实验基础教程

Materials Studio（简称 MS）是专门为材料科学领域研究者开发的一款可运行在 PC 上的模拟软件。可以帮助你解决当今化学、材料工业中的一系列重要问题。MS 使化学及材料科学的研究者们能更方便地建立三维结构模型，并对各种晶体、无定型以及高分子材料的性质及相关过程进行深入的研究。本教程涉及了 MS 软件的 Visualizer 和 Castep 功能模块。

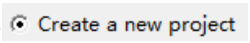
Visualizer 模块提供了搭建分子、晶体及高分子材料结构模型所需要的工具，可操作、观察及分析结构模型，得到图、表、文本等结果数据，并提供软件的基本环境和分析工具。

Castep 模块是先进量子力学程序，广泛应用于陶瓷、半导体、金属等多种材料，可研究晶体材料的性质、表面和表面重构性质、电子结构（能带及态密度）、晶体光学性质、点缺陷、体系三维电荷密度及波函数等。

本教程主要是对一维 ZnO 纳米线进行建模并模拟其光电性质，使大家学会利用第一性原理计算软件 Materials Studio 进行材料建模和基本性质的计算模拟。以下是详细的计算教程：

一、模型的建立

（1）双击 ，打开 Material Studio 软件。

（2）点击 

，新建一个名为“ZnO nanowire”的工程文件。出现的界面与常用的软件类似，有菜单栏、工具栏、常用工作窗口（包括 Project、Properties、Job 等），如果某个窗口没有显示，可在菜单栏 View-Explorers 下进行显示。其中 Project 中显示该工程中的各个模型及计算结果文件，双击文件会在显示窗口显示构建的模型、结果图表或结果文档；Properties 则是针对正在打开的页面文件的属性进行设置，对于模型文件可观察原子类型、键类型、晶格参数、倒格子空间、原子数等；Jobs 用于管理和查看任务提交进程，可以实时查看计算进程，可以停止任务等。

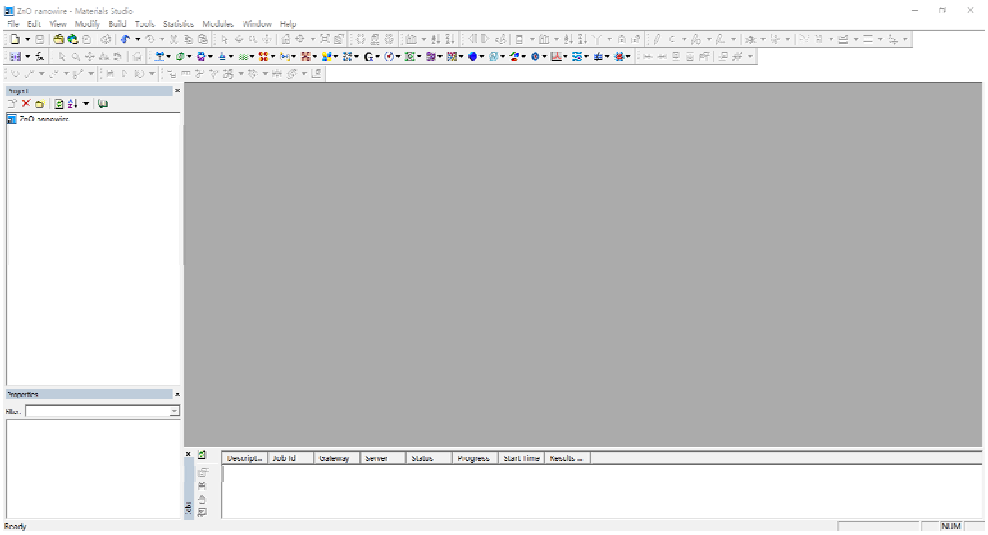


图 1　Visualizer 界面

（3）ZnO 纳米线的建模。我们可以直接在模型库中导入 ZnO 模型，建超胞切除相应尺寸的纳米线结构。

①点击 File-Import-Structures-metal oxides，在该文件夹中打开 ZnO.msi，该氧化锌属于六角晶系，空间群为 P63MC，晶格参数 a=b=3.24927Å，c=5.20544Å。利用该单胞模型首先进行扩胞构建 n12 氧化锌纳米线，首先右击 ZnO 重命名为“n12”，单击 Build-Symmetry-Suppercell，设置 Supercell range 如图 2 所示；扩胞结果如图 3 所示。

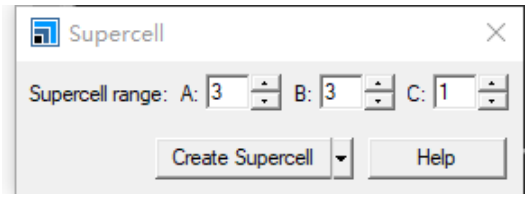


图 2　扩胞设置

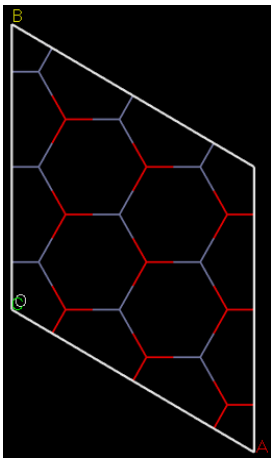


图 3　ZnO 3×3×1 超胞

②按住左键选中原子，用 Delete 删除多余的 Zn、O 原子，保留一个完整的六元环（如图 4 所示）。这里我们进行一些显示设置，使得结构显示更加清楚。首先我们可以改变显示背景，空白处右击鼠标选择 Display Options-Backgrouds-Solid color 中改变背景颜色；其次右击选择 Display Style-Atom 栏目下的 Ball and stick；并选中所有纳米线原子利用 工具栏，将纳米线体系移至晶格中心位置。

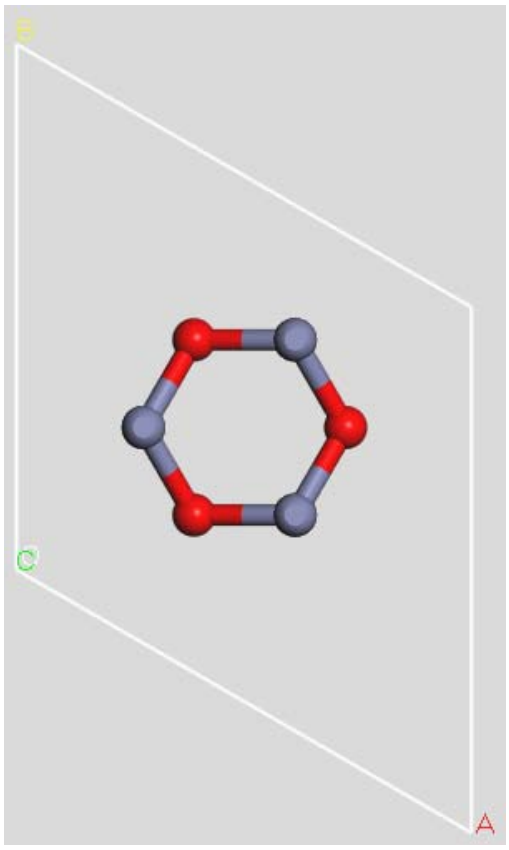


图 4　n12 氧化锌纳米线模型

③利用同样的方法利用 ZnO 4×4×1 超胞，对 n20、n26、n32 氧化锌纳米线进行建模；利用 ZnO 6×6×1 超胞，对 n38、n48 氧化锌纳米线进行建模；最后利用 ZnO 7×7×1 超胞，对 n108 氧化锌纳米线进行建模，图 5 显示所构建的纳米线模型。注意：我们利用超胞删除多余原子法建纳米线，需要确保各周期性体系间距大于 8Å 以避免纳米线之间的相互影响。本教程中，为了避免过大的计算量，我们采取不同的超胞进行建模，实际实验中也可以对所有的纳米线结构均采用 7×7×1 超胞。

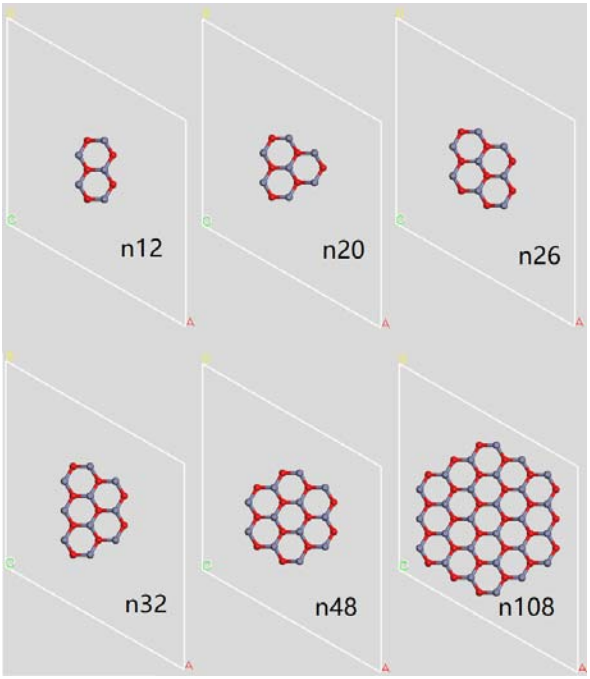


图 5　n20、n26、n32、n38、n48 和 n108 氧化锌纳米线模型

二、几何结构优化

氧化锌纳米线模型建立完成后，接下来需要设置合理的计算参数，对不同尺寸的纳米线模型进行几何结构优化，包括优化晶格参数及晶格中的原子位置的弛豫。本教程主要以 n12 氧化锌纳米线为例说明实验步骤，具体步骤如下：

（1）打开建立的 n12 ZnO 纳米线模型，点击菜单栏 Modules-CASTEP-Calculation。在 Task 栏选择 Geometry Optimization，出现如图 6 界面；

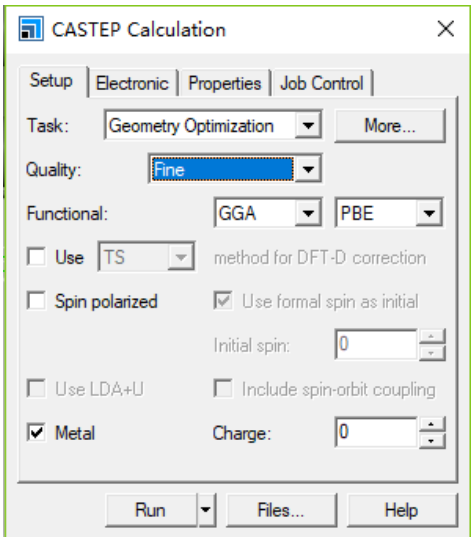


图 6　CASTEP 结构优化设置界面

（2）几何结构优化的各个参数的设置。在结构优化时需要对计算参数的可靠性进行测试，如计算体系的赝势、平面波截断能、布里渊区采样点（K-point）及交换关联泛函。在本计算中赝势我们选择 Ultrasoft 超软赝势，截断能选取 340~420 eV，K 点选取 1×1×5~1×1×9，交换关联泛函可选取 GGA-PBE，GGA-PW91，GGA-WC 等（参数设置如图 7 所示）。其计算收敛标准如下表所示：

Parameter	Tolerance
能量收敛标准	1×10^{-6} eV/atom
力收敛标准	0.01 eV/Å
内应力收敛标准	0.02 GPa
位移收敛标准	5×10^{-4} Å

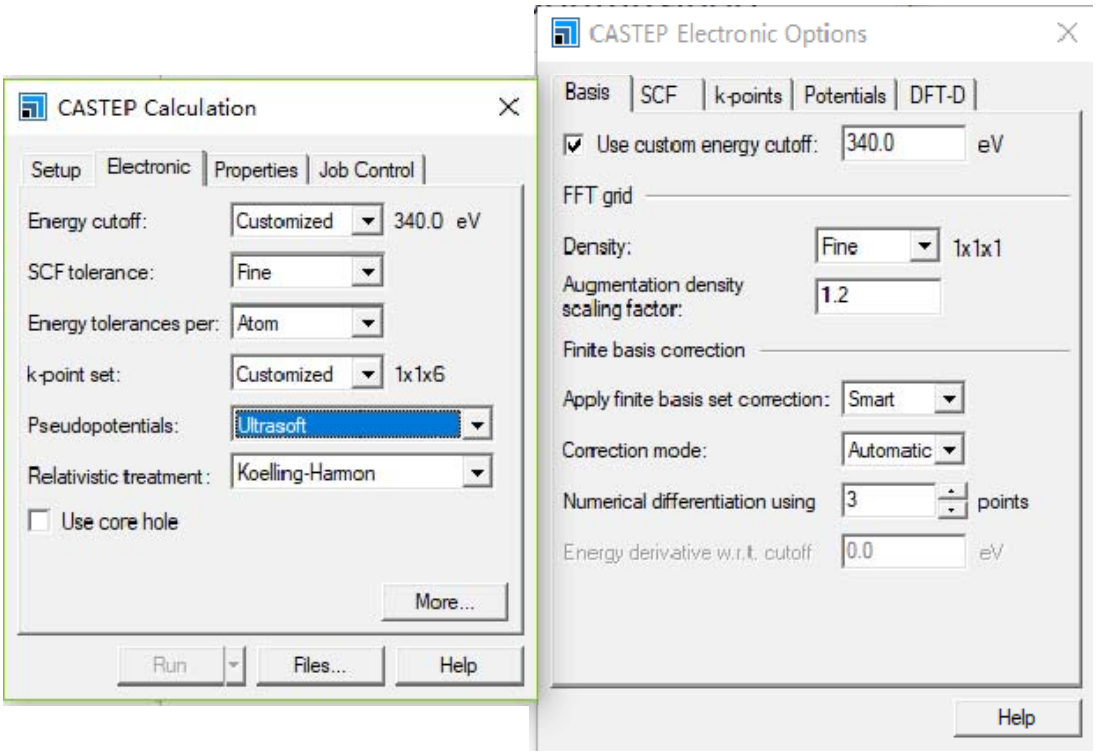


图 7　CASTEP 几何结构优化计算参数设置

（3）几何结构优化后，我们可以查看.castep 文件查看优化过程和优化结果参数；而.bib 文件是在该计算中涉及的相关参考文献；在优化的结果文件中能够有两个模型文件.xtd 是初始结构而.xsd 是优化后的结构，在后续属性的计算就是基于.xsd 文件。图 8 显示的是几何结构优化前后的 n12 氧化锌纳米线模型，结构优化后 Zn 原子向内弛豫而氧原子向外弛豫，

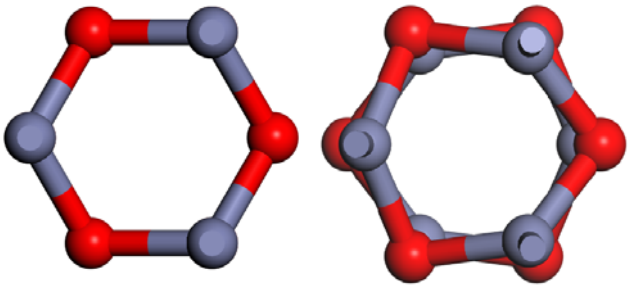


图 8 几何结构优化前后的模型

三、电子结构及光学性质的计算

几何结构优化完成后，需要对优化好的纳米线结构进行光电性质的计算，得到其能带结构、态密度、电荷布局分析、电荷密度以及吸收系数、反射率、折射率等光学性质。

（1）双击打开优化后的.xsd 模型，点击菜单栏 Modules-CASTEP-Calculation。在 Task 栏选择 Energy，参数设置与几何结构优化一致。在 Properties 下选择 Band structure，Density of states，Electron density difference，Optical properties 和 Population analysis。注意在 Band structure 中点击 More…/Path…对能带的布里渊区路径进行设置，一维纳米带结构的布里渊区的高对称点为Γ(0，0，0)→Z（0,0,0.5），设置如图 9 所示，其中蓝色半透明区域即为该结构的第一布里渊区。Density of states 下勾选 Calculate PDOS，表示计算单个原子的分波态密度。Population analysis 下勾选 Calculate band populations，表示在计算原子的布局数的同时也计算键的布局数。

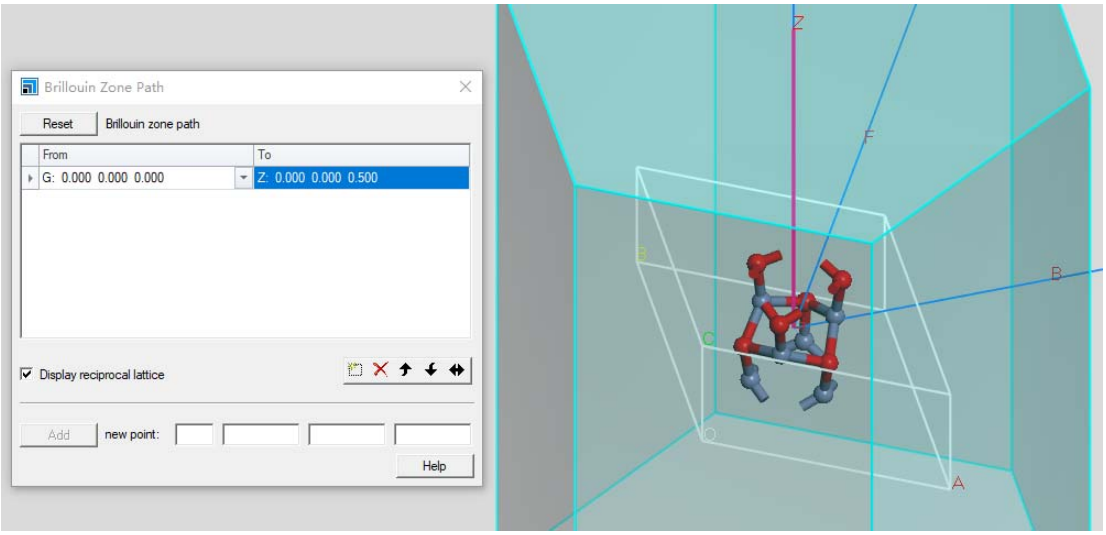


图 9　ZnO 纳米线第一布里渊区及高对称点的设置

（2）单点能的计算结果包含在“n12 CASTEPEnergy”文件夹下，其中包含了能

带结构、态密度、光学性质等信息，可以可视化的分析其计算结果。

（3）对不同尺寸的 ZnO 纳米线，重复“几何结构优化”与“电子结构及光学性质的计算”，可以得到相关性质与纳米线尺寸的关系。

四、结果分析与讨论

接下来我们对计算的结果进行分析，研究其光电性质。

（1）电子结构分析。

①能带结构分析。点击菜单栏 Modules-CASTEP-Analysis-Band structure-View，得到能带结构图，利用工具栏 ，对得到的能带结构图进行调整，如图 10 所示。在 CASTEP 中定义费米能级的位置为电子的最高占据态，即价带顶的位置。显然，我们可以得到 n12 氧化锌纳米线是直接带隙半导体，其禁带宽度为 1.839 eV，导带底和价带顶都在布里渊区Γ点处。

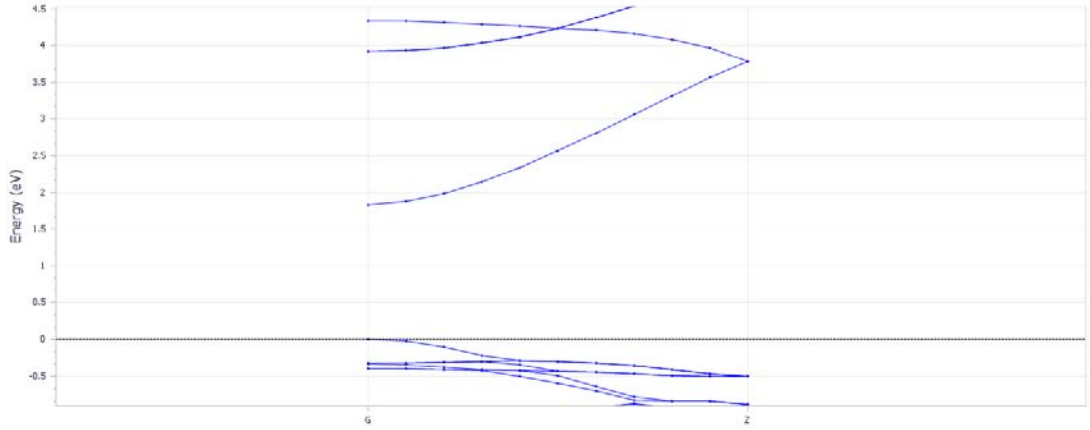


图 10　n12 氧化锌纳米线的能带结构

②态密度分析。点击菜单栏 Modules--CASTEP-Analysis-Density of state-View，显示的即为该体系的态密度。我们会注意到在禁带中仍有态密度分布表现出拖尾效应，我们可以点击 More…对 Smearing width 的值进行调整，以减小该拖尾效应，更好的对态密度进行分析。此外，点击 Partial，勾选 s、p、d 对某个原子或者某类原子进行单独分析，更加深入的分析电子结构。图 11 分别显示的是 n12 ZnO 纳米线总的态密度（a），Zn 原子分波态密度（b）以及 O 原子分波态密度（c）。

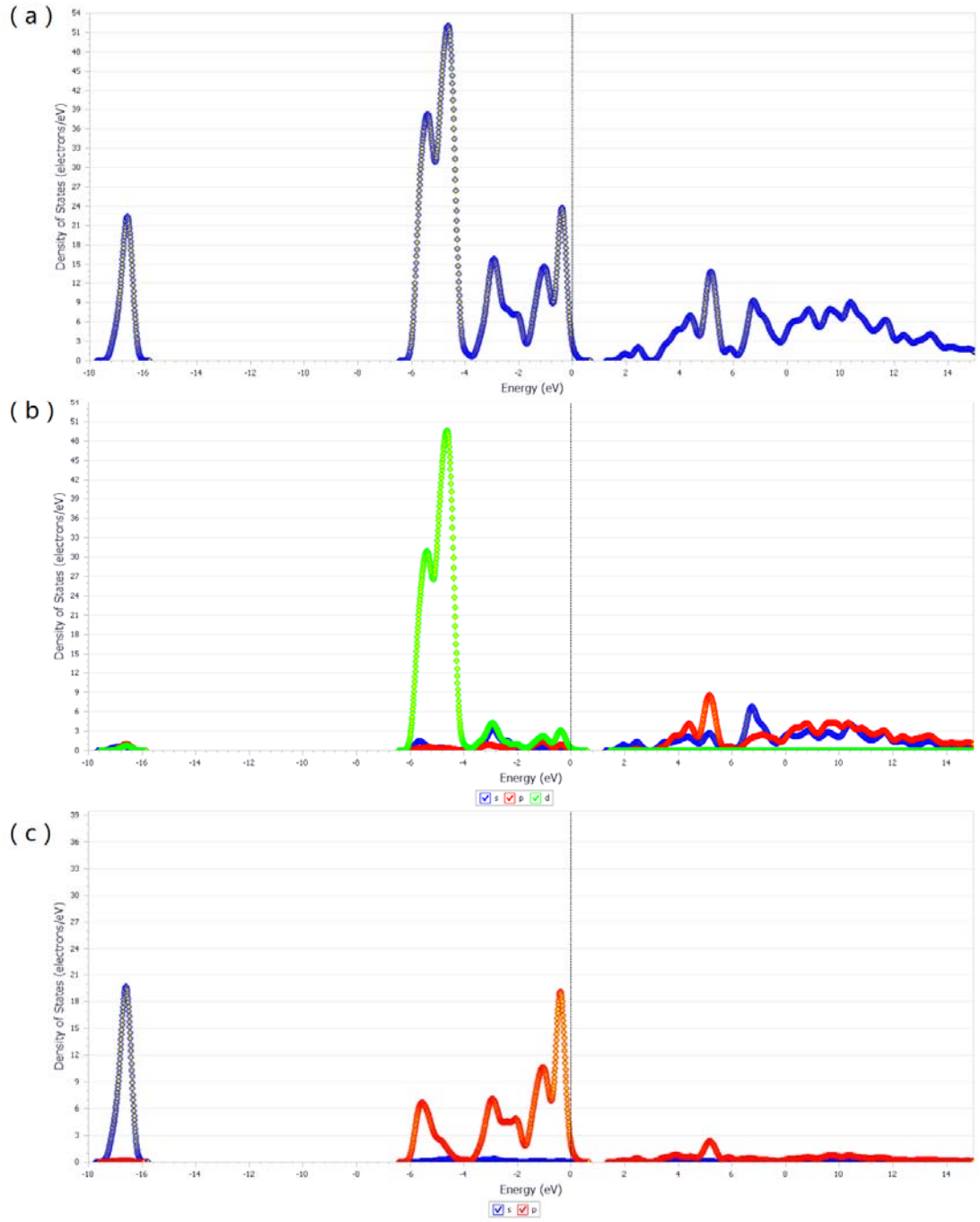


图 11　n12 ZnO 纳米线的态密度和分波态密度

从态密度及分波态密度显然得到导带底由 Zn 的 s 态电子和氧的 p 态电子贡献，而价带顶则主要由 O 的 p 态电子贡献。上价带-4 eV~-2 eV 主要是由 O 的 p 态电子贡献，而-6 eV~-4 eV 附近的电子态主要由 Zn 原子的 d 态电子贡献；下价带主要由 O 的 s 态电子贡献。此外，我们可以根据峰位来确定原子间的杂化强度，佐证原子间的共价性或离子型，原子间的成键类型主要依据是键布局分析及差分电荷密度的强度等。

③ 电荷密度及差分电荷密度分析。点击菜单栏 Modules--CASTEP-Analysis-Electron density-Import，显示纳米线体系的总体电荷密度；同样的选择 Electron density difference-Import，显示其差分电荷密度。为了更清楚的研究电荷分布情况，点击 Properties 中的 Reciprocal 3D Lattice，将 IsInDisplayRange 改为 No 隐藏倒格子第一布里渊区的选择。此外，点击 View-Toolbars-Volume Viaualization 调出如图 12 所示的工具栏，该工具栏可以调整电荷密度的显示，对电荷密度及差分电荷密度分析非常有用。

图 12　Volume Viaualization 工具栏

点击 ，取消显示 Isosurface。在模型结构中选取三个原子（三点确定一个平面），点击 后选择 CASTEP total electron density，此时我们对总的态密度进行切面分析（图 13（a））。同样的方法我们选择 CASTEP density difference from atoms 可以对差分电荷密度进行分析（图 13（b））。

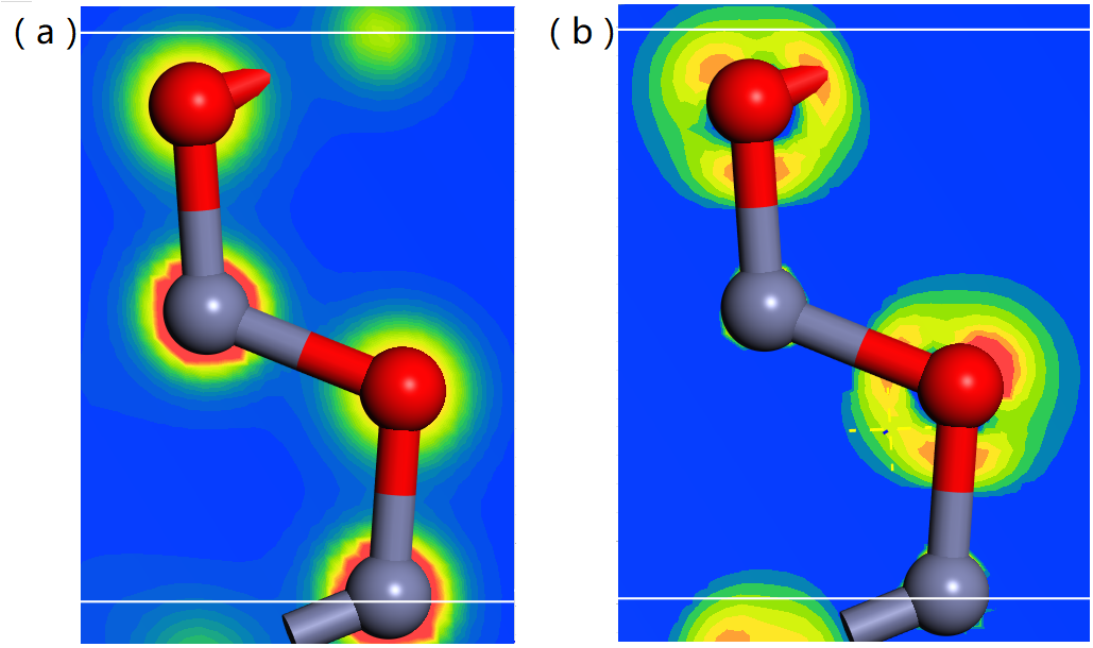


图 13　n12 ZnO 纳米线的总体电荷密度与查分电荷密度

④ 电荷布局分析。双击计算结果文件中的.castep 文件，在文档的后面我们可以看到 Atomic Populations （Mulliken）如图 14 所示。

Atomic Populations (Mulliken)

Species	Ion	s	p	d	f	Total	Charge (e)
O	1	1.89	5.00	0.00	0.00	6.89	-0.89
O	2	1.89	5.00	0.00	0.00	6.89	-0.89
O	3	1.89	5.00	0.00	0.00	6.89	-0.89
O	4	1.89	5.00	0.00	0.00	6.89	-0.89
O	5	1.89	5.00	0.00	0.00	6.89	-0.89
O	6	1.89	5.00	0.00	0.00	6.89	-0.89
Zn	1	0.62	0.53	9.97	0.00	11.11	0.89
Zn	2	0.62	0.53	9.97	0.00	11.11	0.89
Zn	3	0.62	0.53	9.97	0.00	11.11	0.89
Zn	4	0.62	0.53	9.97	0.00	11.11	0.89
Zn	5	0.62	0.53	9.97	0.00	11.11	0.89
Zn	6	0.62	0.53	9.97	0.00	11.11	0.89

Bond	Population	Length (A)
O 3 -- Zn 3	0.42	1.89952
O 2 -- Zn 2	0.42	1.89953
O 1 -- Zn 1	0.42	1.89955
O 4 -- Zn 4	0.42	1.89955
O 6 -- Zn 6	0.42	1.89964
O 5 -- Zn 5	0.42	1.89968
O 3 -- Zn 2	0.36	1.94882
O 4 -- Zn 5	0.36	1.94890
O 2 -- Zn 3	0.36	1.94893
O 4 -- Zn 1	0.36	1.94894
O 2 -- Zn 1	0.36	1.94898
O 3 -- Zn 6	0.36	1.94899

图 14　n12 氧化锌纳米线电荷及键布局分析

根据布局分析发现 Zn 原子失电子，而 O 原子得电子，这一结果和差分电荷密度图一致。键布局分析显示有两类成键：布局数为 0.42，键长约为 1.900Å，表示平行于纳米线轴向的 Zn-O 键；布局数为 0.36，键长约为 1.949Å，表示垂直于纳米线轴向的 Zn-O 键。

（2）光学性质分析。

紧接着对 n12 氧化锌纳米线的光学性质进行分析，这里我们主要给出吸收，反射和折射的结果。点击 Modules--CASTEP-Analysis-Optical properties，因为 GGA 泛函计算的能带值偏小，我们需要增加 2.43eV 的 Scissors 来校正这一误差，选择 Function 为 Absorption，可根据自己需求选择 Units，点击 Calculate 后点击 View，即显示其吸收值。同样的方法可以给出反射率以及折射谱。在本教程中，我们主

要关心氧化锌纳米线在紫外波段的吸收情况，应用于文物涂层防止紫外线对文物的破坏，图 15 显示的是 n12 氧化锌纳米线的吸收与波长的关系。

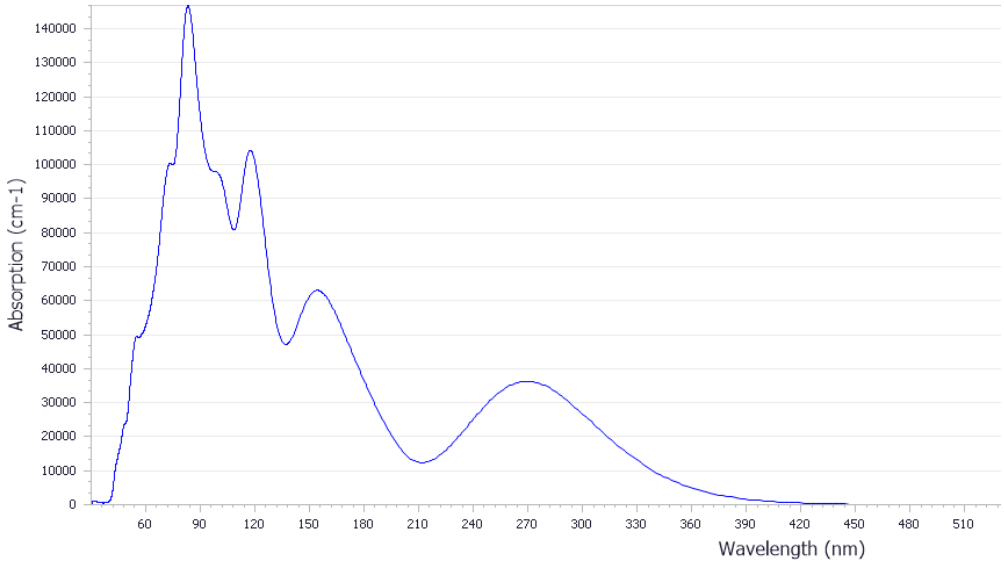


图 15　n12 ZnO 纳米线的吸收与波长的关系

图 16 显示的是不同尺寸纳米线及体相 ZnO 的光吸收谱，从图中可以看出，随着 ZnO 纳米线尺寸的减小，由于禁带宽度变宽，纳米线吸收光谱都向短波长方向移动，即发生了蓝移现象，且所有的吸收光谱波长均对应于紫外波段，表明 ZnO 纳米线是一种可用于紫外光器件开发的优选材料。同时，ZnO 纳米线随着尺寸的变化所表现出的光谱连续可调的特性，将有利于人们设计出具有较好的抗紫外线特性、可用于文物保护方面的 ZnO 纳米线材料。

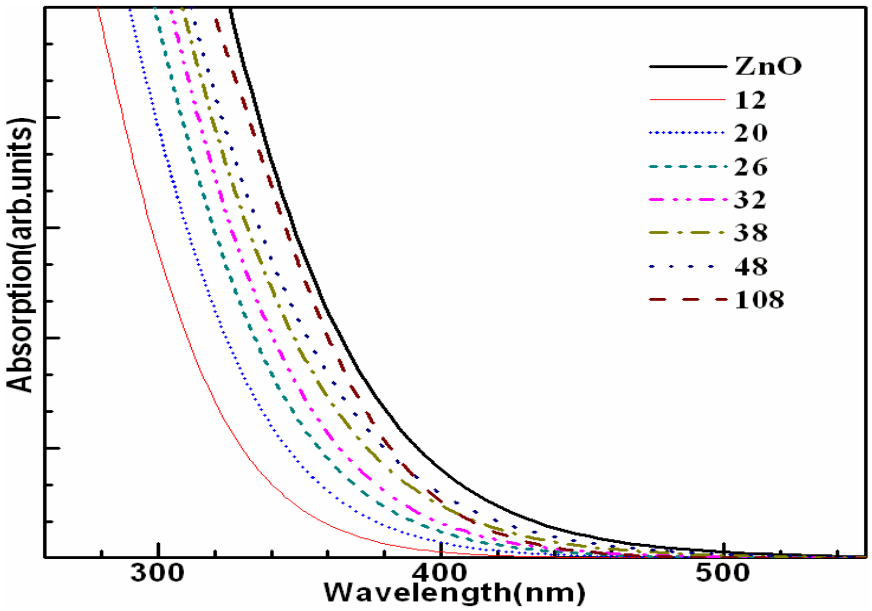


图 16 几种典型 ZnO 纳米线的光吸收图谱