

## 计算化学在金属配合物磁化率测定实验教学中的应用

吴红<sup>1</sup>, 王钰熙<sup>2</sup>, 冯红艳<sup>1</sup>, 王晓葵<sup>1</sup>, 金邦坤<sup>1</sup>, 雷璇<sup>1</sup>, 吴强华<sup>1,\*</sup>, 李红春<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> 化学国家级实验教学示范中心(中国科学技术大学), 合肥 230026

<sup>2</sup> 中山大学柔性电子学院, 广东 深圳 518107

**摘要:** 金属配合物磁化率测定是经典的大学物理化学实验, 一般通过古埃磁天平测定配合物磁化率, 进而确定配合物中心离子的电子结构, 与晶体场理论知识紧密联系。为让学生直观理解电子结构对配合物微观结构和结构稳定性的影响, 深入理解实验内容, 在传统磁化率测定实验基础上引入计算化学方法, 采用Gaussian计算软件分别对FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O和K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O的中心离子的高、低自旋电子结构进行计算, 将抽象、复杂的电子排布的影响具象化到能量和键长的比较, 能量低的对应为有利的自旋状态, 并将计算优化得到的几何结构与单晶X射线衍射结构数据进行比较, 进一步确定有利的自旋状态。本实验以计算为桥梁, 将实验测定结果、计算结果与理论知识有机结合起来, 有助于培养学生实验结合理论、宏观联系微观的思维方式。同时利于激发高年级本科生的实验兴趣, 提高综合实验技能。

**关键词:** 晶体场理论; 金属配合物; 古埃法; 量化计算; 实验改进

**中图分类号:** G64; O6

## Application of Computational Chemistry in the Determination of Magnetic Susceptibility of Metal Complexes

Hong Wu<sup>1</sup>, Yuxi Wang<sup>2</sup>, Hongyan Feng<sup>1</sup>, Xiaokui Wang<sup>1</sup>, Bangkun Jin<sup>1</sup>, Xuan Lei<sup>1</sup>, Qianghua Wu<sup>1,\*</sup>, Hongchun Li<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (University of Science and Technology of China), Hefei 230026, China.

<sup>2</sup> School of Flexible Electronics, SunYat-Sen University, Shenzhen 518107, Guangdong Province, China.

**Abstract:** Magnetic susceptibility measurement of metal complexes is a classic experiment in undergraduate physical chemistry courses, traditionally performed using a Gouy magnetic balance to determine the electron configuration of the central ion. This process is closely related to the theoretical framework of crystal field theory. To enhance students' understanding of the impact of electronic structure on the the microstructure and stability of the complexes, computational chemistry methods have been integrated into this experiment. Using Gaussian software, the high-spin and low-spin electronic configurations of the central ions in FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O and K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O were calculated. This approach transforms the abstract and complex concept of electronic arrangements into a tangible comparison of energy and bond length, where the lower energy configuration corresponds to the more favorable spin state. Additionally, the optimized geometries from the calculations were compared with single-crystal X-ray diffraction data to validate the stable structures. By bridging experimental results, computational findings, and theoretical knowledge, this improved experiment cultivates students' ability to integrate experimental and theoretical approaches and to connect macroscopic observations with microscopic insights. Furthermore, it inspires senior undergraduates to

收稿: 2024-05-20; 录用: 2024-09-18; 网络发表: 2025-02-12

\*通讯作者, Emails: lihc@ustc.edu.cn (李红春); qhwu@ustc.edu.cn (吴强华)

基金资助: 安徽省教学研究项目(2022jyxm1801); 中国科学技术大学本科质量工程项目(2022xjyxm022, 2023xjyxm044, 2024xjyxm045)

engage more deeply in experimentation and enhances their comprehensive experimental skills.

**Key Words:** Crystal field theory; Metal complexes; Gouy method; Computational chemistry; Experimental improvement

## 1 引言

磁化率是化合物的重要性质，通过磁化率的测定可以计算分子中未成对电子数，确定其电子排布和空间构型，在判断配合物结构类型方面有重要应用。通常，学生运用晶体场理论知识结合实验测得的磁化率来确定配合物的电子结构<sup>[1-6]</sup>。然而，电子结构是很抽象的概念，仅通过传统的磁化率测定实验方法难以让学生直观理解金属配合物中心离子 $d$ 电子排布对微观结构特征的影响，以及对结构稳定性的影响。近年来，随着理论化学计算方法和计算机技术的飞速发展，计算化学已成为化学学科的重要分支，借助各种计算化学软件，可以在原子、分子水平上研究化学体系的理化性质，揭示微观作用机制，并对实验现象进行合理预测和解释<sup>[7-11]</sup>。电子排布方式不同会直接影响金属配合物的结构和能量<sup>[12,13]</sup>，而结构和能量都可以通过量化计算的方式直观展现出来。在磁化率测定实验中引入计算化学，对金属配合物的电子结构进行量化计算，可以将抽象、复杂的 $d$ 电子结构排布的影响具象化到能量和键长的比较，这是对磁化率测定传统实验方法的延伸和拓展，为解决物理化学实验教学中的难点打开了新思路。

在改进的磁化率测定实验中，学生首先运用晶体场理论来预测配合物中心离子的电子自旋状态。然后通过Gaussian软件计算得到配合物在高自旋和低自旋状态下的电子构型能量，比较能量得出有利构型，将计算的结构数据与文献实验值进行比较<sup>[14,15]</sup>，进一步确定有利构型。最后，学生通过实验测定多种配合物的磁化率，根据磁化率确定 $d$ 电子排布状态，并将测定结果与预测结果、计算结果进行比较。改进后的实验将量化计算结果、理论知识、实验测量结果进行有机结合，有助于学生直观理解电子结构的不同对物质微观结构和结构稳定性的影响，同时培养了学生应用多种方法手段来获取、理解物质重要理化性质的能力。

## 2 实验部分

### 2.1 实验原理

#### 2.1.1 预测配合物电子排布

配合物中心离子的电子结构强烈地受配体静电场的影响。在正八面体配体场的作用下，中心离子五个简并 $d$ 轨道分裂成两组，分别为 $e_g$ 和 $t_{2g}$ ，它们之间的能量差记为 $\Delta$ 称为分离能(如图1所示)。配位体电场越强分离能越大，电场越弱分离能 $\Delta$ 越小。两个电子进入同一轨道要克服电子间的静电排斥作用，该能量为电子成对能，用 $P$ 表示。配合物中 $d$ 电子在 $e_g$ 和 $t_{2g}$ 两组轨道中以高自旋还是低自旋方式排布，取决于分离能 $\Delta$ 和电子成对能 $P$ 的相对大小。

$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 中配体为强场配体 $CN^-$ ，分离能 $\Delta$ 大于电子成对能 $P$ ，电子以低自旋排布，未成对电子数目为零(如图1低自旋)。 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 中配体为弱场配体 $H_2O$ ，分离能 $\Delta$ 小于电子成对能 $P$ ，电子以高自旋排布，有4个未成对 $3d$ 电子(如图1高自旋)。

#### 2.1.2 磁化率的测定

对于顺磁性物质，摩尔磁化率 $\chi_M$ 近似等于摩尔顺磁化率 $\chi_\mu$ 。用统计力学的方法可以得到摩尔顺磁化率 $\chi_\mu$ 和分子永久磁矩 $\mu_m$ 间的关系：

$$\chi_\mu = \frac{N_A \mu_m^2 \mu_0}{3kT} \quad (1)$$

其中， $N_A$ 为阿伏伽德罗常数； $\mu_0$ 为真空磁导率； $k$ 为玻尔兹曼常数； $T$ 为热力学温度。

物质的永久磁矩和它所包含的未成对电子数 $n$ 的关系可用下式表示：

$$\mu_m = \mu_B \sqrt{n(n+2)} \quad (2)$$

$\mu_B$ 为玻尔磁子，物理意义是单个自由电子自旋所产生的磁矩，数值为 $9.274 \times 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2$ 。因此，只要测得摩尔磁化率 $\chi_M$ 即可根据式(1)和式(2)算出未成对电子数 $n$ 。

运用晶体场理论预测配合物电子排布以及利用古埃法测物质摩尔磁化率 $\chi_M$ 的原理<sup>[1-6]</sup>在各高校物理化学实验教材中都有详细介绍，本文不再赘述。

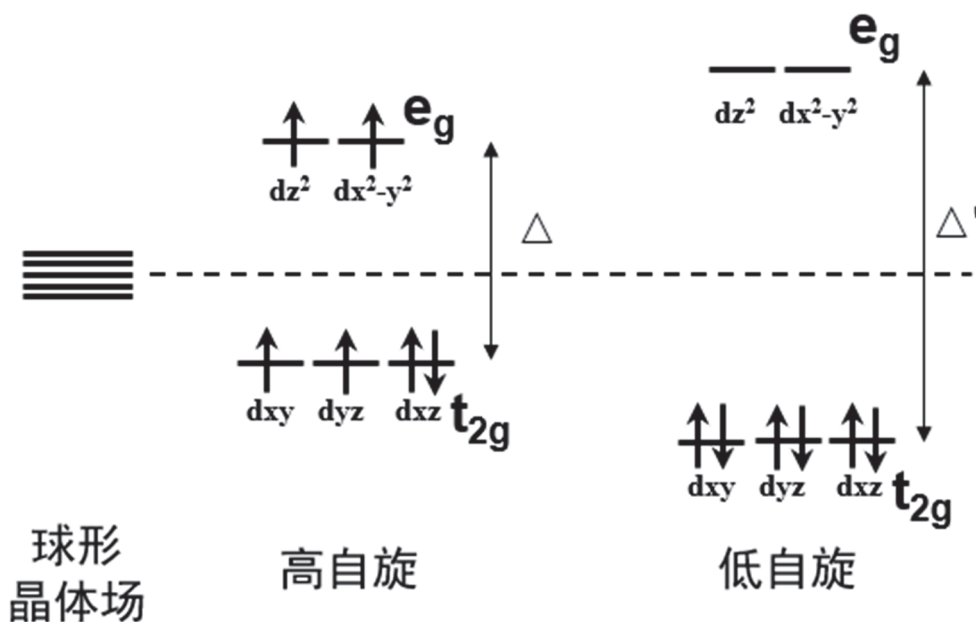


图1  $d^6$ 中心离子在八面体晶体场中的高、低自旋电子结构

### 2.1.3 Gaussian量化计算

Gaussian<sup>[16]</sup>是目前使用极为广泛的一款量子化学计算程序，具有很多功能，可以计算体系性质，进行热力学分析、动力学分析和谱图分析等。GaussView是Gaussian官方配套的一个分子结构和计算数据可视化的软件，通过GaussView可以搭建或者导入分子结构，方便地指定计算方法，即时提交和监控计算任务，可以以图形化的方式查看输出结果，绘制各种图谱等。

使用Gaussian程序对分子运行计算时，需要设置计算任务，选择合适的计算方法和精度，同时还需向程序提供分子的构型、所带电荷和自旋多重度的信息。自旋多重度设置为具有相同自旋的未配对电子的数目加1。对于金属配合物的中心离子，可由其电子排布方式确定单电子数目，从而来设置自旋多重度。对分子进行结构优化，即寻找势能面上的极小值点，以此获得该分子的稳定构型。通过结构优化确定金属配合物在不同自旋状态下的稳定构型，并比较相应的能量，能量越低，结构越稳定，对应的自旋状态越有利。

## 2.2 试剂和软硬件设备

实验中所用的试剂和软硬件设备列于表1和表2。

表1 试剂名称

试剂名称	化学分子式	试剂纯度	生产厂家
六水合硫酸铁(II)铵(硫酸亚铁铵)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
七水合硫酸亚铁(硫酸亚铁)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
三水合六氰铁(II)酸钾(亚铁氰化钾)	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

表2 软硬件设备

名称	型号	制造商
古埃磁天平	MB-1A	南京南大万和科技有限公司
电子天平	CPA224S	Sartorius科学仪器有限公司(德国)
玻璃样品管	-	-
水银温度计	-	-
装样品工具	-	-
计算机	启天M530-A370	联想(北京)有限公司
Gaussian 16程序	-	Gaussian Inc. (美国)
GaussView 6.0软件	-	Gaussian Inc. (美国)

## 2.3 实验步骤和方法

### 2.3.1 磁化率测定

#### (1) 磁场两极中心处磁场强度 $H$ 的测定

(a) 将电流调至0.0 A, 取一支清洁、干燥的空样品管悬挂在古埃磁天平的挂钩上, 使样品管底部正好与磁极中心线齐平。准确称得空样品管重量, 然后将励磁电流由小至大调节至1.0 A, 迅速且准确地称取此时空样品管的重量, 继续由小至大分别调节励磁电流至2.0 A、3.0 A、4.0 A再称重量, 继续将励磁电流升至5.0 A, 接着再将励磁电流缓降至4.0 A, 再称空样品管重量, 然后将励磁电流由大至小分别降至3.0 A、2.0 A、1.0 A, 分别再称重量, 最后将励磁电流降至零。同法重复测定一次, 将两次测得的数据取平均值。

(b) 取下样品管, 将事先研细的莫尔盐通过小漏斗装入样品管, 在装填时须不断将样品管底部敲击皮垫, 使粉末样品均匀填实, 直至装满约15 cm。用直尺准确量取样品高度。按照上述步骤, 将装有莫尔盐的样品管置于古埃磁天平的挂钩上, 在0.0 A、1.0 A、2.0 A、3.0 A、4.0 A、(5.0 A)、4.0 A、3.0 A、2.0 A、1.0 A、0.0 A电流下进行称量。测量两次, 取两次数据的平均值。

#### (2) 测定 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔磁化率

更换不同待测样品重复上述实验步骤。

### 2.3.2 量化计算

在 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 这两个晶体结构中, 分别有6个 $\text{H}_2\text{O}$ 和6个 $\text{CN}^-$ 与中心离子 $\text{Fe}^{2+}$ 配位<sup>[13,14]</sup>。在实际的计算中, 未对整体晶体结构进行计算, 而是将 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 作为计算对象。计算过程中, 未考虑自旋轨道耦合效应。

#### (1) 构建分子模型

使用GaussView 6.0软件构建 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 构型(如图2所示)。

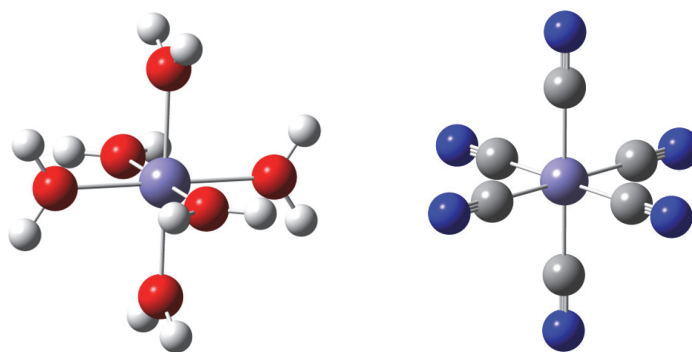


图2  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ( $T_h$ 点群, 左)和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  ( $O_h$ 点群, 右)的初始构型

为了让高斯计算能够识别和利用对称性，建立的初始结构应该具有合适的对称性。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 低自旋态结构具有 $O_h$ 对称性，在建立初始结构时，可在GaussView中通过Edit菜单中的Point Group选项来设置，确保该结构属于该点群。而在建立 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 高自旋态初始结构时，考虑到 $\text{Fe}^{2+}$ 的 $d^6$ 电子高自旋排布( $t_{2g}^4 e_g^2$ )为不对称排布， $\text{CN}^-$ 配体所受的影响也是不对称的，正八面体的结构发生畸变，可在低自旋态初始结构上改变 $\text{Fe}-\text{C}$ 键长，由此破坏该对称性。对于 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 的初始构型，则可参考文献<sup>[17,18]</sup>来建立，在具有 $T_h$ 对称性的结构上对 $\text{H}_2\text{O}$ 分子进行适当调整。

### (2) 构建输入文件

在GaussView 6.0软件中设置计算参数，计算任务为“opt+freq”，其中opt是构型优化，freq是对优化后的构型进行频率分析，描述其能量的极小值。计算方法选择密度泛函理论，泛函为“B3LYP”<sup>[19-21]</sup>。基组选择关键词为“GENECP”，在“Add.Inp”选项卡中设置各原子基组。非金属元素使用6-31+G(d)，金属元素Fe使用“LANL2DZ”有效核势及基组。设置电荷和自旋多重度。根据晶体场理论，对于正八面体的 $d^6$ 金属配合物，有两种可能的 $d$ 电子排布方式，未成对电子数目分别为4和0，分别对应高自旋和低自旋状态，自旋多重度设置为“Quintet”和“Singlet”。采用D3色散校正方法来模拟色散力，关键词为em=GD3BJ<sup>[22]</sup>。查看Preview，检查参数设置。

### (3) 保存输出文件

保存输入文件(\*.gjf或者\*.com)，文件保存路径中不要出现中文和特殊字符。

### (4) 提交计算任务

提交计算任务，Gaussian 16程序运行。

### (5) 查看输出文件

计算完成后，查看计算结果。用GaussView程序打开输出文件(\*.log或\*.out)。选择“Results”下的“Summary”选项，弹出对话框，查看“Imaginary Freq”(值是否为0)和结构优化的收敛情况，记录能量“Electronic Energy (EE)”(单位：Hartree，1 Hartree = 27.2116 eV)，查看金属离子与配体之间的距离(单位：Å)并记录。

## 3 结果与讨论

### 3.1 磁化率测定结果

表3列出了不同励磁电流下对 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 测得的质量值。利用已知磁化率的 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 标定了不同励磁电流下的磁场强度 $H$ 。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的质量随着磁场强度的增加而增大，而且变化幅度很大，说明硫酸亚铁的摩尔磁化率很大而且是正值，可以定性判断硫酸亚铁中 $\text{Fe}^{2+}$ 有未成对电子。实验测得的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 摩尔磁化率的平均值为 $\chi_M = 1.4529 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，通过公式(2)计算可知， $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中 $\text{Fe}^{2+}$ 的未成对电子数为4。这表明 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中 $\text{Fe}^{2+}$ 的5个价电子先自旋平行地填充到5个 $d$ 轨道上，剩余1个电子自旋相反地填充在 $t_{2g}$ 上，为弱场高自旋(图1)， $t_{2g}^4 e_g^2$ 。

$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的质量随着磁场强度的增加而减小，但变化幅度很小，实验测得的 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 摩尔磁化率的平均值为 $\chi_M = -0.0273 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，代入公式(2)得到， $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中 $\text{Fe}^{2+}$ 离子的未成对电子数为0。这表明在 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中， $\text{Fe}^{2+}$ 的6个价电子全部填充在 $t_{2g}$ 上，为强场低自旋(图1)， $t_{2g}^6 e_g^0$ 。

### 3.2 量化计算结果分析

使用密度泛函理论方法计算 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 在高自旋和低自旋状态下的电子结构，并获得相应的能量，如表4。 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 的 $d$ 电子排布中未成对电子数目为4时，电子结构能量更低，则说明 $\text{Fe}^{2+}$ 与弱场配体 $\text{H}_2\text{O}$ 作用时， $d$ 电子倾向以高自旋方式排布；而对于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ， $d$ 电子排布中未成对电子数目为0时，电子结构能量更低，即 $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{CN}^-$ 为强场配体作用时， $d$ 电子以低自旋方式排布，这与晶体场理论的预测、磁化率测定得到的实验结果都是一致的，理论、计算和实验，相互验证。

表3 古埃法测定磁化率数据

## A 莫尔盐数据

(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O						
电流(A)	空管 (W <sub>1</sub> , g)	样品+管 (W <sub>2</sub> , g)	空管质量增加 (ΔW <sub>1</sub> , g)	样品+管质量增加 (ΔW <sub>2</sub> , g)	χ <sub>M</sub> <sup>①</sup> (10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	H <sup>②</sup> (10 <sup>5</sup> A·m <sup>-1</sup> )
0	21.4005	35.7374	0	0	1.5936	—
1.0	21.4001	35.7527	-0.0004	0.0153		0.8224
2.0	21.3997	35.7958	-0.0008	0.0584		1.5969
3.0	21.3988	35.8664	-0.0017	0.1290		2.3728
4.0	21.3977	35.9628	-0.0028	0.2254		3.1353

① 摩尔磁化率χ<sub>M</sub>由χ<sub>M</sub> =  $\frac{9500}{T+1} \times M \times 4\pi \times 10^{-12}$  (m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>)计算得到, 其中T为热力学温度(K), 数据采集时温度为292.65 K,

M为物质摩尔质量(g·mol<sup>-1</sup>); ② 磁场强度H由H =  $\sqrt{\frac{2(\Delta W_2 - \Delta W_1)h g M}{\mu_0 m \chi_M}}$  计算得到, 其中h为样品高度16.08 cm,

g取9.81 m·s<sup>-2</sup>, μ<sub>0</sub>为真空磁导率为4π × 10<sup>-7</sup> N·A<sup>-2</sup>, m为样品质量14.3370 g。

## B 硫酸亚铁和亚铁氰化钾数据

样品	电流(A)	空管(W <sub>1</sub> , g)	样品+管(W <sub>2</sub> , g)	样品+管质量增加 (ΔW <sub>2</sub> , g)	χ <sub>M</sub> <sup>③</sup> (10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	n(n+2) <sup>④</sup>	n	
硫酸	0	21.9051	34.1559	0	—	1.4529	—	4
亚铁	1.0	21.9048	34.1728	0.0169	1.4496	26.99		
	2.0	21.9043	34.2204	0.0645	1.4595	27.18		
	3.0	21.9035	34.2976	0.1417	1.4507	27.01		
	4.0	21.9023	34.4035	0.2476	1.4519	27.04		
亚铁	0	22.0035	35.6038	0	—	-0.0273	—	0
氰化钾	1.0	22.0032	35.6032	-0.0006	-0.0346	-0.64		
	2.0	22.0028	35.6021	-0.0017	-0.0306	-0.57		
	3.0	22.0018	35.6004	-0.0034	-0.0235	-0.44		
	4.0	22.0004	35.5981	-0.0057	-0.0206	-0.38		

③ 摩尔磁化率由χ<sub>M</sub> =  $\frac{2(\Delta W_2 - \Delta W_1)h g M}{\mu_0 m H^2}$  计算得到, 磁场强度H由莫尔盐数据获得, 来源于上表, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O的高度为16.10 cm,

K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O的高度为16.11cm; ④ 由χ<sub>M</sub> ≈ χ<sub>μ</sub> =  $\frac{N_A \mu_m^2 \mu_0}{3kT}$  μ<sub>m</sub> = μ<sub>B</sub>√n(n+2)计算得到。

表4 DFT计算的能量(单位: Hartree)

离子	d轨道单电子数目	自旋多重度设置	自旋状态	Electronic Energy (EE)	相对能量
Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	0	Singlet	低	-581.518697	0.047501
	4	Quintet	高	-581.566198	0
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	0	Singlet	低	-680.227803	0
	4	Quintet	高	-680.200890	0.026913

单晶X射线衍射技术是常用来测定晶体结构的实验方法<sup>[23]</sup>, 将实验值与计算得到的金属-配体键长列于表5, 来比较哪种自旋状态下的键长计算值与实验值更接近。计算的高自旋Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>结构中Fe—O键长分别为2.131、2.166和2.158 Å, 与FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O的Fe—O键长实验值(范围为2.0795–2.1873 Å)<sup>[14]</sup>更接近; 而计算的低自旋Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>结构中Fe—C键长(2.019 Å)与K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O中Fe—C键长实验值(范围为1.916–1.942 Å)<sup>[15]</sup>更接近。通过计算键长与实验值的比较, 进一步支持了FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O和

$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的有利的电子结构。优化后的低自旋 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 结构保持 $O_h$ 对称性，而对于高自旋 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 结构，姜泰勒效应导致其畸变<sup>[24]</sup>，结构对称性变为 $C_i$ ，Fe—O键长之间出现微小差别。为了丰富量化计算部分的教学内容，在教学中提供PBE0/Def2TZVP级别下的计算结果，让学生了解到改变泛函和增大基组，对结果的定性结论不会产生影响。

表5 金属-配体键长的实验值和DFT计算值(单位: Å)

配合物	实验值 <sup>[14,15]</sup>	DFT计算值(低自旋)	DFT计算值(高自旋)
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2.0795(9), 2.1474(9)	2.024, 2.024	2.131, 2.131
	2.1287(9), 2.1034(9)	2.024, 2.024	2.166, 2.166
	2.0992(9), 2.1873(9)	2.024, 2.024	2.158, 2.158
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.916(2), 1.917(2)	2.019, 2.019	2.012, 2.012
	1.921(4), 1.942(4)	2.019, 2.019	2.012, 2.012
		2.019, 2.019	2.422, 2.422

计算的 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 并非实际的晶体结构，这也是除计算方法和精度之外，导致计算键长与实验值之间存在一定偏差的原因之一。晶体的计算，需要周期性边界条件，在固体能带理论中，Blöch定理给出了晶体平移对称性对电子波函数数学表达式的周期性要求。虽然Gaussian程序可以使用周期性边界条件的方法模拟晶体，但计算性能不如VASP、Quantum ESPRESSO、CASTEP、KSSOLV等材料模拟的第一性原理计算软件。

在实验教学中，磁矩测定是判别配合物d电子排布及其配键类型的主要方法，然而，对于一些磁矩为0的物质，如中心离子为 $\text{Zn}^{2+}$ 的配合物，此法就不适用了<sup>[1]</sup>。目前，计算化学已经成为研究Zn金属配合物结构和性能的重要工具<sup>[25-27]</sup>。通过拓展介绍，可让学生认识到计算化学可作为一种探究磁矩为0的物质的实验方法，为学生灵活应用实验手段探究各物质结构和性能提供思路和方法。

#### 4 实验安排

引入量化计算后，实验总用时约8学时，具体安排为：磁化率实验讲解演示、学生进行实验操作以及数据记录和整理，约6学时；介绍Gaussian 16和GaussView 6.0，建立输入文件以及查看输出文件，约1学时；上机计算并完成计算数据的记录整理，约1学时。课后学生独立完成实验报告和思考题。

在统筹时间的方式下丰富实验内容，合理利用实验过程中等待时间。为此，在实验授课安排上，先讲授量化计算内容并进行上机操作实验。在计算运行等待的时间，进行磁化率测定部分授课。物理化学实验课程普遍采用小组轮换方式的教学，每组4-5名学生。为了最大限度地利用计算资源并减少学生的重复，根据配合物和自旋状态进行分工协作，小组中每位学生完成一种金属配合物的单个自旋态的计算，实验结束后进行结果汇总，每位学生都获得一套完整的数据进行分析讨论。

#### 5 结语

本实验在原有磁化率测定实验的基础上，引入计算化学方法，即为获取单一理化性质而采用多种方法手段，通过本实验项目的学习，学生不仅掌握了古埃磁天平的使用，还学习了计算化学的基本操作。在改进后的实验中，通过量化计算获取了配合物不同电子自旋状态下的结构信息和能量信息，同时，以计算为桥梁，将量化计算结果与理论知识、实验测定结果联系在一起，做到“理论、计算和实验”有机统一，有助于培养学生实验结合理论、宏观联系微观的思维方式，有易于激发高年级本科生的实验兴趣、提高综合实验技能。

参 考 文 献

- [1] 邱金恒, 孙尔康, 吴强. 物理化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [2] 复旦大学. 物理化学实验. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [3] 山东大学, 山东师范大学等校, 合编. 宋淑娥, 主编. 基础化学实验(III)物理化学实验. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [4] 东北师范大学等校, 合编. 孙文东, 陆嘉星, 主编. 物理化学实验. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2014.
- [5] 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2002.
- [6] 庞素娟, 吴洪达. 物理化学实验. 武汉: 华中科技大学出版社, 2008.
- [7] 张恒, 马莹, 刘刚, 张冬菊, 宋其圣, 苑世领. 大学化学, **2019**, *34* (9), 26.
- [8] 许秀芳. 化学教育(中英文), **2021**, *42* (18), 105.
- [9] 艾玥洁. 大学化学, **2020**, *35* (8), 122.
- [10] 王溢磊, 李隽. 大学化学, **2018**, *33* (10), 25.
- [11] 张红, 霍树营, 任淑霞, 张春芳, 王海军. 实验室研究和探索, **2019**, *38* (5), 136.
- [12] Strassner, N. M.; Stipurin, S.; Koželj, P.; Grin, Y.; Strassner, T. *ChemPhysChem* **2023**, *24*, e202200652.
- [13] Edle, E.; Stein, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3587.
- [14] Fronczek, F. R.; Collins, S. N.; Chan, J. Y. *Acta Cryst.* **2001**, *E 57*, i26.
- [15] Willans, M. J.; Wasylishen, R. E.; McDonald, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4342.
- [16] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. Gaussian 16, Revision C.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2019.
- [17] Jarzecki, A. A.; Anbar, A. D.; Spiro, T. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2726.
- [18] Boukar, O.; Fifen, J. J.; Nsangou, M.; Ghalila, H.; Conradie, J. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 10693.
- [19] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [20] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [21] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [22] Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456.
- [23] Flack, H. D.; Bernardinelli, G. *Acta Cryst.* **1999**, *A55*, 908.
- [24] 潘道吧, 赵成大, 郑载兴, 等. 物质结构. 北京: 高等教育出版社, 1982.
- [25] Bertoli, A. C.; Carvalho, R.; Freitas, M. P.; Ramalho, T. C.; Mancini, D. T.; Oliveira, M. C.; Varennes, A. de; Dias, A. *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *425*, 164.
- [26] Consiglio, G.; Failla, S.; Fortuna, C. G.; D'Urso, L.; Forte, G. *Comput. Theor. Chem.* **2015**, *1067*, 1.
- [27] Ghasemi, S.; Khoshgofarmanesh, A. H.; Hadadzadeh, H.; Afyuni, M. *J. Plant Growth Regul.* **2013**, *32*, 315.