

# 差分电荷密度在电子结构分析中的教学实践探讨

由继祥

东北大学, 中国·辽宁 沈阳 110004

**【摘要】**差分电荷密度主要是研究分子、团簇、固体材料以及分子和固体材料之间相互作用引起电荷重新分布的一项内容, 在电子结构研究中具有广泛的应用。在当前高等院校的教学工作中, 因为差分电荷密度计算按照研究对象的不同, 其方法和结果也存在不同, 所以教学具有一定难度, 需要正确理解差分密度的基本概念, 选择正确的教学方法。因此, 本文将对差分电荷密度在电子结构分析中的教学实践方面进行深入地研究与分析, 旨在进一步提高教育教学质量。

**【关键词】**差分电荷密度; 电子结构; 教学实践; 密度泛函理论; 教学方法

## Discussion on Teaching Practice of Differential Charge Density in Electronic Structure Analysis

You Jixiang

Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China 110004

[Abstract] Differential charge density is mainly a part of studying the charge redistribution caused by the interaction between molecules, clusters, solid materials and molecules and solid materials. It has a wide range of applications in the study of electronic structures. In the current teaching work of colleges and universities, because the method and results of differential charge density calculation are different according to different research objects, teaching is difficult to a certain extent. It is necessary to correctly understand the basic concept of differential density and choose the correct teaching method. Therefore, this paper will conduct in-depth research and analysis on the teaching practice of differential charge density in electronic structure analysis, aiming to further improve the quality of education and teaching.

[Key words] differential charge density; electronic structure; teaching practice; density functional theory; teaching method

在第一性原理的理论计算中, 能够从分子、原子水平对物质结构进行研究, 还能够从电子角度分析原子、分子、团簇以及固体材料等电子结构进行研究, 明确材料结构和性能之间的构效关系, 在现代材料研究领域中具有重要的作用。在当前的教学工作中, 如果不能正确理解基本概念, 则难以选择正确的计算方法, 从而导致电子结构信息计算结果错误, 所以差分电荷密度计算是电子结构教学中的重点与难点内容, 需要对教学方法进行全面优化, 从而提升该领域教学质量。

### 1 差分电荷密度的基本内容分析

差分电荷密度的主要研究内容为相互作用下电子移动与再分布问题, 依据差分电荷密度计算方法的差异, 差分电荷密度可以分为原子基、碎片基和特性对象的差分电荷密度和自旋电荷密度。差分电荷密度的计算程序较多, 本文选择的教学案例都为利用VASP (Vienna ab initio simulation package) 计算, 差分电

荷密度图通过VESTA软件获取。

#### 1.1 原子基差分电荷密度分析

原子基差分电荷密度的主要研究对象为分子、团簇或模型催化剂在成键之后的电子云密度与构成机构的原子电子云密度差值, 比如如果分子AB为原子A与原子B构成, 那么差分电荷密度=分子AB的电子云密度分布-结构个原子电子云密度和, 其计算公式为:

$$\Delta \rho = \rho_{\text{total}} - \sum \rho_i$$

在上述公式中,  $\rho_{\text{total}}$  表示总电子云密度,  $\rho_i$  表示 i 原子的电子云密度。

原子基差分电荷密度能够获取研究对象的成键和成键电子耦合期间的电子移动与成键计划方向等基本内容, 主要应用在对原子和团簇成键分析工作中。下图为  $\text{CO}_2$  (a)、 $\text{O}_2$  (b) 以及 Pd

(111) (c) 的原子基差分电荷密度图, 其中红色代表O原子, 黑色代表C原子, 深蓝色代表Pd原子, 蓝色代表失电子, 黄色表示得电子; (a) 和 (b) 等值面为  $0.003e \cdot a_0^{-3}$ , 计算参数设置为: 截至能 400eV, 自洽场能量收敛标注哪位  $10^{-5}eV$ , 力收敛标准为  $0.2eV \cdot nm^{-1}$ , Pd (111) 的

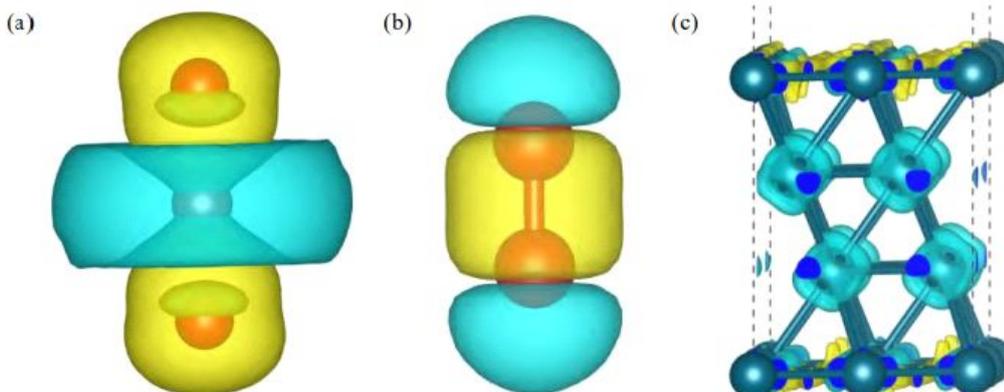


图1:  $\text{CO}_2$  (a)、 $\text{O}_2$  (b) 以及 Pd (111) (c) 的原子基差分电荷密度图

k 点为  $5 \times 5 \times 1$ 。

通过图 1 中 (a) 可以明确, 在 C 和 O 原子相互作用构成  $\text{CO}_2$  的过程中, 电子出现了重新分布现象, C 原子以是失电子为主, O 原子以得电子为主, 电子在 C 原子和 O 原子之间的重新分布, 构成了 C—O 共价键;  $\text{CO}_2$  分子在得电子和失电子中具有上下对称的关系, 为非极性分子。 $\text{O}_2$  是同核双原子分子, O 原子在得到和失去电子的过程中, O—O 之间具有较强相互作用的共价键; 因为同核双原子分子具有对称特点, 所以 O—O 共价键没有极性。为非极性分子。从上图中 (c) 的 Pt (111) 四层周期性模型的原子基差分电荷密度中可以明确, 电子在 Pt (111) 模型的上表面和下表面聚集, 中间层以失电子为主<sup>[1]</sup>。

### 1.2 碎片基差分电荷密度分析

碎片基差分电荷密度是指体系总电荷密度减去吸附分子和基底的电荷密度, 其计算公式为:  $\Delta \rho = \rho_{A/S} - \rho_A - \rho_S$

在上述公式中,  $\rho_{A/S}$  表示吸附分子和基底的总电荷密度,  $\rho_A$  表示吸附分子电荷密度,  $\rho_S$  表示基底电荷密度; 利用对碎片基差分电荷密度的计算, 能够对吸附分子和基底电子相互作用进行分析。

例如, 在  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$  与 Ag 表面吸附时,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$  和接触的 Ag 原子相互作用的差分电荷密度分析中, 在等值面为  $0.01e \cdot a_0^{-3}$  时, 两者之间几乎不存在电子相互作用; 在等值面为  $0.001e \cdot a_0^{-3}$  时, 两者之间出现了明显的电子相互作用, 也就是 Ag 失电子,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$  的最高占据轨道失电子, 最低为占据轨道得电子, Ag 和 I 原子之间出现了明显的相互作用。差分电荷密度能够直观地观察到吸附分子和模型催化剂表面的电子相互作用, 且从差分电荷密度的不同取值能够看出,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$  和 Ag 具有相互作用关系, 但是作用力较低<sup>[2]</sup>。

相比于  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$  不同的是, 当  $\text{CF}_3\text{CH}_2$  与 Ag 相互作用时, 在等值面取值为  $0.01e \cdot a_0^{-3}$  时, 两者之间出现了明显的相互作用, Ag 表现为失电子,  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  表现为得电子; 在等值面取值为  $0.001e \cdot a_0^{-3}$  时, 两者之前的电子作用更加强烈。

碎片基的差分电荷密度还能够对金属纳米粒子和氧化物载体之间电子转移与分布情况进行分析, 例如在对金团簇  $\text{Au}_3$  与  $\text{Au}_9$  以及  $\text{CeO}_2$  表面相互作用时电子转移情况的研究中可以明确, 在  $\text{Au}_3$  与  $\text{Au}_9$  团簇和氧化铈具有相互作用关系时, 金团簇中和氧化铈载体接触的金原子表现为失电子, 氧化铈载体中的  $\text{Ce}^{4+}$  离子表现为得电子从而形成了  $\text{Ce}^{3+}$ ;  $\text{Au}_9$  团簇和氧化铈载体相互作用时, 金团簇底部和氧化铈接触的原子表现是失电子, 所以通过差分电荷密度能够更加清晰地观察到金属纳米离子和氧化载体之间相互作用产生的电子转移与分布规律情况。

### 1.3 自旋电荷密度

自旋电荷密度是指特殊的差分电荷密度, 为体系自旋向上的电荷密度减去自旋相信爱的电荷密度, 计算公式为:

$$\Delta \rho = \rho_{\text{up}} - \rho_{\text{down}}$$

$\rho_{\text{up}}$  表示自旋向上的电子云密度,  $\rho_{\text{down}}$  表示自旋向下的电

子云密度。自旋电荷密度一般用于研究体系的自旋性质, 在催化剂反应中, 主要研究氧气、超氧以及过氧等为主, 因为氧气分子式的最稳定结构为三重态, 分子中两个自旋单电子分别填充在  $2 \times 2 \pi^*$  轨道中。例如, 在对氧化物

种严重中, 在得到两个电子构成超氧后,  $2 \pi^*$  不具有自旋电子, 自旋电荷密度中没有自旋电子。在碎片基的差分电荷密度研究中可以看出, 金团簇负载于氧化铈载体中, 因为金团簇和载体相互作用出现的电子转移为金团簇失电子, 氧化铈中 Ce 离子得到电子, 但是因为碎片基差分电荷密度中金团簇和氧化铈都出现了电子得失现象, Ce 离子的电子的情况不够清晰; 因为 Ce 原子外层电子排列方式为  $5s^2 5p^6 4f^1 5d^6 s^2$ , 在处于  $\text{Ce}^{4+}$  状态时, 不具有自旋电子, 在其得到一个电子变为  $\text{Ce}^{3+}$  离子时, 于 f 轨道填充一个自旋电子, 所以在自旋密度中能够直观地观察到 f 轨道的特殊轨道状态; 在自旋电荷密度分析中能够明确,  $\text{Au}_3$  和  $\text{CeO}_2$  中  $\text{Au}_3$  和氧化铈具有相互作用关系,  $\text{Au}_3$  中的电子转移到  $\text{Ce}^{4+}$  中, 从而构成了  $\text{Ce}^{3+}$  离子, 但是  $\text{Au}_9$  和  $\text{CeO}_2$  中因为具有大量的 Au 原子和载体相互作用, 从而使得 3 个电子转移到氧化铈载体中, 能够形成三个  $\text{Ce}^{3+}$  离子<sup>[3]</sup>。

自旋电荷密度能够在吸附物种和载体相互作用之间的电子转移研究中应用。例如, 在氧化铈载体表面失去氧原子形成缺陷时, 氧化铈载体表面会出现两个电子, 被两个  $\text{Ce}^{4+}$  离子获取形成两个  $\text{Ce}^{3+}$  离子, 载体表面会出现两个 4f 轨道自旋电子; 在氧气分子吸附在  $\text{Ce}^{3+}$  离子的状态下时, 4f 轨道中的一个电子会转到氧气分子中形成  $\text{O}_2^-$ , 从而能够观察到超氧自旋电荷密度特征,  $\text{Ce}^{3+}$  离子也会失去电子再一次变为  $\text{Ce}^{4+}$  离子; 在氧气分子吸附在表面氧缺陷时, 载体中的 4f 轨道自旋电子会转移到氧气分子上形成  $\text{O}_2^-$ , 载体和超氧中都不存在自旋电子, 也就是  $\text{Ce}^{3+}$ ; 离子全部被氧化成为  $\text{Ce}^{4+}$  离子。为此, 自旋电荷密度能够清晰且直观地展现出表面吸附物种和载体相互作用出现的电子转移规律情况。

### 1.4 特定对象差分密度电荷分析

特定对象差分密度电荷分析依据分析体系和目标的差异, 不能从原子基或碎片基实现差分密度电荷计算, 必须按照分析体系特点和分析目标的差异, 确定特定的差分密度电荷情况, 计算公式为:  $\Delta \rho = \rho_A - \rho_B$ 。在该述公式中,  $\rho_A$  表示分析对象的电荷密度,  $\rho_B$  表示特定充分对象的电荷密度。

因为技术团簇的面、棱以及角上的原子配位不饱和程度较高, 能够构成电子富集, 从而使得电荷密度相比于内部原子更高。为了能够明确具体分析内容, 以  $\text{Pd}_{35}$  团簇为例, 图 2 为  $\text{Pd}_{35}$  团簇的电荷密度图, 其中 (a) 等值面为  $0.05e \cdot a_0^{-3}$ , (b) 为  $0.04e \cdot a_0^{-3}$ , (c) 为  $0.04e \cdot a_0^{-3}$ 。(见图 2)

从上图可以看出, 因为团簇内部金属和表面与棱角中的电子云密度相差较小, 从团簇的电荷密度图(a)中难以看出电子在面、棱和角中的聚集情况; (b) 为以原子基为基础的差分电荷密度图, 计算方法为团簇的电荷密度减去各个孤立的金属 Pd 原子电荷密度, 所以能够观察到部分电子云在团簇的棱和角聚集, 能够体现出电子云在两个相邻的 Pd 原子之间的聚集, 说明金属 Pd 间出现了金属键。为了能够更加明确获得电子在  $\text{Pd}_{35}$  团簇的面、棱和角的聚集情况, 需要将体相金属 Pd 构成的电子密度为背景, 采用 Pd 团簇电荷密度减去体相金属 Pd 密度的电荷密度, 也就是上图(c),

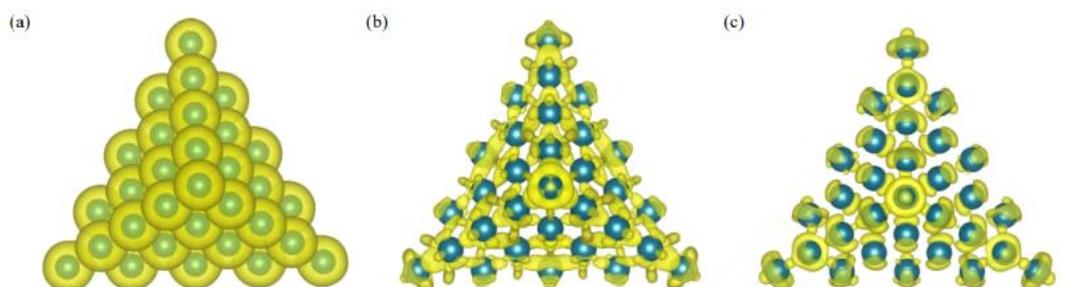


图 2:  $\text{Pd}_{35}$  团簇的电荷密度图

体相金属 Pd 的电荷密度采用相同各自大小的体相金属 Pd 超晶胞进行计算, 通过上图 (c) 能够明确, 电子在金属团簇的面、棱和角聚集程度依次提高, 且图中没有观察到金属间相互作用出现的金属间电子, 所以能够更加清晰、直观地观察到金属团簇电子云聚集情况, 能够为金属催化剂表面、棱与角的不同反应研究提供理论支持<sup>[4]</sup>。

## 2 差分电荷密度在电子结构分析中的教学关键点

为了能够提高差分电荷密度在电子结构分析教学工作质量, 在教学过程中需要确保学生能够掌握以下几项关键点: (1) 原子基差分电荷密度为以各鼓励原子自身电荷密度的和为差分基础, 能够得到分析对象成键与成键电子耦合过程中的电子移动和成键极化方向等基本特质。(2) 碎片基差分电荷密度以吸附分子和碎片的电荷密度为差分背景, 能够获取吸附物体和吸附剂之间的电子移动与分布规律情况, 也就是电子转移主要发生的原子和转移电子数量, 能够判断两者之间的相互作用强度。(3) 自旋电荷密度为体系自旋向上的电荷密度减去自旋向下的电荷密度, 能够获取磁性体系之间的自旋电子分布、自旋电子传递以及自旋电子特征等关键信息。(4) 特定对象的差分电荷密度为按照具体分析目标、确定特点的电荷密度为差分背景, 能够获得差分电荷密度信息, 从而能够为电子结构分析打下基础, 能够为特定化学结构、反应性能等方面提供微观电子分析支持<sup>[5]</sup>。

教师在差分电荷密度在电子结构分析教学中, 通过教师对上述基本概念的讲解, 结合简单的实例计算、图像演示以及课堂练习等, 能够有效激发学生学习兴趣, 提高学生对于差分电荷密度的基本概念理解; 在教学结束后, 教师需要适当为学生安排一些探究性走也, 使得学生能够更加深入地理解原子基差分电荷密度、碎片基差分电荷密度、自旋电荷密度以及特定对象差分电荷密度的基本概念, 并将其与结构化学中的原子、双原子分子、多原子分子等结构、性质进行结合, 进一步将配位化合物、技术结构性质等知识融合, 能够使得学生掌握按照不同分析目标采用不同计算方法的能力, 确保学生经过学习后能够掌握相应的计算能力, 明确电子结构的基本信息, 从而能够提高教学质量, 使得学生问题分析能力与问题解决能力得到提高。

## 3 差分电荷密度在电子结构分析中的教学优化措施分析

为了能够有效提高差分电荷密度相关内容教学质量, 教师需要创新教学方法, 结合差分电荷密度的教学目标与教育内容, 采用科学的教学模式, 加强对学生学习能力的教学, 可以采用如下几项方式: (1) 培养学生创造性思维能力。创造性思维能力是化学学习学生必须具有的基础能力, 所以需要加强学生创造性思维能力的培养, 使其在学习差分电荷密度过程中能够发现更多的问题, 养成批判性学习的习惯, 比如可以采用实践教学方式培养学生创新思维和创新能力, 在创设差分密度电荷实验情

境的过程中, 能够激发学生学习兴趣, 通过实际操作使学生能够发现更多学习存在的问题, 还可以结合差分密度教学内容培养学生的发散性思维, 让学生在学习新知识时能够回顾其他知识, 从而建立不同知识之间的连接, 学生就会产生完善的知识体系, 使学生的创新性思维能力得到提高。(2) 加强与生活的联系。化学学科相关知识点存在着晦涩难懂的问题, 学生对化学知识存在距离感, 认为化学知识缺乏实用性, 无法在自身生活中找到印证, 从而难以产生认同感。化学中的知识点和生活距离非常相近, 许多化学现象在我们的生活中频繁发生, 在差分密度教学中, 教师可以结合生活中常见的现象, 以差分电荷密度的内容对其进行解释, 从而能够激发学生学习兴趣, 能够更加丰富学生的理论知识和实践知识, 进一步提升差分电荷密度教育教学质量。(3) 注重理论与实践教学相融合。差分电荷密度在的电子结构分析中的教学内容基本以理论为主, 这种教学模式不利于学生更好地掌握知识, 所以需要采用科学的教学方法, 将差分电荷密度理论与实践教学相结合, 教师可以设计实验教学方式, 让学生在参与实验的过程中学习差分电荷密度, 相比于理论教学模式而言, 实践教学模式能够提高学生对于差分电荷密度概念的理解程度, 还能够激发学生的探索欲望, 所以需要加强理论与实践教学的融合, 促进差分电荷密度教学质量提升。

## 4 结束语

综上所述, 本文全面阐述差分电荷密度在电子结构分析中的基本内涵, 并对教学关键点进行分析, 最后提出多项有利于提高差分电荷密度教学效果的优化措施, 希望能够对相关教学工作起到一定的借鉴和帮助作用, 不断提升教学效果。

## 参考文献:

- [1] 王邱博, 陈达畅, 皮守苗, 等. 基于密度泛函理论的 SF<sub>6</sub> 分解组分在 ZnO (0001) 吸附及传感性能研究 [J]. 电工技术学报, 2020, 35 (7): 11-11.
- [2] 章佳菲, 白鸽, 徐余幸, 吴文清, 刘亚, 滕波涛. 差分电荷密度在电子结构分析中的教学实践 [J]. 大学化学, 2021, 03 (26): 1-1
- [3] 李英民, 马鸣檀, 任玉艳, 等. 稀土 La 掺杂 Mg<sub>2</sub>Si 的几何结构, 弹性性能和电子结构的第一性原理研究 [J]. 材料工程, 2020, 48 (4): 8-8.
- [4] 刘晓瑞, 陈芳芳, 程超, 等. Ti-V 系合金的结构, 力学性质及电子结构的第一原理研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2020, 37 (4): 7-7.
- [5] 钟光诚, 舒敬坤, 谷新磊, 等. 过渡金属 Pd 掺杂 AsP 结构及其吸附甲醛和一氧化碳的性能研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2021, 38 (2): 7-7.

**作者简介:** 由继祥 (1996. 04-), 男, 汉族, 辽宁省鞍山市, 硕士。