，实验教学的指导效率得到提高，实验教学更容易与网络教学结合；可以大幅度降低实验教学的成本。

本书第一、二部分包含目前化学领域广泛涉及的 12 个教学实例，其中包括 7 个量子化学范畴的实例和 5 个统计热力学范畴的实例，涵盖了从电子尺度、分子及分子聚集体层次到生物大分子体系跨尺度的计算模拟实习，不但涉及了模型的构建、分子光谱、化学反应机理探索、液体微观结构、动力学性质和热力学参数的计算，而且包括蛋白质分子识别、药物靶向输送及分子自组装等涉及物质科学的结构和性质多方面的热点问题。采用的方法既有密度泛函理论（DFT 方法）的量子力学方法，还有分子动力学（MD）方法、拉伸分子动力学（SMD）方法以及粗粒度（CG）模拟的方法。第三部分包含了 11 个虚拟仿真实验，是化学化工及相关专业学生必修课程，涉及化工热力学、化学反应工程、分离工程、产品工程、化学工艺学等化工学科主干课程，涵盖了基础物性测试、反应器特性测试、反应动力学测试、产品分离提纯、化学品生产工艺流程仿真等内容，不仅包括工艺路线选择、反应器性能评价、工艺流程设计优化，而且包括反应器和单

元设备操作、反应条件稳定控制、产物分析表征等内容。其中，反应器特性测试方面的实验包括：气固流化床反应器的流化特性测定、多釜串联流动特性测定；反应动力学测试方面的实验包括：连续搅拌釜反应器中乙酸乙酯的水解反应、膨胀计法测聚合反应速率；化学品生产工艺流程方面的实验包括：固体酸催化酯化合成醋酸丁酯、间硝基苯的制备、乙苯脱氢制苯乙烯；化学热力学方面的实验水溶液的介观结构及其形成机理、相变化及超临界技术；高等有机合成方面的实验包括反应周期长、使用毒性高危险试剂、设备昂贵的生物碱 **Buflavine** 的多步合成。以上虚拟仿真实验有效补充拓展了实体实验的不足。

本书的特色是理论知识的具体应用与实际操作，书中比较全面地贯穿了从电子结构层次、原子/分子和分子聚集体层次，到宏观体系层次不同尺度下物质的结构、性质与行为等应用广泛的化学化工领域实例，每个实例既包括应用背景、主流软件介绍，又有使用方法和具体实践练习的步骤，具有很强的可操作性，可作为化学、化工、高分子、材料、生物、医药和环境等专业的高年级本科生或研究生修读相关课程的教材，供学生上机实习使用，也适用于作为从事相关专业的教师和研究生、本科生学习和参考用书。

在本书编写过程我们得到了许多特别的支持，在此特别感谢课程的合作教授：王琦执笔撰写了前言和绪论部分；王林军和洪鑫提供了计算量子化学层面的科研实例；梁立军和沈嘉炜提供了分子动力学模拟的科研实例；黄正梁、黄灵仙、李勇和李敏提供了化工专业虚拟仿真实验；刘占祥提供了化学类的虚拟仿真实验。实验室的研究生所提供了校对和部分视频的录制工作，他们是陈彬彬、何广宇、嵇陆怡、康正中、刘江悦、李涵、李嘉辰、邵灿灿、谭璐、王亚敏、薛正扬、姚采、张博、张海兵、何美娟。

限于编者的知识水平和能力，本书难免存在不少纰漏，恳请读者批评指正。

编 者

2023 年 2 月于浙江大学