

УДК 372.854

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/40/59>

О ПОЛЬЗЕ ОСВОЕНИЯ УЧАЩИМИСЯ 9-11 ПРОФИЛЬНЫХ КЛАССОВ ШКОЛ ОДНОЙ ИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ ПРОГРАММ

©Сикачина А. А., SPIN-код: 8133-3363, ORCID: 0000-0002-0695-1750,
Балтийский федеральный университет имени И. Канта,
г. Калининград, Россия, sikachina@list.ru

ABOUT USEFULNESS OF DEVELOPING ANYONE OF QUANTUM CHEMICAL PROGRAMS FOR PUPILS OF 9-11 SPECIAL CLASSES

©Sikachina A., SPIN-code: 8133-3363, ORCID: 0000-0002-0695-1750,
Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia, sikachina@list.ru

Аннотация. Несмотря на то, что рассмотрение квантовохимических программ (да и то поверхностное) производится лишь на химических факультетах вузов, даже ученикам школьных классов естественнонаучной направленности они могли бы помочь наглядно представить многие важнейшие свойства молекул, дополняя практическими стенами теоретический и лабораторно–практический фундамент химии, и, как следствие внушить больший интерес к таковой. Автор известного учебника химии О. С. Габриелян с соавторами в авторском курсе химии еще в издании 2003 г. привносил аспекты высшей органической химии (механизмы органических реакций, понятие электрофильности и нуклеофильности, частичные заряды δ^- и δ^+ , теория резонанса). Автор данной статьи рассматривает возможные типы удобных объяснений, которыми можно воспользоваться при внедрении в практику профильного уровня учебной литературы, по примеру О. С. Габриеляна, небольших практикумов по численному эксперименту

Abstract. Despite the fact that quantum chemical programs (and even superficial ones) are considered only at chemical faculties of universities, even students of science-oriented school classes could help to visualize many of the most important properties of molecules, complementing the theoretical and practical laboratory fundamentals of chemistry, and as a result inspire more interest in such. The author of the famous textbook of chemistry, O. Gabrielyan in the author's course of chemistry in the 2003 edition introduced aspects of higher organic chemistry (mechanisms of organic reactions, the concept of electrophilicity and nucleophilicity, partial δ^- and δ^+ charges, resonance theory). The author of this article examines possible types of convenient explanations that can be used when introducing into practice the core level of educational literature, following the example of O. Gabrielyan, small workshops on numerical experiment

Ключевые слова: GAMESS, химическая связь, валентность, базисный набор, порядок связи, атомные орбитали, квантовая химия, метод молекулярных орбиталей, Molekel.

Keywords: GAMESS, chemical bond, valence, basis set, bond order, atomic orbitals, quantum chemistry, Molekel.

Вплоть до 2007 г подобной темы даже не могло существовать, хотя сама расчетная (компьютерная) химия развивалась с возникновением системы Windows. Непопулярность среди специалистов и бакалавров заключалась в отсутствии простых и эффективных средств визуализации расчетов. Наибольшая сложность состояла в том, что приходилось вручную высчитывать координаты атомов в пространстве, т. е. задавать первоначальную геометрию молекулы на бумаге, а после формировать исходный файл-задание [4].

Вызывает интерес, что существует средство, которое в идеальном случае способно заменить собой проведение многочисленных экспериментов по определению квантово-химических и термодинамических молекулярных характеристик. Для способных к химии детей и детей из классов углубленной естественно-научной направленности будет происходить привыкание к структурным формулам, к тому, что каждый атом несет определенную долю единичного заряда электрона, связь между атомами имеет длину, 2 связи между 3 атомами имеют не только длины, но и образуют угол, и это носит название геометрии молекулы, что обуславливает ее дипольный момент., а также конформацию (при изучении понятия конформация учащиеся узнают, что устойчивость молекулы прямо зависит от энергии молекулы). Многие термины рассмотрены поверхностно, как то: дипольный момент молекулы (в стандартной интерпретации непонятно как он порождается), заряды на атомах, с которыми отождествляется степень окисления, неясно, почему в случае частиц $\text{:}\ddot{\text{Cl}}\cdot$ и $\text{:}\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{Cl}}\text{:}$ неподеленные электронные пары считаются атомными в случае последней частицы.

Путем расчета при применении гидратного (сольватного) окружения или без него можно сравнивать величины квантово-химических дескрипторов конкретной молекулы. В свою очередь дипольный момент показывает отношение молекулы к растворителю.

Методы Программное обеспечение

Основное: квантово-химическая программа

Была выбрана программа GAMESS из-за ее бесплатности, которая работает при Windows XP и 7. Для нее (как и для большинства других) весьма развиты средства визуализации расчетов, ведь вследствие бесплатности GAMESS не имеет интерфейса. Последний наиболее просто имитировать программой ChemBio3D Ultra. Общая последовательность работы с программой представлена на рис. 1 (последовательные стадии обозначены стрелками. Сдвоенные стрелки — одновременные стадии).

Побочное: квантово-химические визуализаторы расчетов (интерпретация наблюдаемых эффектов)

Кроме прочтения выходного файла, прочие аспекты алгоритма достаточно понятны. Оптимизация отрисованной геометрии исходной молекулы выполняется методом B3LYP/DZP, а расчет — B3LYP/6-31ГФ* (задается на 2-ой стадии (Рисунок 1)). Такие базисы работают с экспериментальной точностью.

Molekel

С помощью Molekel учащиеся могут в красочном и наглядном виде оценить следующие дескрипторы:

- Заряды δ^- и δ^+ на каждом атоме молекулы (а также центры нуклеофильной и электрофильной атак)
- Дипольный момент молекулы с отображением розовой стрелкой полюсности

- Энергию ионизации и сродство к электрону молекулы, нуклеофильные и электрофильные свойства (через просмотр высшей заполненной ВЗМО и низшей свободной НСМО молекулярной орбитали (необходимо ознакомить учащихся с теоремой Купманса))
- Геометрия молекулы: длины и углы



Рисунок 1. Алгоритмический механизм вычисления

AkelPad

Длины связей для Molekel берутся из выходного файла. Сведения читаются исходя из присвоенного GAMESS номера на атоме. С помощью *AkelPad* учащиеся могут в *текстовом виде* оценить следующие дескрипторы:

– Сведения о длине, порядке связей и валентностях образующих их атомов (глава выходного файла «BOND ORDER AND VALENCE ANALYSIS BOND ORDER THRESHOLD=0.050»). Несмотря на то, что длины связей отображаются Molekel, порядки связей в таком отображении равны единице, в то время как Molekel отображает дробные (реальность). Валентности также имеют дробные величины. При этом не видно, например, эффектов сопряжения и гиперконъюгации.

– Сведения о термодинамических параметрах образования молекулы (глава выходного файла «THERMOCHEMISTRY AT T= 298.15 K», раздел «TOTAL»). Как видно, расчет происходит при определенной температуре в шкале Кельвина. Путем косвенных расчетов (применение закона Гесса и его следствий) можно оценить стабильность молекулы.

Основные средства визуализации расчетов с точки зрения школьного обучения имеют следующие преимущества:

- Внешняя представительность и привлекательность.
- Простота управления программой (согласно многооконной технологии Windows).
- Привыкание к структурным (т. е. реальным) и «оптическим» формулам молекул.

Характеристика теоретического аппарата

Атомный базис

Непонятность при внедрении данной инициативы может возникнуть, поскольку разные программные методы дают различные величины квантово-химических дескрипторов, поэтому как основополагающим, так и наиболее двусмысленным является задание GAMESS

базисного набора (базиса). Базис — это представление в виде, понятном для машины, электронного паспорта атомов, составляющих молекулу, образования молекулярных орбиталей, свободы электронного движения и пространственного нахождения электронов.

При достаточно длительной практике проведения квантово-химических расчетов у учащихся может возникать вопрос, почему результаты расчетов очень сильно зависят от выбора базисного набора. Объяснение состава базисного набора необходимо в связи с тем, что:

– Устройство базиса имеет непосредственную связь с изучением школьного курса по строению атома

– Характеристика метода валентных связей подводит обучающихся к понятию метода молекулярных орбиталей, последний является крайне похожим на первый. Соблюдаются правила Гунда и Паули. Различие в том, что молекулярные орбитали делятся по энергии на связывающие (образующие химическую связь), разрыхляющие (надламывающие или разрушающие связь) и несвязывающие (дающие радикальный центр или неподеленные пары электронов)

На примере атомов второго периода схема построения и однократного совершенствования базиса следующая:

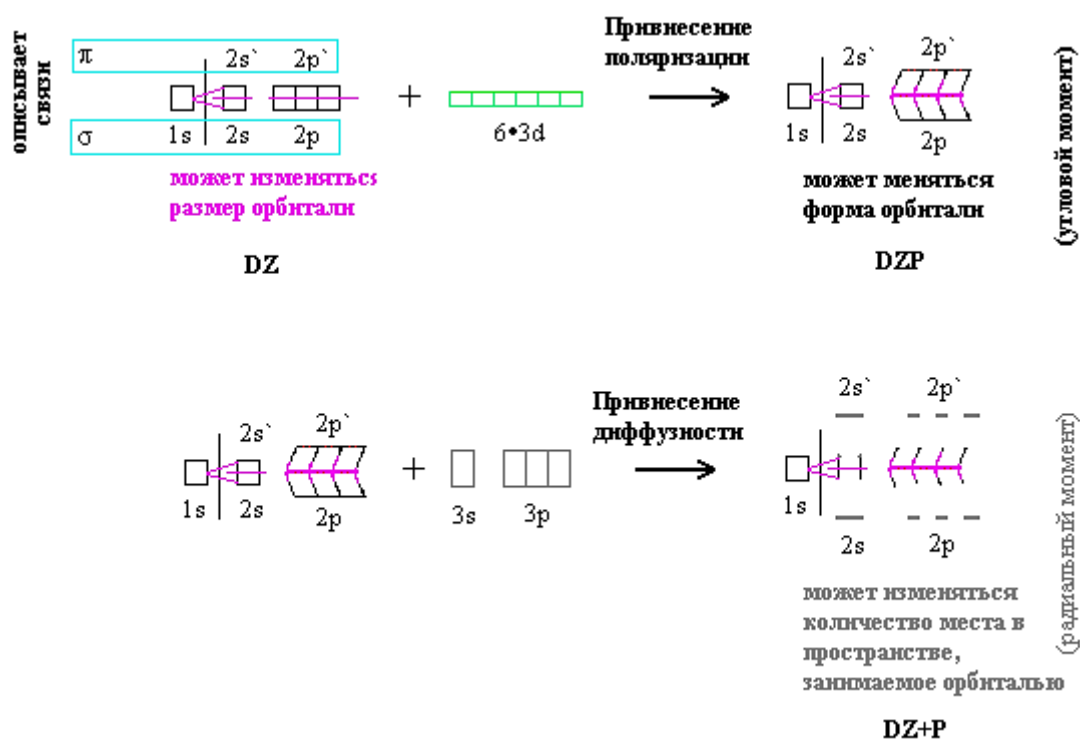


Рисунок 2. К объяснению состава современного базиса разновидности DZ для атомов второго периода и его однократного улучшения (поляризационными орбиталями — P или *, диффузионными орбиталями — +)¹

В обычных органических молекулах d-орбитали имеют иное значение, чем валентные d-орбитали в соединениях переходных элементов. Это — поляризационные функции. Формальное смешивание p-орбитали с d-орбиталью позволяет учесть поляризацию в соединениях, содержащих электроотрицательные элементы третьего периода, а также малые циклы.

¹ Величина орбитальной экспоненты выражена в размере орбиталей на рисунке. Здесь и далее автор не ставил целью отображение масштабированно точных величин. Главный принцип отображения — наглядность.

Базисы DZ и DZP хорошо отражают энергию атома, давая самое меньшее значение таковой. Но большая часть энергии атома заключена в орбиталях остовных электронов (особенно 1s), можно сказать, малополезных с точки зрения учения о валентности. Учащиеся 10-11 классов знают, что они валентно неиндивидуальны, их можно представить как «электронное поле». «Электронное поле» есть основа для построения таких базисов как k-ij ГФ где $k = 3 \dots 6$, $i = 2 \dots 3$, $j = 1$, как показано на Рисунке 2.

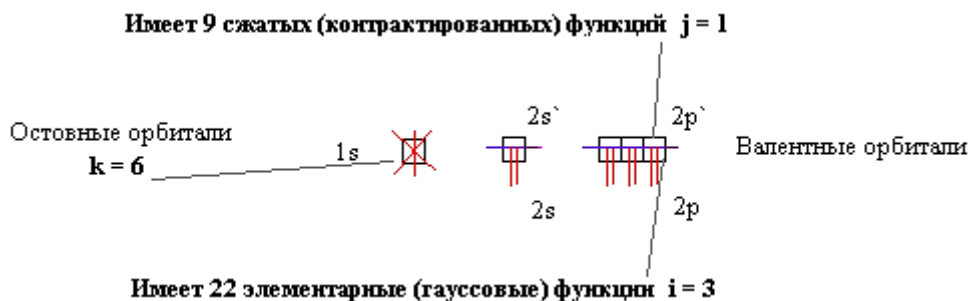





Рисунок 3. К объяснению валентного расщепления базиса DZ и превращения его в, например, 6-31ГФ

Для наилучшего понимания учащимися лучше всего использовать базис DZ и базис 6-31ГФ, базис DZP и базис 6-31ГФ*, а также базис DZ+P и базис 6-31+ГФ*.

Сравнивая базисы 3-21ГФ и 6-31ГФ, очевидно, что число сжатых функций есть одно и то же. Число элементарных функций отличается. Функции G базиса 6-31ГФ присваивают

исследуемому атому более низкую энергию в связи с таким сжатием . Функции ГФ базиса 3-21ГФ присваивают исследуемому атому более высокую энергию (нежелательно) в связи с таким сжатием  (для атомов второго периода поляризационные функции внутри 3-21ГФ не действуют). В случае привнесения крупных диффузных функций орбиталей, электроны имеют больше доступного для себя пространства (расширяется доступное количество уровней энергии), что снижает энергию молекулы.

Как следует из Рисунка 2, количество базисных функций (сжатых и элементарных) определяется типом оболочки и подоболочки, но не количеством заполняющих ее электронов. Дополнительное же понижение энергии достигается введением корреляции (например, DFT B3LYP), что показывает ЭВМ, что электроны располагаются только так , т.е. описывает зависимости физико-химических свойств атомов и молекул от распределения электронной плотности в них. Расчеты конкретной молекулы в разных базисах легко находятся в сети Интернет.

Метод молекулярных орбиталей

Метод молекулярных орбиталей — альтернатива теории резонанса и самый представительный метод для предсказания свойств молекул, таких как:

- Нуклеофильные и электрофильные свойства
- Жесткость и мягкость
- Общая стабильность (радикалы и молекула NO) и некоторые экспериментальные свойства (парамагнитность O₂, энергии связи)
- Энергия ионизации и сродство к электрону (если таковые есть у атома, значит, есть и у молекулы)

– Делокализация связей в результате явления сопряжения

Электроннонормальные молекулы

Заполнение молекулярных орбиталей (на нижеследующих рисунках 4-10 фиолетовые квадраты) осуществляется учащимися так же, как они заполняли бы атомные орбитали (квадраты оттенка черного), согласно путевым линиям серого цвета (показывают, из каких именно атомных орбиталей произошли молекулярные), что следует из нижеследующих рисунков, на которых связывающие орбитали залиты синим, разрыхляющие желтым, фиолетовой рамкой, выступающей за пределы клетки-орбитали обозначены несвязывающие (несущие неспаренные и неподделенные электроны). На Рисунке 4 приводятся изображения молекулярных орбиталей простых двухатомных молекул для середины 2 периода. Представляют собой значительно переработанный и упрощенный материал для внедрения в профильных классах. Приведенные на рисунке бланки наиболее важные, поскольку им соответствуют молекулы и частицы $\cdot\text{CN}$ (5 электронов, но CN^- содержит 4 электрона), N_2 (6), CO (6), NO (7), O_2 (8). Положение занятых и свободных молекулярных орбиталей (их может быть несколько равных по энергии) уточнено при помощи GAMESS (там, где это однозначно описывается).

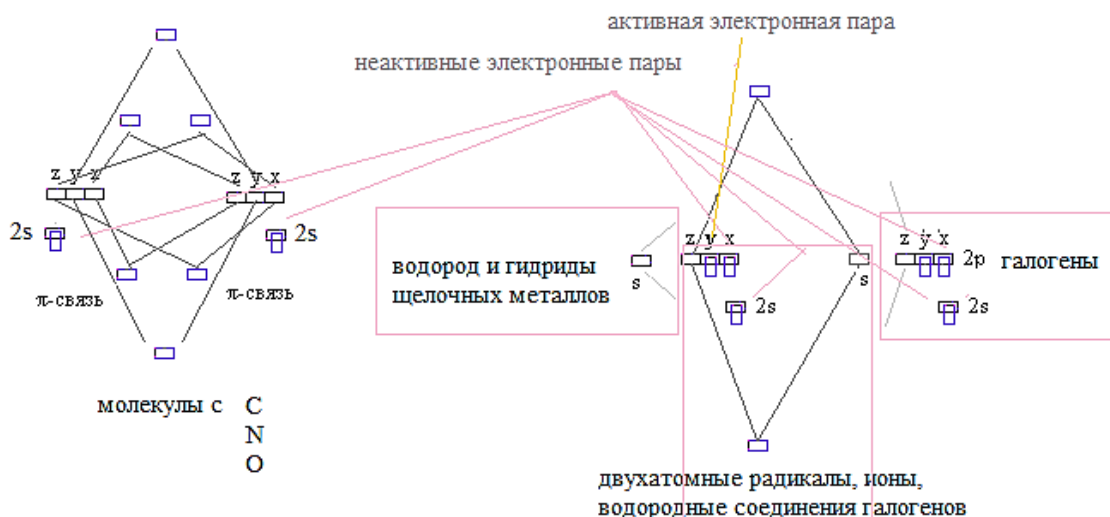
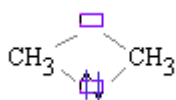


Рисунок 4 . Чистые бланки молекулярных орбиталей для двухатомных соединений 2 периода в зависимости от количества электронов на p-подуровнях

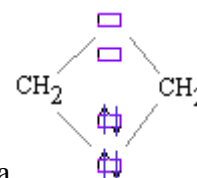
Для краткого обозначения взаимозаменяемости типов орбиталей (показано на рисунке 4 справа) применяется обозначение «s или z». Необозначенные связи здесь и далее по умолчанию считать σ -связями. Разбивка по энергии не применяется, кроме энергетического отделения заполненных и свободных молекулярных орбиталей.

На Рисунке 5 приводятся главные радикалы, из которых состоят органические молекулы. Например, молекула этана состоит из 2 метильных радикалов, соединяющихся σ -связью, образуемой посредством энергетического расщепления $2p_y$ – атомных орбиталей от



каждого атома углерода

Молекула этана состоит из 2 метиленовых радикалов, соединяющихся σ -связью и π -связью. Последняя образуется посредством энергетического



расщепления $2p_z$ – атомных орбиталей от каждого атома углерода
 связей — σ -связь, другая — π -связь.

. Одна из

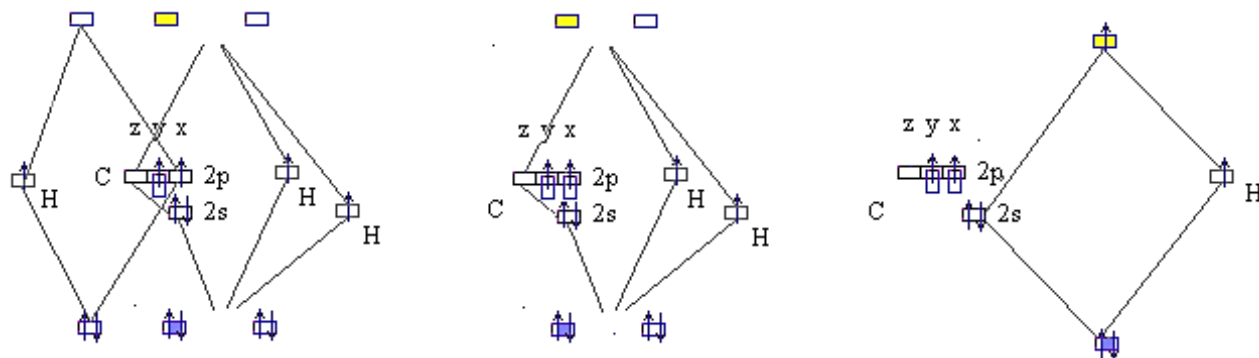


Рисунок 5. Заполненные бланки молекулярных орбиталей углеводородных радикалов $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ -, $-\text{CH}=\text{}$

Наиболее сложный случай представляет молекула ацетилена. Рисунок свидетельствует о наличии электрона на высокой по энергии (разрыхляющей химическую связь) орбитали, поэтому вышеописанным принципом энергетического расщепления можно обойтись только для образования одной σ -связи, одной π -связи. Рисунок показывает, что $1s$ атома H , $2s$, $2p_z$ атома C одного метинового радикала и $2s$, $2p_z$ атома C другого метинового радикала дают 2 $\text{C}-\text{H}$ связи и еще одну (другую по природе — обозначено зеленым) π -связь, что делает последнюю:

- вступающей в реакции нуклеофильного присоединения
- отбрасывающей атом водорода
- вносящей вклад в величину большой энергии молекулы
- более короткой и плотной

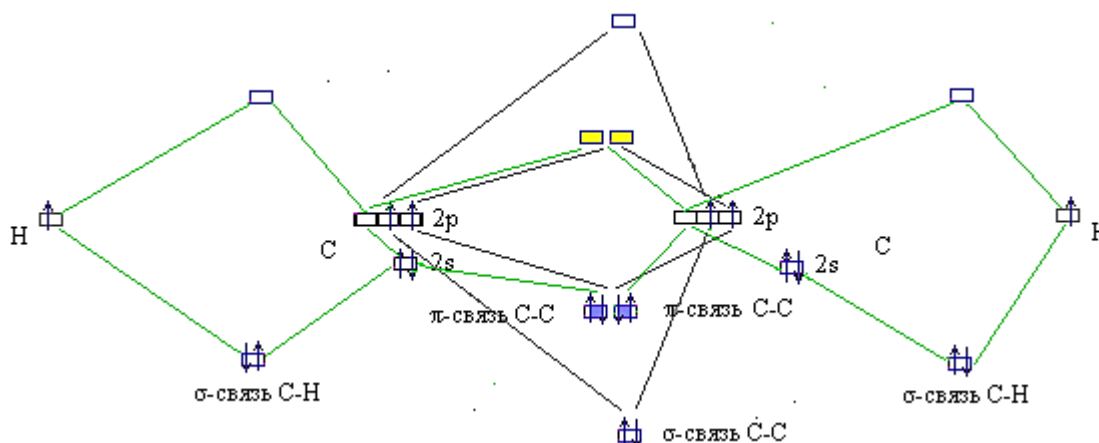


Рисунок 6 . Заполненные бланки молекулярных орбиталей молекулы ацетилена

На Рисунке 7 изображено образование молекулярных орбиталей водородных соединений 2 периода. При проведении путевых линий оценивается факт заполненности 1 или 2 электронами $2p_z$ –орбитали на качественном уровне (свободна/занята).

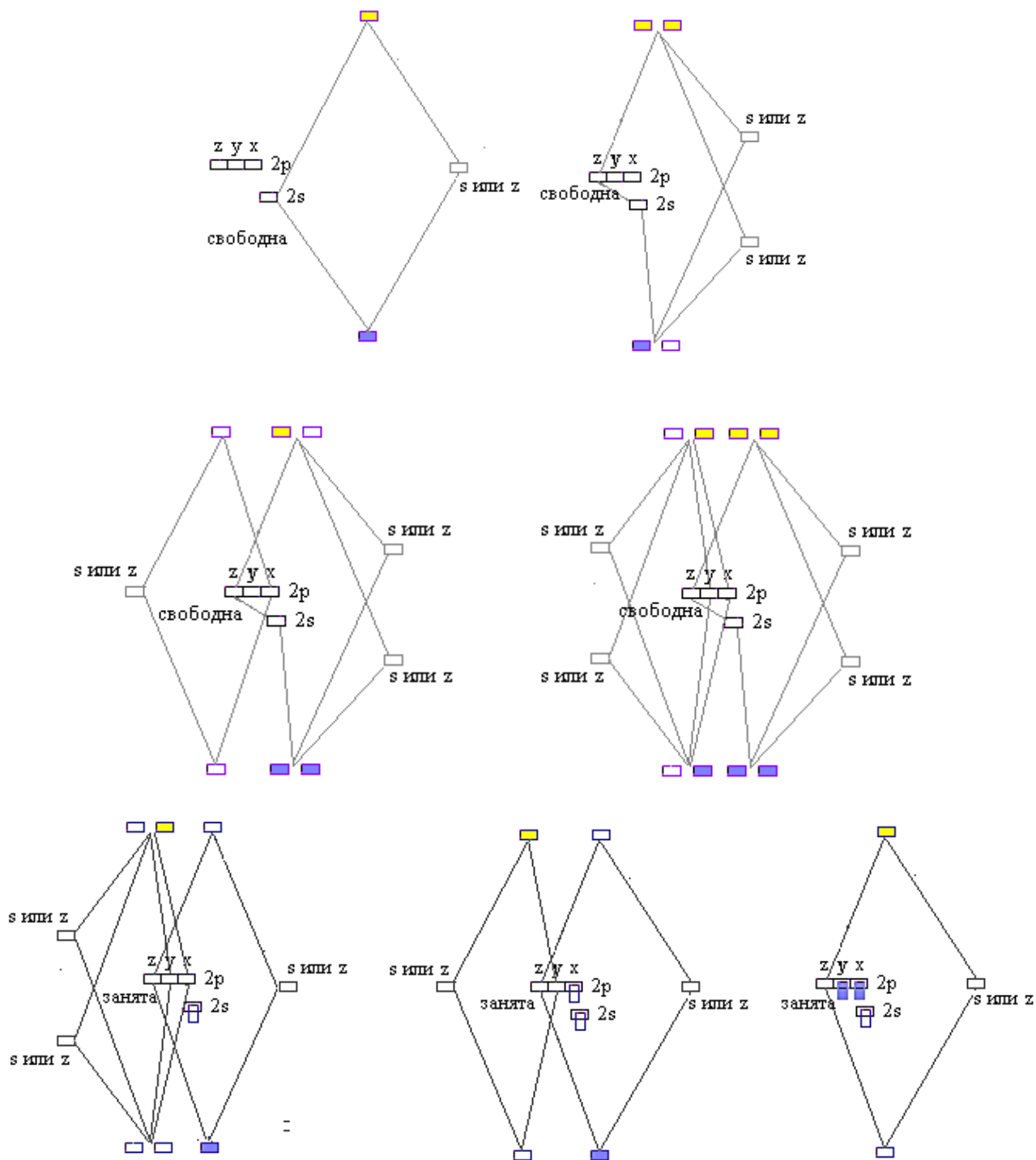


Рисунок 7. Чистые бланки молекулярных орбиталей в зависимости от группы расположения центрального атома для водородных соединений 2 периода и тех соединений, которые можно от них образовать (например NF_3)

На Рисунке 8 изображено образование и отражение на бланке π -связей. Сделано это на примере цепочки соединений CH_4 , CH_2O , CO_2 . Приведено изображение орбиталей 2 последних соединений, изображение орбиталей CH_4 берутся из Рисунка 7. Аналогично строится альдегидная и карбоксильные группы из $-\text{CH}_3$, кетогруппа из $-\text{CH}_2-$.

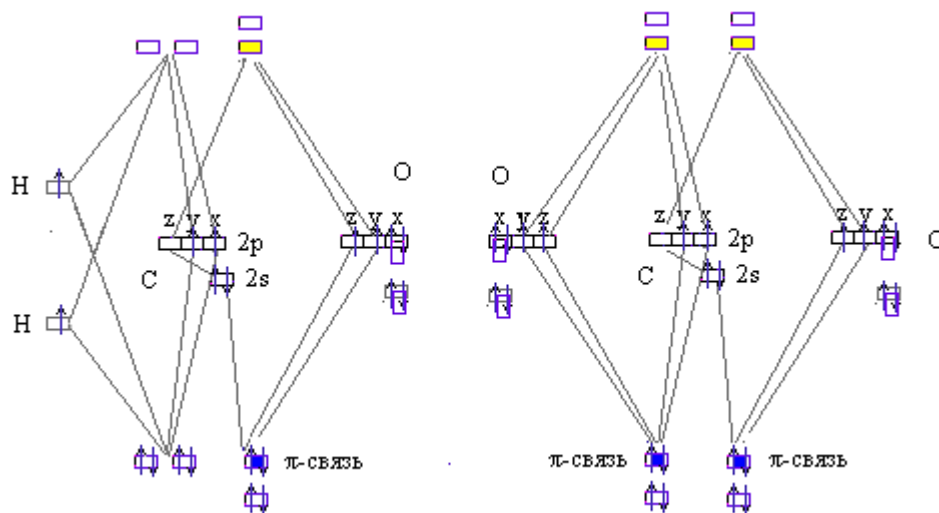


Рисунок 8. Заполненные бланки молекулярных орбиталей CH_2O , CO_2

Нижеследующие Рисунки 9-12 более полезны для учителей химии. Рисунки 9 и 10 поясняют, почему молекулярные ионы могут быть более устойчивы, чем сами молекулы, от которых они произошли. Косвенно этим можно объяснить характер протекания реакций, если в них фигурируют подобного рода частицы.

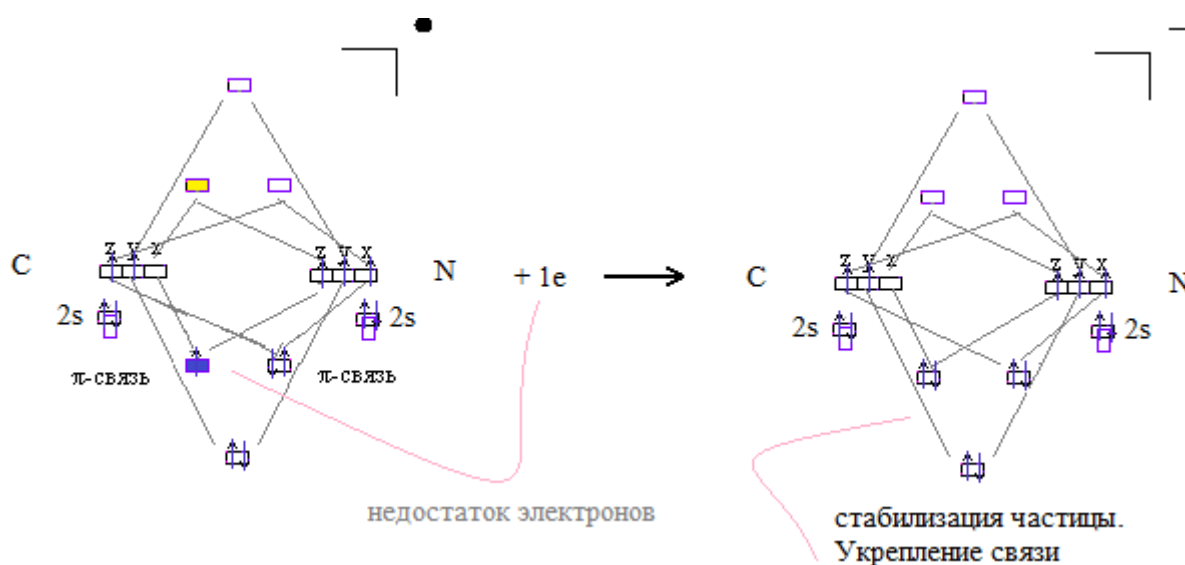


Рисунок 9. К объяснению явления сродства к электрону двухатомной частицы

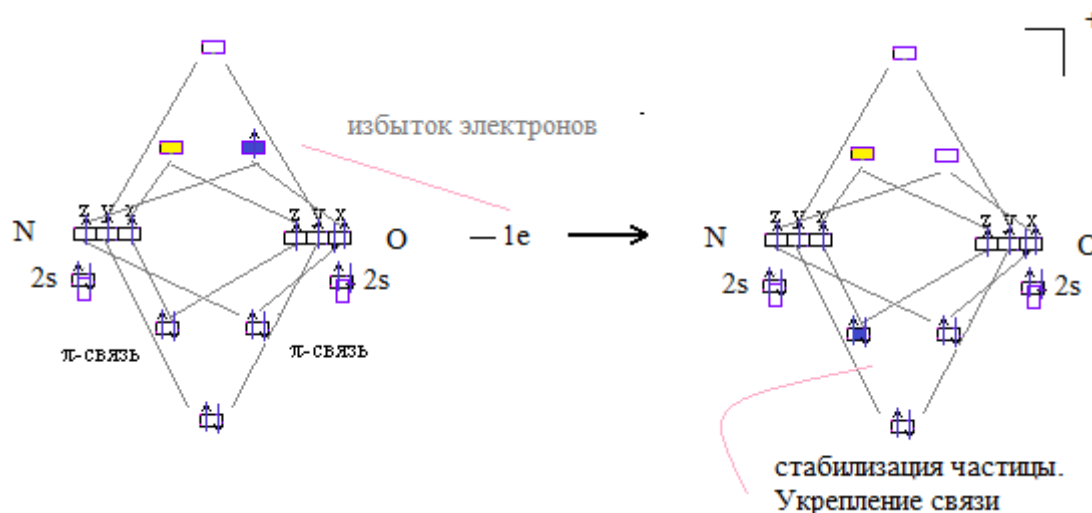


Рисунок 10. К объяснению явления энергии ионизации двухатомной частицы

Рисунки 11 и 12 поясняют образование нестандартных по соотношению электронов и орбиталей молекул

Электроннодефицитные молекулы

Сравнивая молекулы этана и диборана (а также $Al_2(CH_3)_6$), имеющие визуально одинаковую формулу C_2H_6 и B_2H_6 , можно предположить, что они имеют также практически одинаковую структуру. Но, являясь электроннодефицитным, диборан имеет следующее описание молекулярных орбиталей, представленное на рисунке 11 (в то время как BH_3 имеет структуру, похожую на CH_3 (Рисунок 5), только одним электроном меньше, в связи с чем BF_3 имеет свойства сильного акцептора)

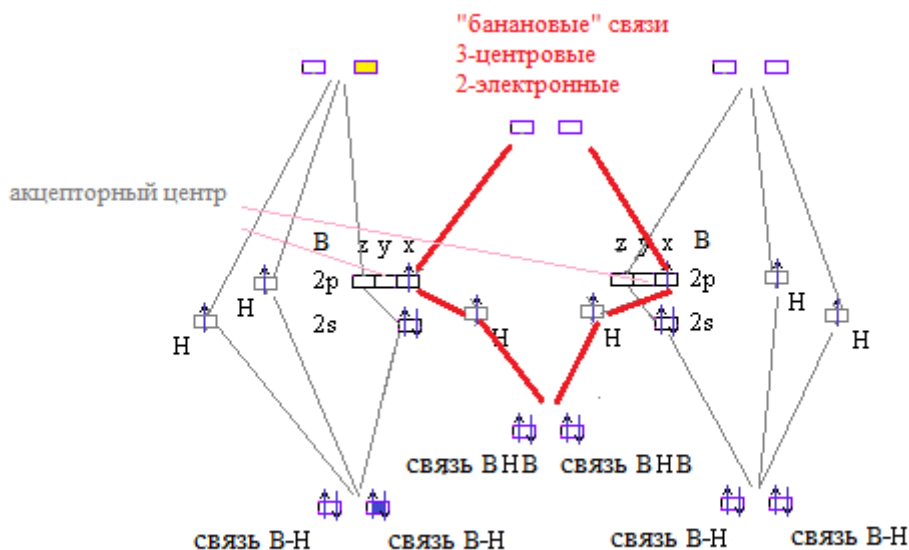


Рисунок 11. Молекулярные орбитали электроннодефицитной молекулы

Электронноизбыточные молекулы

Характерные представители, которые требуется знать в школьном курсе — молекулы, где имеется водородная связь. Самые слабые водородные связи есть те, в которых фигурирует азот, наиболее сильны те, в которых фигурирует фтор (Рисунок 12). Чем выше

электроотрицательность, тем крепче такая связь. На Рисунке 12 слева находится акцептор, справа — донор.

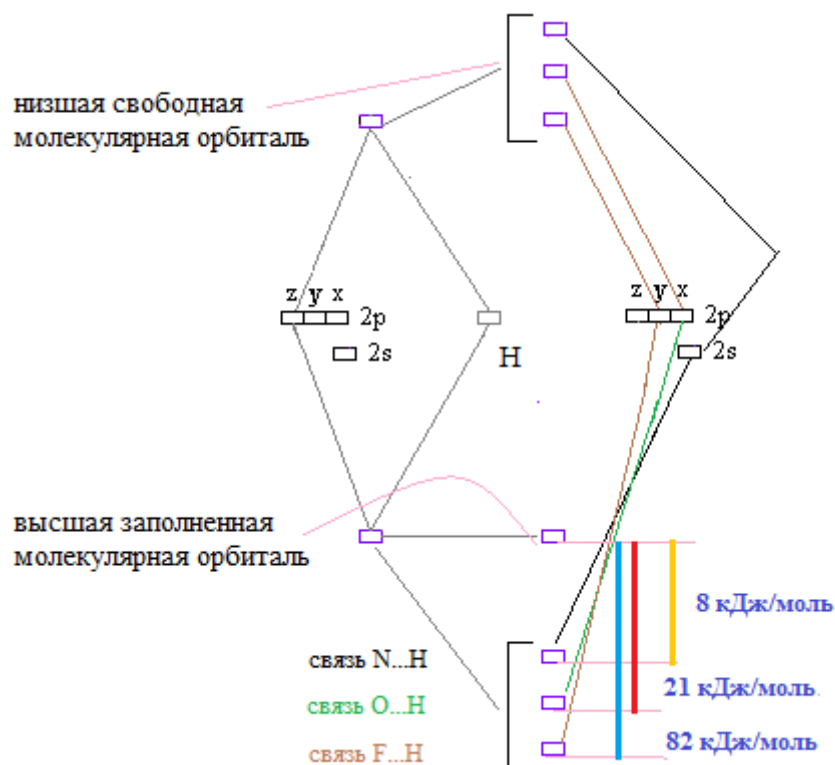


Рисунок 12. Бланк молекулярных орбиталей электронноизбыточной молекулы (на примере 3 представителей водородной связи) с обозначением энергии

Характеристика практических заданий

Предлагаемые учащимся практические задачи разбиваются на 2 этапа, упоминаемых в [2]. Описания методик, реализуемых в процессе работы, выходят за рамки настоящей статьи. Читатели могут познакомиться с ними в [3].

1. Нахождение электронных квантово-химических дескрипторов молекулы.
2. Нахождение термодинамических квантово-химических дескрипторов молекулы.
3. Прогнозирование учениками свойств частиц, которые зависят от энергетике электронов.

Если данные пункта 1 вычисляются путем задачи опции Compute Properties внутри Calculations, то для получения сведений в пункте 2 требуется предварительное создание входного файла — Create input file внутри Calculations — после запускать Run input file внутри Calculations, поскольку необходимо изменение подразделов в составе входного файла, согласно рекомендациям [5, 6].

Вывод

В результате данного знакомства с квантово-химической программой учащиеся

- I. Закрепляют, что
 - Структурная формула отображает молекулу реально, молекулярная же служит целям компактности.
 - Значение валентности атомов в молекуле.
 - Атомы взаимно влияют друг на друга в молекуле.
 - Отсюда, длины связей и величины углов имеют строго определенное значение.

- Свойства молекулы как в реальности, так и в машинном представлении зависят от расположения электронов в атоме.

- Имеется переносимость из молекулы в молекулу свойств химической связи (длины, энергии и т. д.).

- Электрофильность и нуклеофильность — не обязательно присуще катиону и аниону соответственно.

Отсюда, наиболее отрицательный заряд — вероятное место электрофильной атаки. Соответственно, наиболее положительный (наименее отрицательный) заряд — вероятное место нуклеофильной атаки σ -связь является главенствующей, без нее π -связь не образуется

II. Усваивают, что

- Молекула имеет параметры трехмерного пространства.

- Молекула принимает ту или иную конформацию, что является более наглядным, нежели рисование связей под (----), над (—), и в (—) плоскости бумажного листа или чем конструирование шаростержневых моделей.

- Отсюда, минимум энергии молекулы есть ее стабильное состояние, причем гидратация дополнительно способствует понижению таковой.

- Дипольный момент молекулы — это полюсная группировка положительных и отрицательных зарядов.

- Валентность атомов в молекуле — не целочисленна, а дробна.

Не только атом, но и содержащая его молекула имеет донорные и акцепторные свойства, а также энергию ионизации и сродство к электрону, определяемые по величинам ВЗМО и НСМО. Первый потенциал ионизации I_1 описывает энергию отрыва электрона с высшей занятой атомной орбитали. Сродство к электрону можно приближенно охарактеризовать энергией низшей свободной атомной.

- Понятие степени окисления — удобно, но не реально, заряды на атомах не имеют целочисленных значений, хотя механизмы образования этих 2 явлений аналогичны.

- Одинарность или кратность связи есть ее порядок. Порядок является дробным.

Междисциплинарные связи:

- Информатика — понимание роли вычислительных ресурсов персонального компьютера (планка памяти и центральный процессор)

- Физика — описание волновой функции при помощи математического аппарата (прерогатива ВУЗов).

Список литературы:

1. Габриелян О. С., Маскаев Ф. Н., Пономарев С. Ю., Теренин В. И. Химия. 10 класс. Профильный уровень: учеб. для общеобразоват. учреждений. М.: Дрофа, 2009.

2. Ширяев А. К. Квантовая механика и квантовая химия: учеб.-метод. пособие. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2010. 119 с.

3. Сербя П. В., Мирошниченко С. П., Блинов Ю. Ф. Квантово-химические расчеты в программе GAUSSIAN по курсу «Физика низкоразмерных структур». Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2012, 100 с.

4. Муштакова С. П., Бурмистрова Н. А., Горячева И. Ю., Капустина Е. В., Монахова Ю. Б. Основы квантовой механики и квантовой химии. Методы расчета электронной структуры и свойств молекул: Учеб. пособие для студентов хим. фак. Саратов: Изд-во Новый ветер, 2009. 107 с.

5. Боженко К. В. Основы квантовой химии. Часть 2. Конспект лекций. М.: Изд-во РУДН, 2011. 96 с.

6. Полещук О. Х., Кижнер Д. М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул. Томск: Изд-во ТГПУ, 2006. 146 с.

References:

1. Gabrielyan, O. S., Maskaev, F. N., Ponomarev, S. Yu., & Terenin, V. I. (2009). Khimiya 10 klass. Profil'nyi uroven': ucheb. dlya obshcheobrazovat. Uchrezhdenii. Pod red. V. I. Terenina. 10-e izd., stereotip. Moscow: Drofa,
2. Shiryaev, A. K. (2010). Kvantovaya mekhanika i kvantovaya khimiya: ucheb.-metod. posobie. Samara: Samar. gos. tekhn. un-t, 119.
3. Serba, P. V., Miroshnichenko, S. P., & Blinov, Yu. F. (2012). Kvantovo-khimicheskie raschety v programme GAUSSIAN po kursu "Fizika nizkorazmernykh struktur". Taganrog: Izd-vo TTI YuFU, 100.
4. Mushtakova, S. P., Burmistrova, N. A., Goryacheva, I. Yu., Kapustina, E. V., & Monakhova, Yu. B. (2009). Osnovy kvantovoi mekhaniki i kvantovoi khimii. Metody rascheta elektronnoi struktury i svoystv molekul: Ucheb. posobie dlya studentov khim. fak. Saratov: Izd-vo Novyi veter, 107.
5. Bozhenko, K. V. (2011). Osnovy kvantovoi khimii. Chast' 2. Konspekt lektsii. Moscow: Izd-vo RUDN, 96.
6. Poleshchuk, O. Kh., & Kizhner, D. M. (2006). Khimicheskie issledovaniya metodami rascheta elektronnoi struktury molekul. Tomsk: Izd-vo TGPU, 146.

*Работа поступила
в редакцию 06.02.2019 г.*

*Принята к публикации
10.02.2019 г.*

Ссылка для цитирования:

Сикачина А. А. О пользе освоения учащимися 9-11 профильных классов школ одной из существующих квантовохимических программ // Бюллетень науки и практики. 2019. Т. 5. №3. С. 439-451. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/40/59>.

Cite as (APA):

Sikachina, A. (2019). About usefulness of developing anyone of quantum chemical programs for pupils of 9-11 special classes. *Bulletin of Science and Practice*, 5(3), 439-451. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/40/59>. (in Russian).