

CS Chem3D 和 Gaussian 98 在结构化学教学中的应用

顾云兰

(盐城师范学院化学系, 江苏 盐城 224002)

摘要:在结构化学的教学中使用 CS Chem3D 和 Gaussian 98 等一类专业的计算化学软件, 可以解决教学中的许多难题, 克服传统教学中可视化差、形象不够直观的缺点, 从而使深奥、抽象的理论知识形象化、简单化, 在有限的学时内增加教学容量和信息量, 提高教学效率。

关键词:结构化学; CS Chem3D; Gaussian 98; 分子轨道理论

中图分类号: G434

文献标识码: A

文章编号: 1009-6051(2005)06-0102-03

结构化学是用量子力学原理和现代物理化学实验方法, 从微观的角度来研究原子、分子和晶体的微观结构及其结构与性能之间关系的科学。它具有极强的数理性, 需要学生具备扎实的高等数学基础、物理理论和无机、有机化合物知识, 特别是量子力学中的许多新概念、新方法、新原理, 这对师范院校化学系学生来说, 学好这门课难度较大, 很多学生在学习本课程时都有畏难情绪。如何使学生尝试用化学的理论来解释化学事实, 阐明分子结构, 揭示化学的内在规律性, 从而在应用理论的过程中加深对理论的认识, 这对教师的教学方式提出了很高的要求。传统的教学方式就是凭借一些球棍的实体模型教具帮助学生理解, 但存在模型有限和难以表示一些抽象、复杂的空间构型的缺点, 因而学生理解起来普遍感到困难, 抑制了学生的学习兴趣, 降低了授课效果。如果在结构化学的教学过程中运用 CS Chem3D 和 Gaussian 98 量子化学计算软件来辅助教学, 可大大地提高授课质量, 取得良好的授课效果。

1 CS Chem3D 软件

CS Chem3D 是美国 Cambridge Soft 公司提供的, 一个在 Windows95/98/NT 或 Macintosh 操作系统中进行的计算机软件^[1], 是 Chem office 中一个非常有特点的组件, 也是一个很好的三维模型设计和结构计算软件。它能对分子进行自动校正及创建结构多样的分子模型, 自动判断分子的模型是否正确, 实时显示直观生动的三维分子模型, 进行结构化学计算、动态立体化学演示, 并可以通过计算最小化能量给出最恰当分子空间构象。

2 Gaussian 98 软件

Gaussian 98 软件是目前国际上最为流行的量子化学计算软件, 具有计算精度高、适用范围广及容易操作等特点。Pople 等把几乎所有常用的量子化学计算方法都收集在 Gaussian 程序中。正如瑞典皇家科学院在“关于 1998 年诺贝尔化学的补充背景材料”中所指出的那样: Gaussian 程序的创立, 不断的改进和功能扩充是一项杰出的成就^[2]。它的确是有关领域中成功的范例, 冲击了化学和诸如物理、天文、生物化学、材料科学等相邻领域。Gaussian 98 计算项目主要包括计算分子的能量、反应过渡态的能量和几何结构、振动频率分析、键能与化学反应能、化学反应途径、电荷分布等。

3 分子结构模型的建立与显示

在教学中, 往往要插入一些分子的结构以说明分子的构型。Chem 3D 能建立直观生动的三维分子模型, 且可以对已建立的立体分子模型进行多种形式地演示, 如球棍模型、斯脱特模型、Wire Frame 模

收稿日期: 2005-09-12

作者简介: 顾云兰 (1979—), 女, 盐城师范学院助教, 硕士, 研究方向: 结构与性能关系。

型、Sticks 模型等。借助 Chem 3D 的计算功能可以获得分子的键长、键角和二面角等参数。(见图 1、2 和表 1)

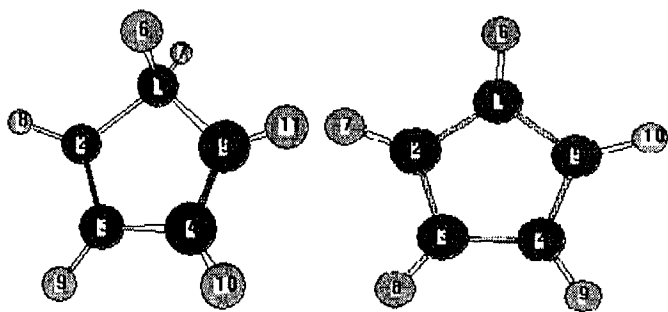


图 1 环戊二烯分子的结构模型

图 2 环戊二烯负离子的结构模型

表 1 环戊二烯和环戊二烯负离子的结构参数(B3LYP/6-31G)

环戊二烯						环戊二烯负离子					
键长	(Å)	键角	(°)	二面角	(°)	键长	(Å)	键角	(°)	二面角	(°)
R(1,2)	1.5141	A(2,1,5)	103.0549	D(5,1,2,3)	-0.0058	R(1,2)	1.4336	A(2,1,5)	108.018	D(5,1,2,3)	0.
R(1,5)	1.5141	A(2,1,6)	111.9893	D(5,1,2,8)	179.9967	R(1,5)	1.4336	A(2,1,6)	125.9887	D(5,1,2,7)	180
R(1,6)	1.101	A(2,1,7)	111.9891	D(6,1,2,3)	-120.5474	R(1,6)	1.0816	A(5,1,6)	125.9933	D(6,1,2,3)	180.
R(1,7)	1.101	A(5,1,6)	111.9896	D(6,1,2,8)	59.4552	R(2,3)	1.4337	A(1,2,3)	107.9905	D(6,1,2,7)	0
R(2,3)	1.3549	A(5,1,7)	111.9894	D(7,1,2,3)	120.5354	R(2,7)	1.0816	A(1,2,7)	125.9862	D(2,1,5,4)	0
R(2,8)	1.0824	A(6,1,7)	105.995	D(7,1,2,8)	-59.4621	R(3,4)	1.4338	A(3,2,7)	126.0233	D(2,1,5,10)	180
R(3,4)	1.4745	A(1,2,3)	109.1577	D(2,1,5,4)	0.0051	R(3,8)	1.0816	A(2,3,4)	108.0011	D(6,1,5,4)	180.
R(3,9)	1.0832	A(1,2,8)	123.7451	D(2,1,5,11)	-179.9977	R(4,5)	1.4337	A(2,3,8)	126.0089	D(6,1,5,10)	0
R(4,5)	1.3548	A(3,2,8)	127.0972	D(6,1,5,4)	120.5465	R(4,9)	1.0816	A(4,3,8)	125.99	D(1,2,3,4)	0
R(4,10)	1.0832	A(2,3,4)	109.3147	D(6,1,5,11)	-59.4563	R(5,10)	1.0816	A(3,4,5)	107.9975	D(1,2,3,8)	180.
R(5,11)	1.0824	A(2,3,9)	126.4302	D(7,1,5,4)	-120.5359			A(3,4,9)	125.9902	D(7,2,3,4)	180.
		A(4,3,9)	124.2551	D(7,1,5,11)	59.4613			A(5,4,9)	126.0123	D(7,2,3,8)	0.
		A(3,4,5)	109.3149	D(1,2,3,4)	0.0045			A(1,5,4)	107.9929	D(2,3,4,5)	0.
		A(3,4,10)	124.2548	D(1,2,3,9)	-179.9972			A(1,5,10)	125.9851	D(2,3,4,9)	180.
		A(5,4,10)	126.4303	D(8,2,3,4)	-179.9982			A(4,5,10)	126.0219	D(8,3,4,5)	180.
		A(1,5,4)	109.1579	D(8,2,3,9)	0.0001					D(8,3,4,9)	0.
		A(1,5,11)	123.7443	D(2,3,4,5)	-0.0011					D(3,4,5,1)	0.
		A(4,5,11)	127.0979	D(2,3,4,10)	179.9991					D(3,4,5,10)	180.
				D(9,3,4,5)	-179.9994					D(9,4,5,1)	180.
				D(9,3,4,10)	0.0007					D(9,4,5,10)	0.
				D(3,4,5,1)	-0.0028						
				D(3,4,5,11)	-179.9998						
				D(10,4,5,1)	179.997						
				D(10,4,5,11)	0.						

从图 1 和表 1 不难发现环戊二烯的 5 个碳原子不在同一个平面,即没有形成离域大 π 键.事实上它

是一个单自由基,比较活泼,不能以稳定的平面结构存在.而环戊二烯负离子则形成了 π_6^- ,满足了休克尔规则 $4m+2$,具有芳香性,能以稳定的平面结构存在,这点从图 2 和表 1 中环戊二烯负离子的二面角即可证实.通过展示形象的图形和具体的数据,学生们会对结构化学中涉及到的价键理论和休克尔分子轨道理论有一个深刻的认识,而且能够进一步巩固有机化学的知识.

4 计算并显示分子轨道

分子轨道理论(MO)在化学中的应用非常广泛,是量子化学和结构化学研究及教学的重要内容之一^[3,4].但该理论中的 LCAO、HOMO、LUMO 等概念,过于抽象,学生难以理解.

MO 理论认为分子轨道是由组成该分子的所有原子轨道线性组合而来的,且原子轨道 φ_a 在分子轨道 Ψ_i 中的贡献为 $|c_{ia}|^2$.

$$\Psi_i = \sum_{a=1}^m c_{ia} \varphi_a \quad i = 1, 2, \dots, m$$

通过该理论的学习,学生们可以知道环戊二烯分子的 HOMO 和 LUMO 是由 5 个碳原子和 6 个氢原子轨道线性组合而成,但它们究竟是如何组合的?每个原子轨道的贡献是多少?教师仅凭理论讲解,学生是很难掌握的,我们只要充分利用 Gaussian 98 程序,就能很容易地解决这些问题.

从 Gaussian 98 程序中 B3LYP/6-311G 法优化得到的结果可知环戊二烯分子 HOMO、LUMO 轨道主要由 2、3、4 和 5 号碳原子的 2pz 和 3pz 原子轨道线性组合而成,LUMO 轨道则相对复杂些,主要由 5 个碳原子的 2pz、3pz 原子轨道及 6、7 号氢原子的 1s、2s 轨道线性组合而成,具体见表 2.

表 2 环戊二烯分子的轨道分析(%)

	HOMO (-0.21299eV)	LUMO (-0.01104eV)		HOMO (-0.21299eV)	LUMO (-0.01104eV)
C(1)	0	0.3	C(5)	30.13	29.12
C(2)	30.13	29.12	H(6)	0	8.94
C(3)	13.81	13.90	H(7)	0	8.94
C(4)	13.81	13.90			

5 获得分子化学反应的性质

丁二烯分子的结构见图 3.

通过对分子的结构进行分析,运用所得的结果来解释或预测化学反应的性质,是结构化学的重要应用之一.如在结构化学教学中讲授到的电荷密度、键级、自由价和分子图等概念可以用来解释反应进行的位置,说明化学反应的途径和机制,解释分子的动力学行为等.但学生要算出电荷密度、键级和自由价的值则必须首先利用休克尔分子轨道理论法(HMO)求解分子的薛定鄂方程,然后根据这些概念的公式进行计算,整个过程复杂烦琐,一般很难做到.而 Chem 3D 和 Gaussian 98 提供了简易的计算程序,只要画出分子图进行结构优化并加上关键词 ELECTRON DENSITY(Chem 3D)或给出初始构型数据并加关键词 CUBE=DENSITY, AIM=BONDORDERS(Gaussian 98)就可得到电荷密度和键级.以 1,3-丁二烯为例,用 Gaussian 98 进行优化计算得到分子图,如图 3.

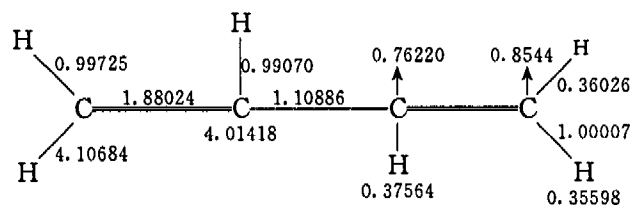


图 3 丁二烯分子的分子图

从图 3 可以看出,1 位和 4 位碳原子的电荷密度和自由价较大,有利于亲电试剂的加成,这与实验事实完全一致^[5].

(下转第 115 页)

对于含有半圆弧过程的循环过程,半圆弧上只有一个热量转换点.当循环过程由圆弧过程组成,求循环效率时,需要求出两个热量转换点,才能求两个半圆弧过程吸、放的热量.

参考文献:

- [1] 赵凯华. 热学[M]. 北京:高等教育出版社,1998.
- [2] 吴瑞贤. 热学研究[M]. 成都:四川大学出版社,1987.
- [3] 舒幼生,胡望雨,陈秉乾. 物理学难题集萃[M]. 北京:高等教育出版社,1999.

Study on the Teaching of Thermal Inversion Point and Thermodynamic Cycle Efficiency

NIE Dong-shan, ZHANG Gui-lan

(Educational Administration Office, Linyi Teachers' College, Linyi Shandong 276005, China)

Abstract: To work out the efficiency of a thermodynamic cycle that includes linear processes, we shall first indentify the inversion points of these linear processes, then decide whether processes on either side of the spotted points absorb or exhaust heat, and finally, with heat absorbed during the whole cyclic process easily figured out, we are sure to arrive at our cycle efficiency.

Key word: thermal inversion point; thermodynamic cycle; thermodynamic cycle efficiency

(上接第 104 页)

结构化学的理论与方法通过计算化学在各个领域中得到广泛应用,反过来计算化学的方法和可视化软件又能指导结构化学的教学实践,使深奥的理论形象化、直观化,让学生好学易懂.同时作为探讨物质结构的基本课程,也应当介绍化学理论计算的基本常识,使学生了解现代理论化学,不仅对化学学科本身有着深刻的作用,而且对边缘学科和交叉学科也会产生积极的影响. Chem 3D 和 Gaussian 98 正是将两者结合起来的应用工具,非常值得在结构化学的教学中进行推广,这样可以大大增强化学课堂教学的生动性,增大课堂教学容量,提高了教与学的效率.

参考文献:

- [1] Cambridge Soft, 软件(CS Chem 3D), 帮助文件.
- [2] 瑞典皇家科学院. 1998 年诺贝尔化学奖通报[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(1): 159—164.
- [3] 徐光宪,王祥云. 物质结构(第 2 版)[M]. 北京:高等教育出版社,1987.
- [4] 周公度,段连运. 结构化学基础(第 3 版). 北京:北京大学出版社,2002.
- [5] 徐寿昌. 有机化学(第 2 版). 北京:高等教育出版社,1993.

Application of CS Chem3D and Gaussian 98 in Teaching of Structural Chemistry

GU Yun-lan

(Department of Chemistry, Yancheng Teachers' College, Jiangsu Yancheng 224002, China)

Abstract: The Application of CS Chem3D and Gaussian 98 in teaching of structural chemistry can solve the variety of problems. It conquers many shortcomings such as poor video and poor expression in traditional teaching, enriches the capacity, enlarges the information of this subject and raises the teaching efficiency.

Key words: structural chemistry; CS Chem3D; gaussian 98; MO