

计算化学在无机化学中的教学研究与实践

李旭^{1,2,*}, 李清兰², 王庆吉³

¹ 海南师范大学化学与化工学院, 海口 571158

² 广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006

³ 海南大学信息与通信工程学院, 海口 570228

摘要: 在无机化学教学改革中, 利用计算化学辅助教学实践可以将抽象的概念直观化, 形象地展示分子轨道、过渡态结构、揭示酸碱理论、预测反应活性、构建模型、阐述表面电子态。通过具体的实例计算和分析, 在课堂上能够提高教学的兴趣, 调动起学生自主学习研究的积极性, 丰富教学内容, 加深理论化学的理解, 提升无机化学教学效果。

关键词: 计算化学; 无机化学教学; 教学研究

中图分类号: G64; O6

Research and Practice of Computational Chemistry in Inorganic Chemistry Education

Xu Li^{1,2,*}, Qinglan Li², Qingji Wang³

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China.

² School of Light Industry and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China.

³ School of Information and Communication Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China.

Abstract: In teaching reform of inorganic chemistry, integrating computational chemistry into inorganic chemistry instruction enhances teaching by making abstract concepts more accessible and visually intuitive. This approach allows for the dynamic illustration of molecular orbital structures, transition states, acid-base theories, reaction activity predictions, model construction, and surface electronic states of materials. Through targeted calculations and example-based analyses, computational chemistry fosters engagement, motivates independent student research, enriches course content, deepens students' understanding of theoretical chemistry, and ultimately enhances teaching effectiveness in inorganic chemistry.

Key Words: Computer chemistry; Inorganic chemistry education; Teaching Research

无机化学是在大学一年级学习的基础课程, 是化学、化工、材料、能源、环境等相关专业入门的专业课程。无机化学的教学内容主要涉及: 物质的结构, 热力学和反应动力学基础, 重要的化学反应如酸碱反应、沉淀-溶解、配合物络合反应、及氧化还原反应。该课程的学习为后续学习有机化学和物理化学起到了承接高中化学与大学化学的重要作用。计算化学是近年来发展最迅速的学科, 为科学研究提供了理论基础和依据, 从分子层面揭示化学本质, 能够展示分子轨道能级、电子跃迁、

收稿: 2024-08-26; 录用: 2024-10-16; 网络发表: 2024-11-15

通讯作者, Email: 920491@hainnu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金委联合基金项目(U22A20427); 国家自然科学基金委青年科学基金项目(21905053); 广东工业大学校级教改项目(263302464)

分析化学反应途径, 提供热力学和动力学数据, 并且可以预测材料, 催化, 光电磁热效应和光谱特征^[1-3]。现如今, 计算化学现已发展成一门理论结合实验的综合性学科, 是科学研究中不可或缺的技术手段。随着计算化学知识的普及、科学软件的广泛应用, 以及越来越多从事计算化学的研究人员投身化学教学实践中, 计算化学辅助教学进入一个新的时代, 逐渐形成新颖性、创造性、融合性的教学新范式。

结合笔者所在的海南师范大学化学与化工学院无机化学教学现状分析, 对于大学一年级的学生, 在教授电子结构, 轨道能级, 分子轨道杂化理论时, 学生学习这部分理论知识主要是靠记忆, 对微观结构, 分子的构型, 电子云形状, 轨道杂化, 化学键的形成这些抽象概念的理解存在困难。虽然多媒体的教学有助于理论教学, 但只能展示平面2D结构; 视频教学又缺乏学生主动参与性。计算机辅助教学可以解决该问题, 给予学生亲自动手构建3D分子结构, 以及可视化电子云轨道的学习体验, 帮助学生对抽象概念建立具象认识, 将晦涩难懂的量子化学简单化、具体化, 提高教学的效果。常见的科学计算软件有Gaussian^[4]和Materials Studio^[5]。Gaussian软件在模拟化学键的断裂和形成有着较高的计算精准度, 而Materials Studio软件的晶体构建模块更方便快捷。这两款软件的可操作性和界面直观性更好, 对于零基础的学生入门非常容易。笔者所在的研究团队为支持该教学研究, 为学生提供一定数量的计算机核时, 便于学生在理论课进行的同时可以线上远程登录计算集群, 实现自主学习、动手参与, 并能亲自执行一些简单的计算实例。根据《无机化学》不同章节的教学内容, 设计了7个计算实例, 详见表1。对无机化学课程学习有余力且兴趣浓厚的学生, 开放计算资源, 通过2个学时的线上教学引导, 使大一化学专业学生能够自主、自愿地参与到线下计算机化学软件操作的实践中来。借助模拟软件和计算的平台, 很容易使学生们走进微观化学世界, 加深对《无机化学》课本内容的理解。本文笔者结合设计的具体的无机化学教学实例, 简要介绍计算化学辅助如何进行研究性教学。

表1 计算化学辅助无机化学范例, 及其实践详情

| 课内章节的对应 | 范例内容 | 实践时长, 软件和方式 |
|--------------|---|----------------------------------|
| 基础与条件 | 软件和计算化学的背景介绍 | 2学时, 线上, 自主学习 |
| 第二章 化学反应的热力学 | 反应的势能面计算 | 3学时, 线下, G16 ^a , 自愿参与 |
| 第三章 化学反应的动力学 | 反应过渡态的搜索 | 3学时, 线下, G16 ^a , 自愿参与 |
| 第四章 物质结构 | 电子轨道计算和绘制 | 3学时, 线下, G16 ^a , 自愿参与 |
| 第四章 物质结构 | 晶体的建模与模拟X射线衍射图谱 | 3学时, 线下, MS ^b , 自愿参与 |
| 第五章 酸碱反应 | 胺分子pK _a 的计算 | 3学时, 线下, G16 ^a , 自愿参与 |
| 第七章 氧化还原反应 | TiO ₂ 材料的吸附计算 | 3学时, 线下, MS ^b , 自愿参与 |
| 第八章 配合物 | [Ti(H ₂ O) ₆] ³⁺ 的紫外吸收谱 | 3学时, 线下, G16 ^a , 自愿参与 |

^a G16, Gaussian 16软件; ^b MS, Materials Studio 软件。

1 计算化学打开微观世界的大门

1.1 分子轨道能级

无机化学教学中, 物质的结构、微观电子轨道的排布和化学键类型, 决定其宏观物理化学性质。然而, 学生很难从宏观世界进入微观世界, 教材中晦涩难懂的轨道理论无法想象。计算化学辅助教学, 可以在分子层面上对化合物的电子结构性质进行可视化分析, 打开微观世界的大门, 使学生开始采用量子化的概念开始思考问题。笔者以Gaussian软件基于M06-2X泛函^[6], 6-31g*基组, 计算并绘制N₂分子的轨道能级图为例。在教学中会强调, N原子的最外层电子数为5, 即2s轨道上2电子成对, 2p轨道上的3个电子要满足洪特规则, 电子排布的过程中需占据更多的轨道, 即2p_x、2p_y和2p_z轨道上各有一个电子占据, 且所有电子的自旋方向相同, 呈现半充满的情况。在Gaussian程序运行时, 此处

的输入文件应设置自选多重4，才能正确表现N原子的轨道排布方式。结合Multiwfn软件^[7]绘制N₂分子的轨道能级、电子排布以及电子云形状图(图1)。此图便于学生理解形成化学键过程中电子云的最大重叠和空间延展方向，把抽象的教学内容可视化。

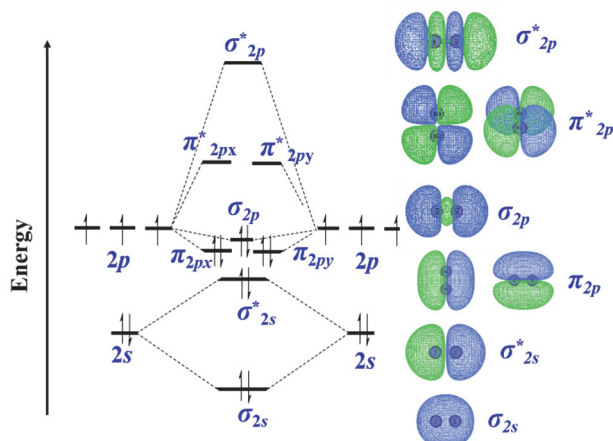


图1 N₂分子轨道能级、电子排布和形状图

教学过程中也会引导学生注意，① N₂分子的最后成键的 σ_{2s} 轨道能量(-1.08 Ha)低于反键轨道 σ^*_{2s} 能量(-0.57 Ha)，且低于N原子的2s轨道能量(-0.78 Ha)；② 2s轨道上电子“头碰头”形成 σ 键，电子云形成依然对称，呈椭球型，电子轨道不会因为共用电子对而发生个数减小的情况；③ N原子的p轨道在N₂分子中形成3对共用电子对，必然有一个为“头碰头”的 σ 键，两个“肩并肩”的 π 键，从计算结果中发现，2个 π_{2p} 键的能量(-0.43 Ha)略低于 σ_{2p} 键的能量(-0.40 Ha)，出现能级交叉的现象；④ 未有电子占据的轨道其能量高于成键，表现为 π^*_{2p} 和 σ^*_{2p} 反键轨道，且电子云呈现向彼此分离的方向延展；⑤ 从能级图最后给出N₂分子的最外层电子轨道排布方式为： $N_2 [(\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\sigma_{2pz})^2]$ ，没有成单的电子，从而表现出抗磁性。

1.2 配合物的晶体场理论

过渡金属离子与提供孤对电子的配体可以生成配合物。无机化学教学内容中涉及d轨道在配体晶体场的影响下会表现出能级分裂的现象。无机化学实验，以[Ti(H₂O)₆]³⁺为例，安排学生做分光光度法测定，实验获得该配合物的紫外吸收波长，从而验证其在3d¹轨道中，d轨道5条简并轨道在八面体晶体场下，能级分裂从低能级的t_{2g}轨道跃迁到高能级的e_g轨道上。采用密度泛函理论(DFT)方法可以计算[Ti(H₂O)₆]³⁺电子轨道跃迁(图2)。从优化的几何构型可以看出[Ti(H₂O)₆]³⁺配合物为正八面体构

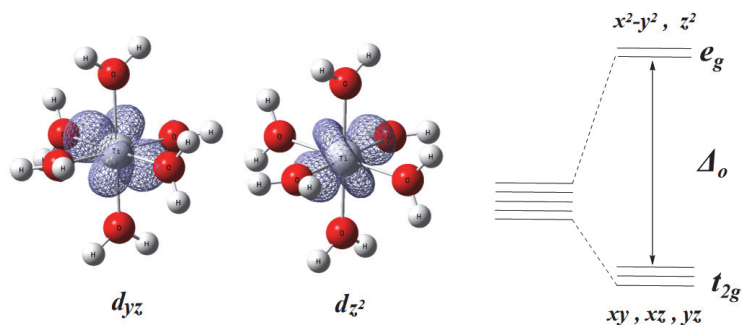


图2 [Ti(H₂O)₆]³⁺电子d-d轨道跃迁与能级分裂图

型, 在吸收紫外光后, 电子是 $d-d$ 轨道的跃迁, 即电子从 t_{2g} 轨道跃迁到 e_g 轨道上。计算得到的紫外吸收光波为 2483.19 cm^{-1} , 对应的 t_{2g} 和 e_g 轨道能级差 Δ_0 , 满足计算公式: $E_{\text{光}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = Et_{2g} - Ee_g = \Delta_0$ 。代入普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; 光速 $c = 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; 波长 λ , 2483.19 cm^{-1} , 计算得到的能级差 $\Delta_0 = 0.4993 \text{ eV}$ 。学生通过理论计算和无机化学实验, 进行理论和实验的交互验证, 该教学过程加强学生对微观 d 轨道电子跃迁的理解, 将轨道可视化可直观地表现出晶体场能级分裂理论。

2 教学内容在科学研究中的应用

2.1 反应的热力学和动力学

化学反应机理是无机化学课程中的重点内容, 正确理解催化剂对反应活化能和反应历程的影响, 对于学生未来从事化学、化工生产、材料制备和工艺, 以及提出合理性方案和分析结果方法都具有重要的意义。此外, 化学反应涉及化学键的断裂与生成, 而活化络合的中间态较为抽象, 学生难以想象和具体化。计算模拟辅助教学, 可以将死板的书面文字转化为立体直观的3D动画, 以阐释化学反应过程。以当下热门的 CO_2 环加成反应为例, 对比在无催化剂和四丁基溴化铵作为催化剂条件下, CO_2 与环氧乙烷反应的热力学和动力学反应性^[8]。在Gaussian软件图形界面下构建分子结构, 进行分子几何优化计算, 采用QST2方法搜索过渡态, IRC内禀反应坐标^[9]确认链接反应物和产物, 获得体系能量和分子结构变化的曲线图。如图3所示, 该反应在无催化剂条件下, 反应经历 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理一步完成, 需要克服 $62.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的活化能垒, 且反应需吸热 $2.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。然而, 采用四丁基溴化铵作为催化剂, 该反应经历两步分步反应完成, 第一步为 CO_2 的插入反应, 即 Br^- 离子作为亲核试剂进攻环氧乙烷, 使其开环, 便于 CO_2 的插入; 第二步的环化反应, 中间物种为阴离子的亲核进攻, 使五元环闭合。两步反应分别克服 $34.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $24.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的反应能垒, 第一步吸热 $9.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, 第二步放热 $16.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。从两步分步反应可以发现, 反应的第一步, CO_2 的插入反应具有较高的能垒, 为反应的慢速步骤, 也是整体反应的限速步骤, 第二步能垒较低, 在第一步可进行的前提下, 一定可以发生, 且热力学倾向自发完成。由此可以得出结论, CO_2 环加成反应在无催化剂条件下具有极高能垒, 进行较难且反应时间长; 但在催化剂条件下, 催化剂改变反应的路径, 由此降低反应能垒, 最终获得相同产物, 节省了人力、时间、材料等资源提高了经济效益。

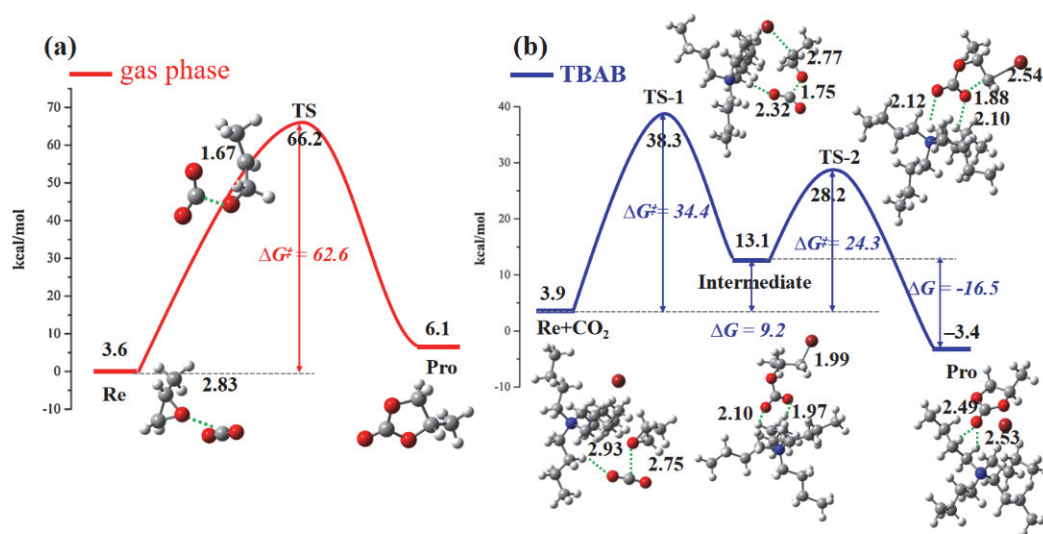


图3 CO_2 环加成反应的能量与结构变化曲线

(a) 无催化剂, (b) 四丁基溴化铵为催化剂

2.2 酸碱性与反应亲核性

无机化学中的酸碱理论在许多前沿科学研究中有着广泛应用。结合有机化学，可以从物质的碱性，判断其结构的稳定性、质子溶剂中反应的方向与解离度、亲电/亲核进攻反应活性、溶解性等物理化学性质^[10,11]。采用DFT计算物质的 pK_a 理论值，间接获得其酸碱解离平衡常数。再通过静电势能、电子结构、轨道能级等分析手段，可以从分子层面揭示 pK_a 值受电负性、原子半径、极化性、分子的键能、结构、氢键等诸多化学因素的影响。本文以有机胺(MTBD)为例，采用Gaussian软件计算其 pK_a 值，判断其在阴离子聚合反应中的亲核性。具体分别计算质子化的MTBD、中性MTBD、以及 H^+ 的气相自由能与溶剂化自由能，采用SMD溶剂化模型^[12]以四氢呋喃为溶剂时的 pK_a 值。计算结果显示，MTBD的理论 pK_a 值为17.5，与文献报道的实验值极为接近^[13]。可以看出MTBD作为一种强碱性物质，可作为亲核试剂使用。而有机化学也提出，亲核试剂是Lewis碱，其碱性越强，反应的活性越高。该计算结果与实验报道的MTBD为亲核试剂可有效提高阴离子聚合反应性的结果相一致^[14,15]。

3 理论联系实践

在介绍晶体结构的教学中，解释晶体的内部结构、质点排布、空间群、对称性、超晶胞、高能晶面等知识，涉及三维空间的构筑，学生难以想象其空间立体结构。借助Materials Studio的建模功能，学生可快速构建晶体的三维模型，模拟其单晶衍射的XRD数据与实验值进行对比，获得晶体的参数、元素等信息，直观化地展现内部质点结构和对称性等。氧化物材料通常作为离子型晶体，在合成过程中其表面可以形成大量活性端基氧，使其在吸附、选择性分离、催化领域中有着广泛应用^[16]。通过计算模拟的手段，可以很好地可视化离子型晶体的结构，揭示物理、化学性质。笔者以锐钛矿^[17,18]吸附1,3,5-均苯三羧酸(TBC)为例，首先，利用软件展示锐钛矿的晶体结构，随后模拟了其特征晶面的X-射线衍射图谱(图4)，最后，计算了TBC分子在锐钛矿表面吸附的能量和构象，揭示了化学吸附过程中的主-客体相互作用和电荷转移现象(图5)。

利用Materials Studio的界面工具(图4)，显示出锐钛矿 TiO_2 晶体为正方晶系，晶胞参数： $a = b = 3.785 \text{ \AA}$ ， $c = 9.52 \text{ \AA}$ ； $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ；X-射线衍射图谱给出其特征峰位于 25.3° ，即(101)晶面。图5给出了1,3,5-均苯三羧酸(TBC)吸附在锐钛矿 TiO_2 (101)晶面上的吸附构型、吸附能和电荷转移情况。可以发现，TBC吸附在表面的吸附能与其构型有关，构型Geom-1-3的吸附能(-7.2 、 -11.2 和 $-12.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)小于 0.8 eV ，表现为 $OH\cdots O$ 氢键为主的物理吸附；构型Geom-4和-5，吸附能较大(-26.9 和 $-34.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)，表现为TBC的 $C=O$ 与表面的Ti原子间的电荷转移作用和 $OH\cdots O$ 氢键同时存在的化

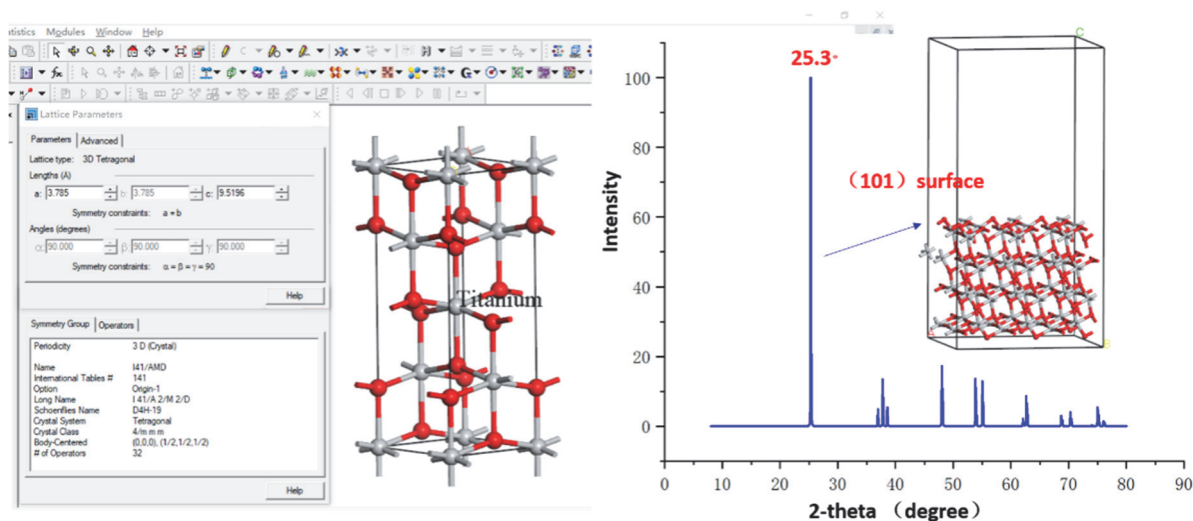


图4 锐钛矿 TiO_2 晶胞参数，X-射线衍射图谱和(101)特征晶面的构建

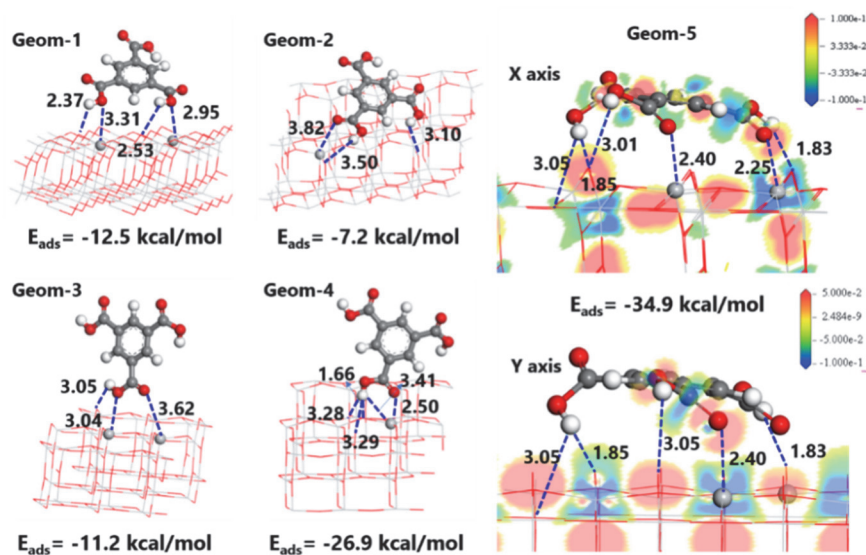


图5 TBC在TiO₂(101)晶面上的吸附能和构象, 以及差分电荷密度图

学吸附。构型Geom-5沿晶体的X和Y轴方向做差分电荷密度图切片, 明显看出Ti原子与C=O基团的O原子存在电荷转移现象, 即Ti原子周围的电子等值面为负值, 呈现蓝色区域, 吸附后, Ti原子上电子减小; O原子的周围的电子等值面为正值, 呈现红色区域, 吸附后, O原子上电子增加。

4 结语

综上所述, 笔者在课堂上实施演示化教学, 通过模拟软件, 可视化抽象的电子云及其轨道; 在课后, 对学生开放计算平台和资源, 使学生们自己动手操作计算实例, 结合书本分析课内知识, 极大地提高了学生的学习兴趣和热情, 也为后续开展结构化学提供了学习基础。计算化学辅助无机化学教学的模式, 可以更好地解释书本中的理论知识, 便于学生把抽象的问题具体化。在一定程度上, 计算化学为基础专业课提供了表达交流的平台, 建立了理论联系实践的桥梁。调动了学生参与课程讨论、思考、分析实际问题的主动性, 使老师与学生的交流沟通更加紧密。也促进了授课老师与学生的共同学习, 教学相长, 对化学性质和结构有了更深入的理解。计算化学的辅助对无机化学, 乃至化学教学的研究开辟了新的方向, 对教学效果有着极大的提升作用。此外, 笔者在所在学校大学一年级无机化学课程中开展计算化学辅助教学, 在大四收获了大量以计算化学为选题的毕业设计的学生。由于笔者的时间和精力受限, 5年累计指导完成18名学生的计算化学选题毕业设计, 其中1人获得校级优秀毕业论文。此外, 笔者在计算化学辅助的教学实践过程中, 陆续培养了9名学生, 完成了5项关于计算化学选题的校级大学生创新创业项目, 2项校级项目在研。虽然大学一年级的新生, 他们初学基础化学, 理解和掌握的知识很少, 但只要提供给他们机会, 他们也会爱上抽象, 复杂, 难懂的理论化学。也正是笔者在一年级的无机化学课程中播下了“春种”, 才使得学生们在大四这一年收获了累累硕果。

参 考 文 献

- [1] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Acc. Chem. Res.* 2008, 41, 157.
- [2] 程云峰, 龙翔云, 曹艳军. 化工技术与开发, 2007, No. 36, 26.
- [3] 鄢红, 郭广生, 张常群. 中国大学教学, 2006, No. 3, 17.
- [4] 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, Version A.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2016.

- [5] Shankar, U.; Gogoi, R.; Sethi, S. K.; Verma, A. Introduction to Materials Studio Software for the Atomistic-Scale Simulations. In *Forcefields for Atomistic-Scale Simulations: Materials and Applications*; Springer: Singapore, 2022; pp. 299–313.
- [6] Walker, A.; Harvey, A. J.; Sen, A.; Dessent, C. E. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 12590.
- [7] Lu, T.; Chen, F. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580.
- [8] Li, X.; Cheetham, A. K.; Jiang, J. W. *Mol. Catal.* **2019**, *43*, 37.
- [9] Maeda, S.; Harabuchi, Y.; Ono, Y.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. *Int. J. Quantum Chem.* **2015**, *115*, 258.
- [10] Li, X.; Zhong, H.; Yang, H.; Li, L.; Wang, Q. *J. Chem. Inf. Model.* **2024**, *64*, 6361.
- [11] Zhong, H.; Wu, Y.; Li, X.; Shi, T. *Chem. Eng. Sci.* **2024**, *292*, 119955.
- [12] Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378.
- [13] Grondin, J.; Aupetit, C.; Vincent, J.-M.; Méreau, R.; Tassaing, T. *J. Mol. Liq.* **2021**, *333*, 115993.
- [14] Chen, Q.; Zhu, L.; Li, X.; Zhang, Z. *Eur. Polym. J.* **2023**, *201*, 112547.
- [15] Huang, H.; Wei, H.; Huang, L.; Fan, T.; Li, X.; Zhang, Z.; Shi, T. *Eur. Polym. J.* **2023**, *182*, 111731.
- [16] Wang, Y.; Li, J.; Wei, Z. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 8194.
- [17] Vittadini, A.; Casarin, M.; Selloni, A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18973.
- [18] Bhattacharyya, A.; Kawi, S.; Ray, M. *Catal. Today* **2004**, *98*, 431.