

分子模拟软件在结构化学课程教学中的应用 ——NiFe水滑石电催化OER第一性原理计算

李亚平, 安赛, 曹爱青, 李世龙, 雷鸣*

北京化工大学化学学院, 计算化学研究所, 北京 100029

摘要: 在结构化学课程教学中, 由于一些概念的抽象性常常让学生们感到难以理解。因此, 本文构建NiFe层状双氢氧化物(NiFe-LDH)电催化析氧反应(OER)第一性原理计算实验, 采用Materials Studio (MS)软件构建NiFe-LDH(100)晶面和(110)晶面的结构模型, 使用第一性原理计算软件VASP对其电催化析氧反应(OER)性能进行理论研究, 通过VESTA软件显示差分电荷密度, 并分析计算结果。设计实验采用“理论知识讲解+软件操作演示+科研案例分析”相结合的模式, 不仅有利于学生加强对晶体结构、空间点群等抽象概念的理解, 而且使课程教学内容变得形象具体, 激发学生学习结构化学课程的兴趣。这既提升学生采用分子模拟软件解决化学中科学问题的研究水平, 同时培养学生剖析化学中结构与性质关系的创新思维。

关键词: 结构化学; NiFe层状双氢氧化物; Materials Studio; 第一性原理计算; 差分电荷
中图分类号: G64; O6

The Application of Molecular Simulation Software in Structural Chemistry Education: First-Principles Calculation of NiFe Layered Double Hydroxide

Yaping Li, Sai An, Aiqing Cao, Shilong Li, Ming Lei *

Institute of Computational Chemistry, College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology,
Beijing 100029, China.

Abstract: In structural chemistry education, the abstract nature of certain concepts often poses challenges for students' understanding. To address this, we have developed a first-principles calculation experiment for NiFe layered double hydroxide (NiFe-LDH) electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER). The structural models of NiFe-LDH (100) and (110) crystal planes were constructed using Materials Studio (MS) software. Theoretical studies on the OER performance were conducted using the first-principles calculation software VASP, and the charge density difference was visualized with VESTA software. The experiment is designed using a combination of “theoretical knowledge explanation + software operation demonstration + scientific research case analysis”, which not only helps students better understand abstract concepts like crystal structure and space point group, but also makes the teaching content more concrete and engaging, thereby fostering students' interest in structural chemistry. This approach enhances students' research capabilities in applying molecular simulation software to solve chemical problems, while also promoting innovative thinking in analyzing the relationship between structure and properties in chemistry.

Key Words: Structural chemistry; NiFe layered double hydroxide; Materials Studio; First-principles calculation; Charge density difference

收稿: 2024-05-29; 录用: 2024-09-14; 网络发表: 2025-02-28

*通讯作者, Email: leim@mail.buct.edu.cn

基金资助: 北京化工大学教育教学改革研究项目

基于密度泛函理论的第一性原理计算(First-Principles calculation)方法在物理学、化学及材料科学等研究中广泛应用,它助力研究人员深入探索原子层面的物质结构与性能关联,有效预测新物质特性,加速材料开发进程,成为了一种强有力的分子设计工具^[1]。计算模拟实验以其经济性、安全性及精确性著称,国内的教学实践中,常应用于探讨量子化学中的简单分子体系,涉及电子结构和化学反应的过渡态等^[2-5]。然而,将第一性原理计算融入结构化学实验教学的案例很少被报道。氢能由于其能量密度高,燃烧无污染成为未来新能源的首选。通过电解水反应产生的无碳排放的“绿氢”被学者们广泛研究。结合长期从事电解水催化剂的计算模拟科研工作,笔者将科研计算模拟案例和科研工作软件操作使用与结构化学教学过程有机结合。本文构建NiFe层状双氢氧化物(NiFe-LDH)电催化析氧反应(OER)第一性原理计算实验,以碱性电解水阳极材料NiFe-LDH电催化OER为研究对象,使用Materials Studio(MS)软件构建晶体结构模型,采用VASP软件(Vienna Ab-initio Simulation Package)进行第一性原理计算。实验中的研究对象——NiFe-LDH,来源于我们电解水科研工作的科研实践,可进一步将结构化学课程教学与科研联系起来,有力提升我校教学中的科教融合水平。此实验采用混合式教学模式,计算量适中。学生通过参与此实验,不仅能熟悉第一性原理计算的操作步骤,掌握对数据的后处理分析,提升自己的专业素养,而且可以加深对结构化学中概念,如波函数、薛定谔方程、势能面、空间点群、晶体结构的深刻理解,从而激发大家对结构化学课程的学习兴趣。该实验设计与实验教学将提升学生采用分子模拟软件解决化学中科学问题的科研能力,同时也培养了学生剖析化学中结构与性质关系的创新思维。

1 计算试验背景

层状双氢氧化物(LDH)是目前广泛用于碱性条件下电催化水分解制氢的阳极材料,具有层状结构特点,有效提高电子传输能力,有利于提高电催化活性位点的暴露,提高结构的稳定性^[6]。在众多的LDH中,NiFe-LDH表现出较优的析氧反应(OER)性能^[7]。在结构化学中引入NiFe-LDH的OER性能以及差分电荷计算的案例,可加深学生们对晶体结构、空间点群等抽象概念的形象化,理解结构化学中所提到的势能面、波函数、定态薛定谔方程等基本概念。以NiFe-LDH的(100)和(110)表面为研究对象,设计了一个计算催化研究实验。该实验涵盖初始模型的构建、VASP结构优化、差分电荷密度分析以及后续的计算结果处理等多个环节。

2 计算试验目的

- (1) 了解第一性原理计算的核心概念、实际运用领域及适用条件;
- (2) 理解密度泛函理论与结构化学相匹配的概念,如势能面、波函数等;
- (3) 掌握用MS、VESTA软件构建晶体结构的方法;
- (4) 掌握VASP进行结构优化的主要步骤及后处理分析;
- (5) 掌握差分电荷密度的计算方法、后处理操作以及结果分析。

3 计算试验原理

第一性原理计算(First Principles Calculations),也称为从头算方法(Ab Initio Calculations),是一种基于量子力学原理来预测材料性质的计算方法。这种方法不依赖于经验参数,而是直接从电子的薛定谔方程出发,利用哈密顿量来描述原子间的相互作用和电子的运动状态,从而揭示物质的电子结构和所有基态性质^[8,9]。

3.1 密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)

3.1.1 波函数与薛定谔方程

在量子力学中,用来描写微观粒子状态的波函数是时间和空间的单值函数,满足含时薛定谔方程。薛定谔方程形式如下,即能量算符的本征方程^[10]:

$$\hat{H}\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$$

其中, \hat{H} 是哈密顿算符, 表达式如下:

$$\hat{H} = - \sum_i^{\text{electrons}} \hbar^2/2m_e \nabla_i^2 - \sum_A^{\text{nuclei}} \hbar^2/2m_A \nabla_A^2 - \sum_i^{\text{electrons}} \sum_A^{\text{nuclei}} e^2 Z_A / r_{iA} + \sum_{i>j}^{\text{electrons}} e^2 / r_{ij} + \sum_{A>B}^{\text{nuclei}} e^2 Z_A Z_B / r_{AB}$$

第一项代表电子的动能; 第二项代表原子核的动能; 第三项代表电子-原子核的引力势能; 第四项代表电子-电子排斥势能; 第五项表示原子核-原子核排斥势能。其中 r 代表距离, i 是电子, A 是原子核, m_e 和 m_A 分别是电子和原子核的质量, \hbar 为普朗克常数, ∇^2 为拉普拉斯Laplace算符。

因此, 我们首先确定了微观粒子体系, 设定初步状态和边界约束, 接着表述哈密顿量, 随后解出波函数 $\psi(\vec{r})$, 最终得以计算出系统能量 E 以及其他关键物理特性, 如电子结构等。

对于包含 N 个电子和 M 个原子核的多粒子体系, 其对应的定态薛定谔方程通常表达为:

$$\hat{H}\psi(r_1, r_2, r_N, \dots, R_1, R_2, \dots, R_M) = E\psi(r_1, r_2, r_N, \dots, R_1, R_2, \dots, R_M)$$

鉴于每个电子和原子核涉及三个空间变量, 多粒子体系的波函数需处理 $3(M+N)$ 个变量, 这导致计算复杂度极高, 直接求解变得极其挑战性。因此, 人们采用了一系列近似策略, 以简化求解薛定谔方程。在Born-Oppenheimer近似(又称为绝热近似, 简称BO近似)的方法中认为, 由于原子核的质量比电子大得多, 运动比电子慢得多, 因此在一般情况下, 可以把原子核看做不动而把原子核和电子的相对运动看做是电子围绕不动的原子核运动的问题。BO近似将电子和原子核的运动解耦, 使得多体问题中波函数的变量由 $3(M+N)$ 降低为 $3N$ 。此时薛定谔方程的表达式变为:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{ee}} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_i^N \sum_j^{N_{\text{ion}}} Z_j / |\vec{R}_j - \vec{r}_i| + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N 1/|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

可以看到, 此时原子核的动能项被删除, 原子核-原子核的排斥势能成为一个常数项, 剩余的相互作用项为: 电子的动能项 \hat{T} ; 电子-原子核相互作用项 \hat{V}_{ext} (由于原子核被固定处理, 又称为外电势); 电子-电子相互作用项 \hat{V}_{ee} (又称为库伦作用项)。然而, 电子-电子相互作用项在电子数量 N 很大时仍然处理困难。

3.1.2 Kohn-Sham (KS)方程

KS方程的核心思想在于将相互作用的多粒子体系等效为一个无相互作用的单粒子系统, 将电子间的复杂相互作用效应体现在交换相关势的未知函数中。表示为:

$$\left\{ -\nabla^2/2 - \sum_M^M Z_q/|r-R_q| + \int \rho(r')/|r-r'| dr' + V_{\text{XC}}(r) \right\} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$$

第一项为无相互作用的电子动能项 \hat{T} ; 第二项为电子-原子核相互作用项, 即外场项 \hat{V}_{ext} ; 第三项为电子-电子相互作用项, 即库伦作用项 \hat{V}_{ee} ; 第四项为交换关联势项, $V_{\text{XC}}(r)$ 。为区别于上述的波函数 $\psi(\vec{r})$ 的表示方法, KS方程中用 ϕ_i 代表Kohn-Sham波函数, ρ 是电子密度, ε_i 表示对应的能级。

KS方程简化形式:

$$\{\hat{T} + \hat{V}_{\text{eff}}\} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$$

其中有效势 $\hat{V}_{\text{eff}} = \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{ee}} + V_{\text{XC}}(r)$ 。而在KS方程中, 交换关联能项是未知的, 但又是至关重要的。因此, 需要进一步引入近似, 寻求合适的交换关联势, 提高计算的精度。例如局域密度近似(LDA)、广义梯度近似(GGA)、杂化泛函等。通过求解KS方程可以得到达到收敛条件的新的电荷密度以及总能量, 收敛判断的标准包括能量、力和电子密度。

3.2 截断能(Cut-off Energy)

在应用模拟软件计算周期性材料的各种性质过程中, 截断能是一个至关重要的参数, 它决定了计算中使用的平面波基组的最大动能截断, 直接影响着计算的精确度和计算资源的需求。平面波基组是一种在量子化学和固体物理计算中常用的数学工具, 主要用于近似电子波函数。平面波(plane wave)是一种简单的波形, 其波前是几何意义上的平面, 并且在三维空间中沿某个方向传播。在量子力学计算中, 平面波可以用公式 Ae^{ik} 表示, 其中 A 是常数, k 是波矢量, r 位置矢量, i 是虚数单位。在

第一性原理计算中,如密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)或哈特里-福克(Hartree-Fock)方法中,平面波基组被广泛用来构建电子波函数的近似解。平面波基组的优势在于其简单性和良好的数学性质,特别是傅里叶变换的便利性,这使得在计算过程中可以有效地处理周期性边界条件下的问题。而在实际计算中,不可能使用无限数量的平面波。因此,通常会设置一个截断能,只保留那些能量低于这个值的平面波。截断能规定了基组中可以考虑的最大动能,通常以电子伏特(eV)为单位。较大的截断能值意味着更广泛的平面波被包含在计算中,从而可以提供更高的精度,但同时也会增加计算的复杂性和计算时间。因此,选择合适的截断能值是非常关键的,如果截断能设置得过低,可能会导致能量、力、或结构的不收敛,因为计算中没有充分描述所有的电子态。另一方面,如果设置得过高,虽然提高了精度,但计算时间和内存消耗也会显著增加。在计算时候,首先要确定合适的截断能值,通常需要进行一系列的试算,逐步增加截断能值并检查能量的收敛性。当总能量随截断能的变化小于一定阈值(比如0.001 eV/atom)时,可以认为截断能是足够的。此外,如果使用PAW方法,截断能必须大于所有元素的PAW势的动能截断值,再加1。总而言之,截断能是平衡计算精度和计算效率的关键参数,在计算前要经过一系列的测试从而得到一个最优的值。

3.3 周期性边界条件(Periodic Boundary Conditions, PBC)

周期性边界条件(Periodic Boundary Conditions, PBC)是一种模拟晶体和表面结构的重要技术。在实际的晶体中,原子排列是无限重复的,而在计算模拟中,由于计算资源的限制,无法模拟无限大的系统,因此引入周期性边界条件来模拟这种无限重复的结构。PBC的基本思想是在三维空间的每个方向上,模拟的单元胞(通常是超原胞)被视为是无限重复的。这意味着每个原子的势场不仅影响其自身,还影响到与其相对的相邻副本中的原子。在计算时,通过设置虚拟的镜像边界,使得模拟单元与它的镜像之间存在连续性,即位错、电荷密度和力场在模拟单元的边界处是连续的。PBC的实施包含晶格参数、基向量、K点网格和电荷密度叠加几个方面。晶格参数定义模拟单元的晶格常数,以反映晶体的周期性;基向量定义晶体结构的三个基向量,它们决定了模拟单元的形状和大小;在布里渊区中选取的K点网格,用于积分电子的Bloch波函数,这些K点代表了晶格周期性下的不同电子态;在计算过程中,模拟单元的电荷密度会与相邻的镜像单元相加,以保持整体的电荷中性。

使用PBC技术可以有效地模拟晶体的电子结构、几何优化、能带结构、磁性性质等,而不必考虑真实晶体的无限大尺寸。这种方法极大地减少了计算的复杂性和资源需求,是现代材料科学和计算化学模拟中不可或缺的工具。

4 计算试验所需软硬件

台式或笔记本计算机(操作系统Window 10以上)、Materials Studio软件、VESTA软件、Xshell软件、Xftp软件、VASP软件。

Materials Studio是一款专为材料科学研究者设计的模拟软件,它由Biovia(原Accelrys公司)开发^[11]。这款软件被广泛应用于化学、材料科学和工程领域,以帮助研究人员解决一系列重要的科学问题。Materials Studio支持多种操作系统平台,包括Windows和Linux,甚至早些时候还支持Unix系统。它包含Visualizer、CASTEP、Forcite、Amorphous Cell、Sorption、QSAR、Morphology等多个组件,这些组件分别支持结构建模、量子力学计算、经典分子动力学、蒙特卡洛模拟以及定量构效关系分析等多种功能。

VESTA(Visualization for Electronic and Structural Analysis)^[12]是一款专业用于晶体与电子结构三维可视化的软件,尤其在晶体学领域广受欢迎。用户可以在其官方网站(<http://jp-minerals.org/vesta/en/>)获取最新版本及操作指南。为了探究特定材料的晶体构造,首先需查询相关的晶体学数据库,比如Materials Project (MP)、剑桥结构数据库(CSD)、无机晶体结构数据库(ICSD)或开放晶体结构数据库(COD)等。输入材料的元素组成、JCPDS卡片编号或晶胞参数等关键信息,检索到相应的Crystallographic Information File (CIF)文件。然后,将CIF文件导入VESTA,即可直观地构

建出该材料在三维空间中的晶体结构模型^[13]。

VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package), 是材料建模和计算催化研究领域广泛采纳的商业工具之一, 被广泛应用于固体、表面、界面和分子等各种体系的理论研究。VASP的主要输入文件包括POSCAR、POTCAR、INCAR、KPOINTS四个文件, 其中POSCAR文件描述了计算体系的晶格结构、原子坐标和化学组成等信息, POTCAR包含了用于计算模拟的元素的赝势信息, INCAR包含了在执行VASP计算时所需的参数设置, KPOINTS指定了用于第一性原理计算的k点网格, 即在布里渊区(Brillouin Zone)中取样点。VASP作为一个广泛采用的商业工具, 众多国内高等教育机构、研究机构及材料化学团队已购买软件版权。它不仅在材料研究中发挥着作用, 还可以融入结构化学的教学过程, 让学生通过实例掌握周期性材料的电子结构, 从而促进科研与教学的相互促进, 实现教学与研究的良性互动。

VASPKIT是一款开源的辅助VASP计算的后处理软件, 它可以帮助用户自动创建输入文件, 还能用于提取和可视化计算结果。在本文中所使用的版本为Vasppkit1.5.1。

5 计算试验内容

NiFe-LDH是碱性OER的优异催化剂之一。在大多数的实验研究中, X射线晶体衍射于高分辨透射电镜表明, 该材料大多暴露的晶面为(110)和(100)^[6,14,15]。而作为层状双氢氧化物, 该催化剂在这两种晶面含有更多的活性位点, 这些位点对OER反应更有利, 从而增强材料的催化活性。同时由于选取不同金属作为活性位点, 因此选择Ni、Fe、O都能暴露的(110)和(001)作为示例晶面进行教学展示。

5.1 NiFe-LDH(110)和(100)晶面Slab模型的构建

用MS软件打开NiFe-LDH.cif后, 右键选择Display Style-Ball and Stick, 显示为球棍模型, 如图1a所示。在菜单栏中选择Build-Surface-Cleave Surface。在Surface Box选项中参数设置如图1b所示。点击Cleave之后的得到如图1c所示的结构。之后点击Build-Crystals-Build Vacuum Slab Crystals, 参数设置如图1d所示, 点击Build, (110)面暴露的Slab模型(如图1e)构建完成。(100)面暴露的Slab模型(如图1f)构建与上述操作一致。建立模型时, 由于版权问题, 可以采用开源的免费的软件, 如Atomic Simulation Environment (ASE)。

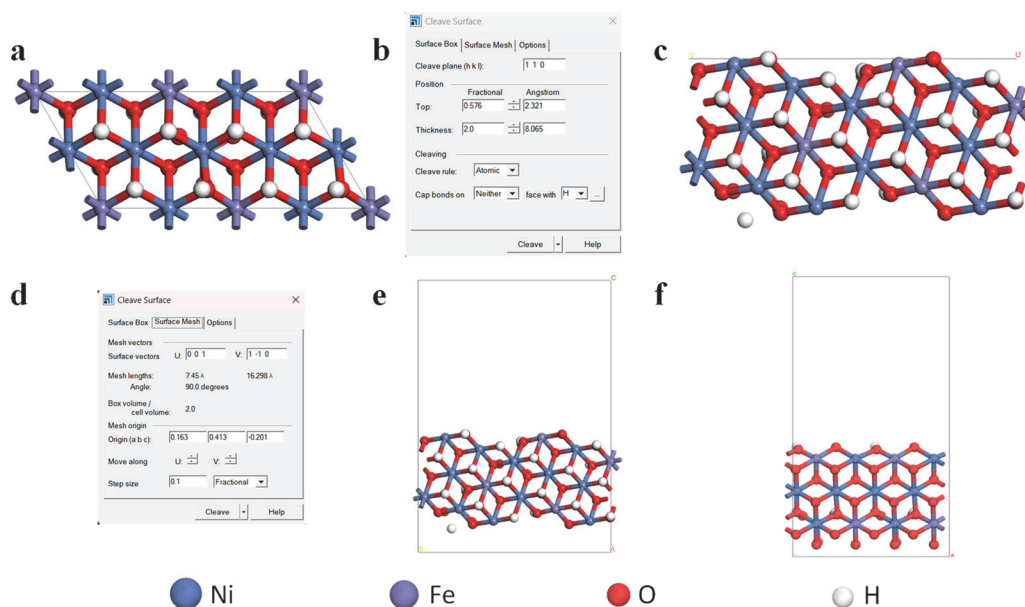


图1 NiFe-LDH(110)和(100)晶面Slab模型的构建

5.2 Slab模型的结构优化

将Slab模型从MS软件导出为cif文件，用VESTA打开，点击File-Export Data，导出为POSCAR文件。在Xftp中新建文件夹(如图2a框架所示)。然后把刚才导出的VASP计算所需的POSCAR文件上传至NiFe-LDH/110/Ni/*，准备Shell脚本文件，并命名为opt.sh (脚本内容如图2b)和INCAR (图2c)。在Xshell中输入vaspkit-103生成KPOINTS(图2d)和POTCAR。检查所有文件无误之后，Xshell输入sbatch opt.sh，进行Slab模型的结构优化。对NiFe-LDH(100)面Slab模型采取类似的操作过程。本文所涉及到的优化软件为收费的VASP，亦可采用开源的Quantum Espresso (QE)。

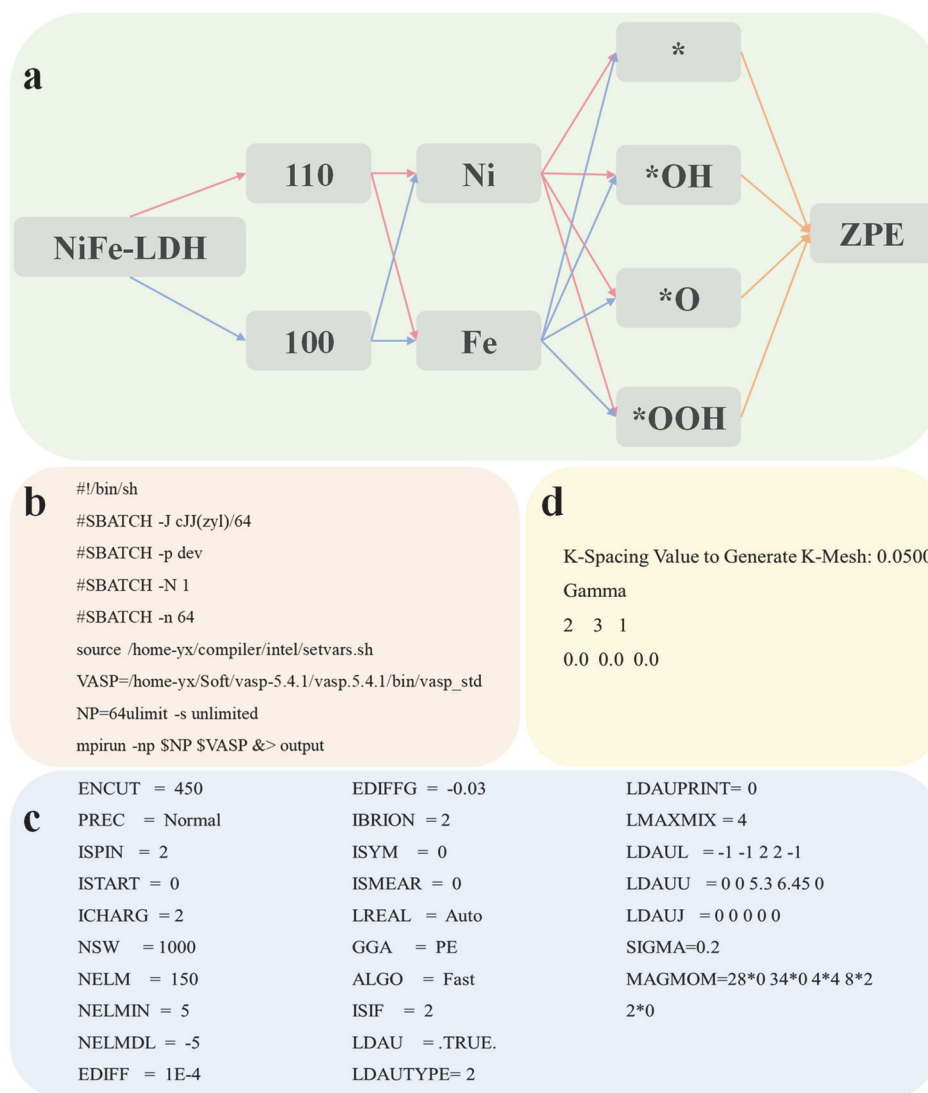


图2 NiFe-LDH(110)和(100)晶面Slab模型结构优化任务的提交

a. 新建文件夹的框架示意图; b. Shell脚本文件内容; c. INCAR文件内容; d. KPOINTS文件内容

5.3 析氧反应(OER)中间体结构的构建与优化

5.3.1 结构优化

OER中间体包括*OH、*O、*OOH三种。研究OER的活性，需要构建这三个中间体的结构，然后通过结构优化获得结构的能量。将5.2步骤优化好的结构CONTCAR下载，通过VESTA导出为cif文件，用MS打开该文件，再显示为球棍模型。在选项卡中选择Sketch Atom下拉选项选择O，点击结构中的

Ni原子，建立Ni-O，然后再点击SketchAtom下拉选项选择H，在新建的O上再建立H，构建*OH结构(见图3a)，导出cif文件；删掉*OH中的H，构建*O结构(如图3b所示)，导出cif文件；在*O的基础上，继续添加OH，构建*OOH结构(见图3c)，导出cif文件。Fe位点中间体吸附结构的构建与上述方法一致(如图3d-f所示)。

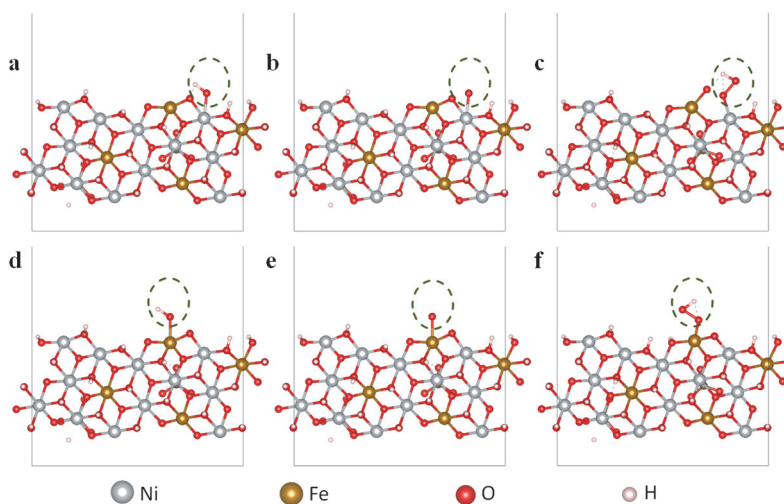


图3 NiFe-LDH(110)面吸附中间体的结构

a. Ni*OH; b. Ni*O; c. Ni*OOH; d. Fe*OH; e. Fe*O; f. Fe*OOH

NiFe-LDH(100)面上Ni位点(见图4a-4c)、Fe位点(见图4d-4f)中间体吸附结构的构建与上述方法相同。

将cif文件通过VESTA软件转为POSCAR文件上传到对应的文件夹，根据原子数和原子类型调整INCAR中MAGMOM的原子数量，以及POTCAR中的原子种类，准备好脚本文件和KPOINTS文件，再输入sbatch opt.sh，进行中间体吸附结构的结构优化。

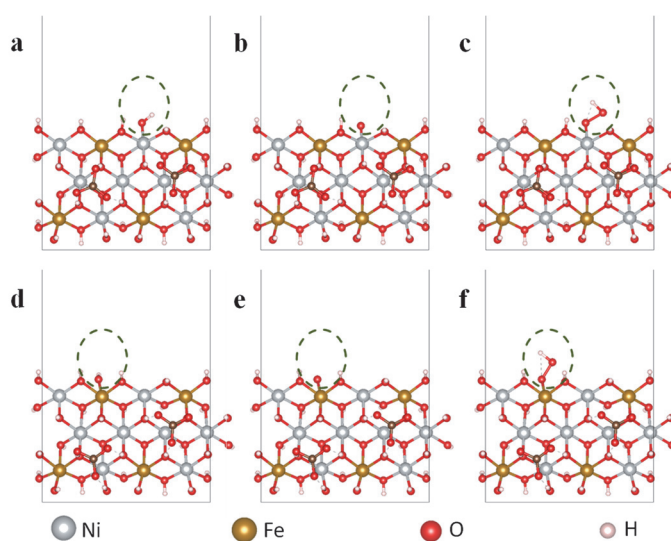


图4 NiFe-LDH(100)面吸附中间体的结构

a. Ni*OH; b. Ni*O; c. Ni*OOH; d. Fe*OH; e. Fe*O; f. Fe*OOH

5.3.2 零点振动能(ZPE)和熵(S)的计算

零点振动能(Zero-Point Energy, ZPE)是指量子系统在最低能级时具有的能量。在温度降到绝对零度时,原子或分子仍然会表现出一定的振动,这种振动的能量即为零点振动能。

熵是描述系统无序度的量度。零点振动能虽然不是直接与熵相关,但可以通过影响系统的微观状态数来间接影响熵。在计算化学中,当计算一个分子的自由能时,通常需要考虑零点振动能和熵的贡献。

将结构优化后的CONTCAR、INCAR、KPOINTS、POTCAR和脚本复制到对应的ZPE文件中,CONTCAR重命名为POSCAR,将POSCAR中除吸附的原子,其余原子全部固定。更改INCAR中的参数:IBRION = 5, POTIM = 0.015, NFREE = 2。在Xshell中提交任务。

5.4 差分电荷密度(charge density difference)的计算

差分电荷密度可以直接显示在化学反应或相互作用过程中,电子是如何重新分布的。例如,在形成化学键时,可以看到电子从原子的某一区域流向另一区域,这表明了电子的重排和转移。

在*OH、*O、*OOH文件夹下,分别建立如图5a框架所示的文件夹。以NiFe-LDH(110)中*OH中间体的差分电荷密度计算为例,将5.3*OH结构优化后的CONTCAR以及INCAR、POTCAR、KPOINTS、脚本复制到*OH/charge difference/AB文件夹下,将CONTCAR重命名为POSCAR。在INCAR中改变与添加数据如图5b所示。在Xshell中依次输入vaspkit-402-1-3-01-all命令,以固定所有原子。然后输入sbacth chg.sh提交计算命令。将结构优化后的CONTCAR下载,通过VESTA转化为cif文件,用MS打开cif文件,展示球棍模型后,删除吸附的O-H,导出并命名为A.cif。然后再将cif文件,保留吸附的O-H,其余原子全部删除,导出并命名为B.cif。再通过VESTA转为A.vasp和B.vasp,上传至对应的文件夹*OH/charge difference/A和*OH/charge difference/B。与之前操作方法类似,改变INCAR中对应的原子数目,以及POTCAR中的原子种类,然后在Xshell中提交计算任务。NiFe-LDH(100)面中间体吸附结构的差分电荷密度操作与上述计算操作相同。

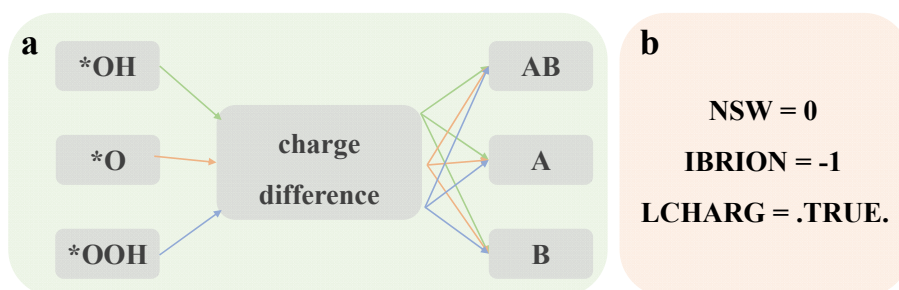


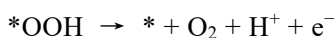
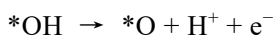
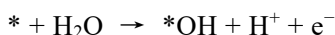
图5 NiFe-LDH(100)面吸附中间体的差分电荷密度

a. 新建文件夹构架示意图; b. INCAR中参数设置修改及补充

5.5 后处理分析

5.5.1 吉布斯(Gibbs)自由能面图的绘制与分析

在OER过程中涉及四电子耦合质子转移步,具体如下所示:



吉布斯自由能变为:

$$\Delta G = \Delta E + \Delta \text{ZPE} - \Delta TS$$

ΔE 为反应前后能量的变化值,ZPE为零点振动能,这里温度 T 取298.15 K, S 为熵。

同样以在NiFe-LDH中Ni(II)活性位点的*OH吸附中间体为例,从结构优化的OUTCAR中读取收敛后的结构能量,得到 E 值。进入ZPE文件,在Xshell中输入vaspkit-501-298.15,得到ZPE和 S 。对每一个中间体进行同样的操作,再由上述公式求出 ΔG 值,数据如表1所示。

表1 NiFe-LDH(110)和(001)面的Slab与各吸附中间体的 E 、ZPE、 S 、 ΔG

晶面	位点	吸附中间体	E/eV	ZPE/eV	TS/eV	$\Delta G/eV$
(110)	Ni	*	-448.278	0	0	0.690
		OH	-458.650	0.338	0.096	1.063
		O	-453.962	0.075	0.058	2.220
		OOH	-462.837	0.425	0.132	0.9565
	Fe	*	-448.278	0	0	0.213
		OH	-459.096	0.343	0.132	2.141
		O	-453.308	0.050	0.087	1.176
		OOH	-463.253	0.407	0.143	1.400
(100)	Ni	*	-402.776	0	0	0.511
		OH	-412.313	0.344	0.000	1.626
		O	-406.276	0.027	0.131	2.320
		OOH	-416.802	0.425	0.229	0.462
	Fe	*	-402.776	0	0	0.349
		OH	-412.545	0.330	0.071	1.310
		O	-406.705	0.069	0.061	2.189
		OOH	-416.715	0.425	0.170	1.072

取 ΔG 值在origin中做台阶图,如图6所示。过电位(η)计算如下所示:

$$\eta = \Delta G_{\max}/eV$$

从图6中我们可以直观地看到不同活性位点发生OER过程的速控步,以及过电位。比较可得,NiFe-LDH(110)比NiFe-LDH(100)面有更好的催化活性,且Fe位点比Ni位点的催化活性更高。

5.5.2 差分电荷密度的分析

同理,以在NiFe-LDH中Ni(II)活性位点的*OH为例,进入difference charge文件夹,Xshell中输入vaspkit-314-(输入AB、A、B的CHGCAR路径)~NiFeLDH/110/Fe/*OH/difference charge/AB/CHGCAR./A/CHGCAR./B/CHGCAR。之后会产生一个CHGDIFF.vasp文件,下载该文件并用VESTA打开,结果如图7a所示。*O、*OOH、如图7b, c所示。NiFe-LDH(100)面各中间体的差分电荷密度图如图7d-f所示。

在差分电荷密度图中,黄色表示电荷密度增加,青色表示电荷密度减小,从图中可以分析活性位点与吸附中间体之间的电子相互作用。

6 计算试验考核内容和考核方式

考核内容(100分):

- (1) 构建NiFe-LDH(110)和(100)面的Slab模型以及各中间体吸附的结构;(15分)
- (2) 对NiFe-LDH(110)和(100)面Slab模型以及各中间体吸附结构进行结构优化,并计算吸附中间体的ZPE, S , 以及 ΔG ;(35分)
- (3) 完成NiFe-LDH(110)和(100)面各中间体吸附结构的差分电荷密度计算,分析二者之间的相互作用;(25分)

(4) 绘制台阶图，从台阶图中分析决速步，对比NiFe-LDH(110)和(100)面上Ni和Fe作为活性位点时候OER性能的差异。(25分)

考核方式：采用团队协作模式，要求参与者共同完成计算与分析任务，最后独立撰写实验报告。

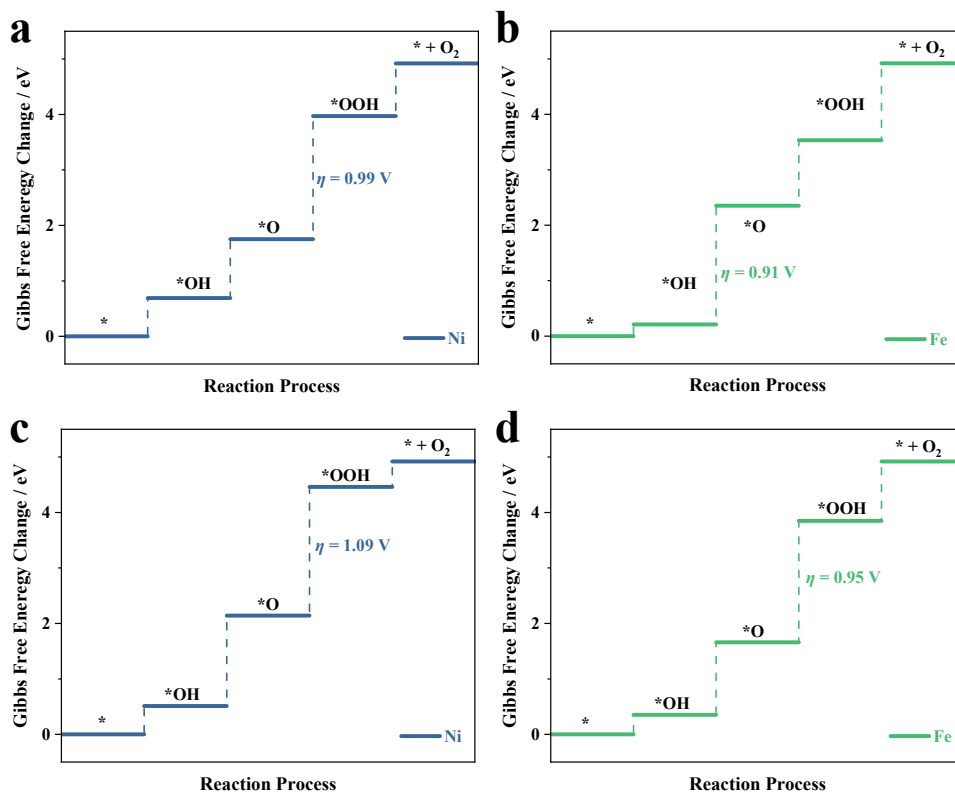


图6 NiFe-LDH(110)和(100)晶面OER过程的台阶图

a. NiFe-LDH(110)晶面Ni做活性位点； b. NiFe-LDH(110)晶面Fe做活性位点；

c. NiFe-LDH(100)晶面Ni做活性位点； d. NiFe-LDH(100)晶面Fe做活性位点

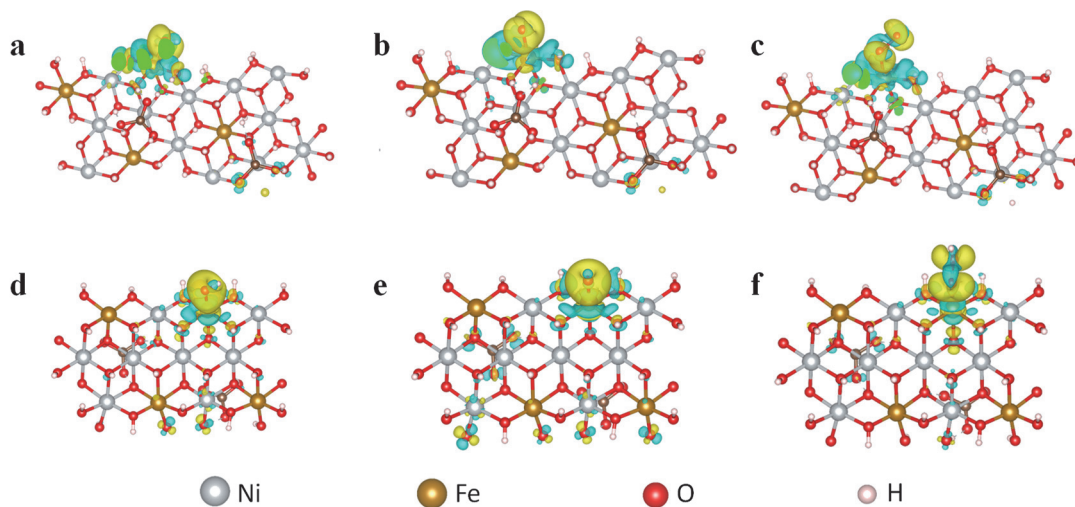


图7 NiFe-LDH(110)和(100)吸附各中间体的差分电荷密度图

a. Ni*OH (110); b. Ni*O (110); c. Ni*OOH (110); d. Fe*OH (100); e. Fe*O (100); f. Fe*OOH (100)

7 计算试验时间安排

该实验特别针对大学本科高年级学生和低年级研究生群体设计,在实验之初,教师会协助学生完成所需软件的安装,并演示如何登录Xshell和Xftp账户。课上,教师会扼要讲解第一性原理计算的基础概念和步骤,并展示关键实验操作。实验共分为4个教学时段,结构优化环节可能耗时较长,建议作为课后作业并进行评估。最终,学生应独立完成实验报告,并解答思考题。

8 结语

本篇文章以NiFe-LDH阳极材料在水电解研究的实际案例为背景,设计了一次第一性原理计算实践——探究NiFe层状双氢氧化物在电催化水解氧反应中的应用。该实验旨在演示如何将科研实践案例与结构化学课程教学无缝结合,提升教学质量并促进科研成果向教学的回馈。通过参与此类实验,学生能学会运用Materials Studio、VASP和VESTA等工具进行计算操作和晶体结构建模,从而增进对相关软件和技术理解。进一步巩固对结构化学中晶体结构、空间点群、波函数等概念的理解和认识,实现理论方法水平和软件操作科研实践能力的双重提升。同时,学生可以逐步拓展知识体系,掌握密度泛函理论的核心原理,包括交换关联泛函、自旋极化、平面波基组、截断能、K点、倒易空间、布里渊区和赝势等基本概念,将结构化学抽象的概念形象化,从而提高学生对这些概念理解,这是本实验的目的所在。学生将学习如何计算和解读差分电荷密度图,将科研分析与教学相融合,进一步激发他们对结构化学及理论计算化学的深入探索。实验旨在融合教育与科研,培养学生的兴趣与实践能力。这一设计实验的实施将不仅能提高学生发现问题和解决问题的能力,而且将促进学生深刻理解结构化学知识体系的内涵,有利于学生科学创新思维的培养。

参 考 文 献

- [1] 许真铭, 郑明波, 刘振辉, 陈铎, 刘庆生. *大学化学*, **2024**, *39* (4), 140.
- [2] 徐香兰, 王翔. *大学化学*, **2018**, *33* (2), 22.
- [3] 张春芳, 张翠妙, 李江涛, 韩琳玉, 顾芳, 王海军. *大学化学*, **2019**, *34* (6), 81.
- [4] 樊桂兰, 许秀芳. *大学化学*, **2018**, *33* (1), 49.
- [5] 王溢磊, 李隽. *大学化学*, **2018**, *33* (10), 25.
- [6] Zhou, D. J.; Li, P. S.; Lin, X.; Mc Kinley, A.; Kuang, Y.; Liu, W.; Lin, W.-F.; Sun, X. M.; Duan, X. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 8790.
- [7] Yue, C. W.; Wang, L. C.; Wang, H. H.; Du, J. R.; Lei, M.; Pu, M. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (43), 18351.
- [8] 胡英, 刘洪来. 密度泛函理论. 北京: 科学出版社, 2020: 47–72.
- [9] 周健, 梁奇锋. 第一性原理材料计算基础. 北京: 科学出版社, 2019: 79–113.
- [10] Schrödinger, E. *Phys. Rev.* 1926, *28* (6), 1049.
- [11] Meunier, M.; Robertson, S. *Mol. Simul.* **2021**, *47*, 537.
- [12] 方明. *广东化工*, **2022**, *13* (48), 200.
- [13] 陈鑫, 张辉. *大学化学*, **2020**, *35* (9), 194.
- [14] Deng, P. J.; Liu, Y.; Liu, H. L.; Li, X. N.; Lu, J. J.; Jing, S. Y.; Tsiakaras, P. *Adv. Energy Mater.* **2024**, *14* (23). doi:10.1002/aenm.202400053
- [15] Li, P. S.; Duan, X. X.; Kuang, Y.; Li, Y. P.; Zhang, G. X.; Liu, W.; Sun, X. M. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (15), 1703341.