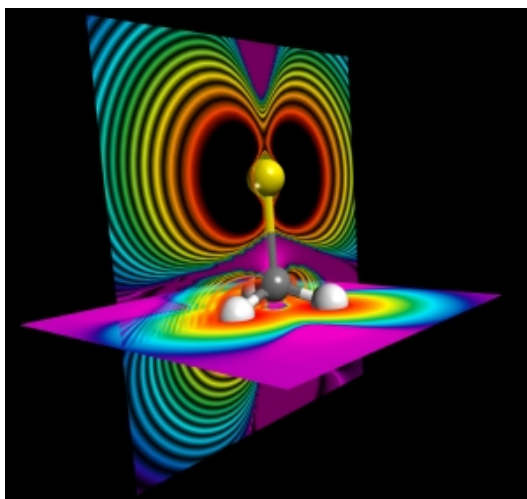




Materials Studio 培训教程

创腾科技有限公司

初级班



姓名: _____

单位: _____

2006.8

目录

Materials Studio 快速入门教程	2
Visualizer 模块快速入门教程	11
用第一性原理预测 AlAs 的晶格参数	36
CO 分子在 Pd(110)表面的吸附.....	43
Pd(110)面上的 CO 分子电荷密度变化.....	55
模拟 CO_Pd(110)体系的 STM 图	61
使用 DMol ³ 中的离域内坐标对固体进行几何优化	64
用 LST/QST 搜索过渡态	69
气体在聚合物中扩散的测量	76
聚合物与金属氧化物表面的相互作用.....	86
计算共存相之间的界面张力.....	96
运行简单的 MesoDyn 模拟	99
使用粉末衍射图进行分析	108
指标化粉末衍射图	117
无机物的 Rietveld 精修	125
使用 Reflex Plus 来解析 3-氯-反-苯乙烯酸的结构.....	133
无机化合物 FIN31 的结构确定	142

Materials Studio 快速入门教程

该教程将介绍 Materials Studio 软件的基本功能，在这一部分，你将学到：

- 1.生成 Projects
- 2.打开并且观察 3D 文档
- 3.绘制苯甲酰胺分子
- 4.观察并且处理研究表格文档
- 5.处理分子晶体：尿素
- 6.建造 Alpha 石英晶体
- 7.建造多甲基异丁烯酸盐
- 8.保存 Project 并结束

1. 生成 Projects

(1).运行 Material Visualizer

从运行菜单中运行或者在桌面点击快捷方式。

(2).生成 Project

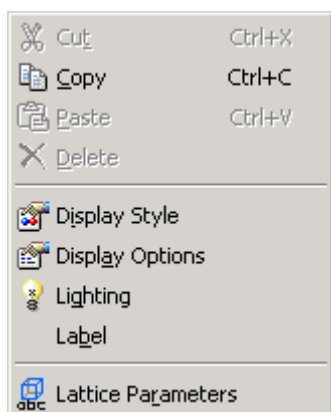
生成名称为 My Quickstart 的 Project。



2.打开并且观察 3D 文档

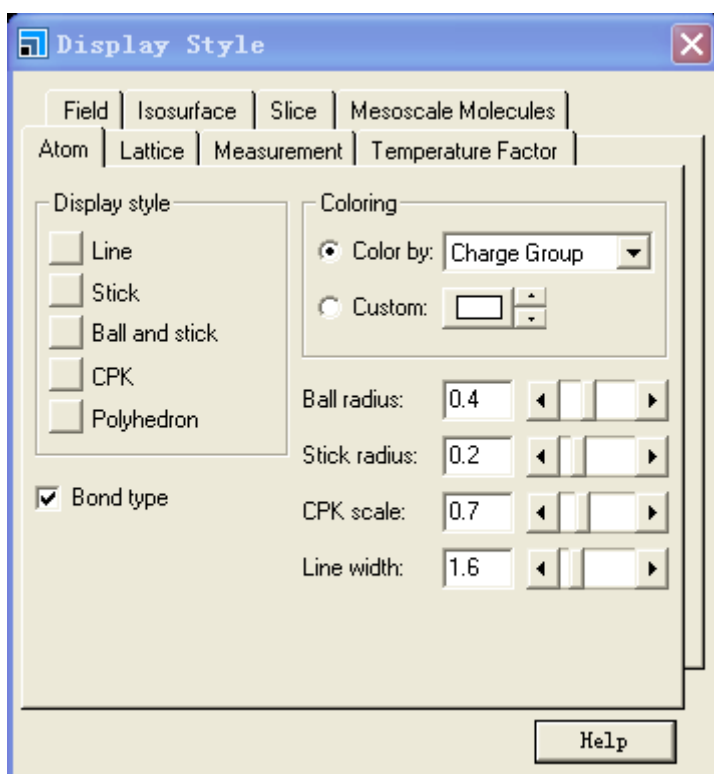
(1).调整显示风格

在 3D 结构上单击右键，并选择 Display Style。



右键菜单

Display Style 对话框中的各选项的意义如下：



Atom 栏：

Display Style:

Line: 线状模型。

Stick: 棍状模型。

Ball and stick: 球棍模型。

CPK: 球堆砌模型。

Polyhedron: 多面体堆积模型（晶体）。

Lattice 栏：

Display: 显示单个晶胞或者元胞。

Range: 显示在 X、Y、Z 方向上晶胞的数量。

Lattice: 显示晶胞边界的风格。

在 3D 结构上单击右键并选择 **Lighting** 选项，该选项将指定加光情况：在此选项卡内可以设定三个光源，并改变光源的照射位置（照射位置用箭头显示）。

(2).改变 3D 结构的视图

可以使用 3D Viewer 工具栏上的工具来改变 3D 视图。

通过选择相应的工具并在 3D 结构上拖动来改变结构视图。



Rotate: 旋转结构视图。



Zoom: 向上或者右侧拖动可以增大所选结构的视图；向下或者向左侧拖动会缩小所选结构的视图。



Translation: 将结构沿着不同的方向平移。

对于三键鼠标来说，左键执行所选操作，中键始终是平移操作，而右键则是旋转操作，同时按下左键和右键则会完成缩放操作。此外还可以将键盘和鼠标联用来完成上述操作。

以下操作将改变 3D 结构的位置：



Fit to View: 根据窗口的尺寸，为 3D 结构选择合适的大小。



Recenter: 将结构放置到窗口的中心，结构大小不变。



Reset View: 将结构放置到窗口中原来的位置，并恢复原有大小。

(3).选择对象的各种类型

在 3D View 工具栏上选择 3D Viewer Selection Mode ，并通过单击原子、键来选择相应的对象。

该对象变为黄色表示已经被选中。

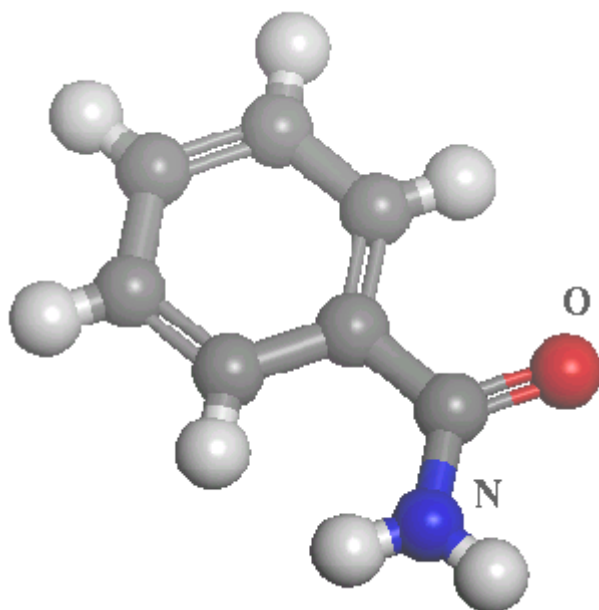
通过鼠标的托拽操作可以选择一定区域内的所有对象，包括原子和键。

在结构中的某个原子或键上双击鼠标可以选择整个结构。

3.绘制苯甲酰胺分子

化学家不得不每天处理大范围的小分子和中间体。快速生成该类分子对于每一个分子建模环境都是非常重要的。苯甲酰胺分子就是这样一种小分子，在下边我们将以该分子作为例子，进行研究工作。

下面是要建造的苯甲酰胺结构：



(1).生成 3D 文档

在菜单上选择 New，并且选择 3D Atomistic Document 后单击 OK。此时文件名称出现在左侧的 Project Explorer 中，名称为 3D Atomistic Document.xsd，在其上单击鼠标右键，选择 ReName 进行改名并进行保存。

(2).将分子改变为球棍模型

在 Display Style 对话框中进行详细操作。

(3).绘制分子环和原子链

在 Sketch 菜单上选择 Sketch Ring 工具，并移动到文档中绘制环（环的右侧会显示环的尺寸，可以在键盘上按下数字键 3-8 来改变环的大小）。

现在选择 Sketch Atom 工具，移动到环上，当原子变为绿色后表示可以进行绘制操作，单击原子将键连接到该原子上，然后移动鼠标并在合适位置单击设置另一个原子。

要结束绘制，请在最后一个原子上双击鼠标左键或者按下键盘上的 Esc 键。

注意：可以使用 Undo 命令取消上一次操作。

(4).绘制氧原子

在 Sketch Atom 的选项箭头下选择氧原子，并以相同的方法绘制氧原子。

(5).编辑原子类型

选中某个原子后，在 Modify 菜单下的 Modify Element 中选择 Oxygen 来改变原子类型。或者可以在 Sketch 工具栏中选择 Modify Element 按钮来直接改变原子类型。

(6).编辑键的类型

首先选择两个原子之间的键，然后在 Sketch 工具栏上的 Modify Bond Type 按钮来改变键的类型，同样的选项也可以在 Modify 菜单下的 Modify Bond Type 中找到。

如果要选择多个原子或键，请按下 Shift 后再进行选择。如要取消选择，请在结构外单击鼠标左键。

(7).调整氢原子并进行整理

可以通过程序自动加氢而不需要单独的为每个原子加上合适的氢原子。

在 Sketch 工具栏上, 单击 Auto Hydrogen 按钮为结构加入合适的氢原子, 并按下 Clean 按钮修正结构的几何, 这样结构中的键、键角和扭转角都会变得具有化学合理性。

(8).将共轭结构转化为凯库勒式

MS Modeling 可以很轻松的在共轭结构和凯库勒式之间进行转化。

从 Build 菜单中选择 Bond, 此选项将进行 Bond 计算工作。

在 Bonding Scheme 栏中的选项部分, 确定 Convert representation to 被选中, 并在右侧的下拉菜单中选择 Resonant 或者 Kekule, 会将其转换为另一种对应结构。

同样的选项可以在 Atom and Bond 工具栏的 Bond 按钮下找到。

(9).监控并且调整距离

可以在 MS Modeling 的 Measure/Change 中监控并调整原子间距离、角度和扭转角。

在 Measure/Change 下, 选择 Distance。选择两个原子, 则这两个原子之间的距离会显示出来。对于成键原子 (或者完全不相关原子), 可以通过在窗口中按住鼠标左键进行拖动来改变相互之间距离 (第一个选中的原子将会被固定)。

角度和扭转角的操作同上。

完成后就可以使用 View | Explorers | Properties Explore 来查看所构造分子的信息了。

Properties Explore 可以自动显示所选对象的性质, 包括原子、键、分子以及距离、角度和扭转角等。可以在相应条目上双击鼠标左键进行改动, 改变后的变化会出现在结构上。

4.观察并且处理研究表格文档

Study tables 是 MS Modeling 的工作流中重要的一部分, 这些文档(.sdf)都会以电子数据表的形式显示, 包括了数学表达赋值和对已有化学数据的控制。其中每一个单元格都可以包含字符串或者是 3D 分子模型。

(1).打开一个新的研究表格文档

从 File 菜单中选择 New, 当打开对话框时选择 Study Table Document 并单击 OK。或者在常规工具栏上选择 New, 甚至可以在 Project 对话框上单击右键选择 New。

(2).将分子模型输入到研究表格中

从 Edit 菜单中选择 Insert From 或者在常规工具栏上选择 Insert From 按钮。并选择要输入的相应文件进行输入。

(3).在研究表格中观察分子模型

表格的列 A 中包括了分子的名称和 3D 结构文件图标, 可以通过简单的双击该图标观察分子结构。在出现的图中会显示其细节信息, 可以操纵该结构, 例如可以进行旋转、平移和缩放操作, 但是不能对其进行编辑。要进行编辑的话需要将分子拷贝到本地的结构文档中, 才能进行相应的编辑工作。

(4).从 Project Explorer 中插入分子模型

对分子模型修改完成后，可以将其插入到研究表格中。过程如下：

在 Project Explorer 中单击研究表格，使其成为当前文档，然后在要插入的文件名上单击右键，选择 Insert Into。则修改后的结构会插入到表格的最后一行中。

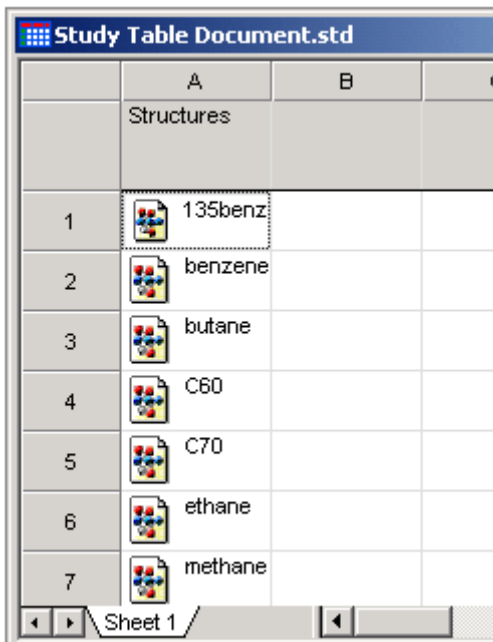
(5).研究表格支持的其它格式








研究表格也支持 3D 周期体系，如晶体和无定型晶胞结构。轨迹文件(.xtd)文件也可以输入，轨迹文件的每一个帧都会放置到研究表格的一行上。

注意： Mesoscale 文件不被研究表格所支持。

(6).计算基本描述符

研究表格的细节显示如下：



	A	B	C
	Structures		
1	 135benz		
2	 benzene		
3	 butane		
4	 C60		
5	 C70		
6	 ethane		
7	 methane		

注意： 研究表格的顶头一行，包含了列标 A、B...等，被称为列头。第二行，包含了对该列内容的描述，例如“Structure”，被称为列描述符。

当计算完多个模型的性质之后，其值会出现在研究表格中。

例如：

选择列 A（整个列变成蓝色，表示被选中，任何时候都可以使用 Esc 键取消选择），然后单击 QSAR Models 工具栏的 Model 按钮。在出现的对话框中选择 Element Count，同时按下 Ctrl 键可以选择多种性质。

注意： 进行 Element Count 计算时默认选项为计算分子中碳原子的数量，要改变默认，请双击 Element Count 条目，在弹出的对话框中 Input 部分选择要计算的元素，类似的操作对于其他计算同样有效。

(7).研究表格观察者选项

现在 Study Table Viewer 工具栏上的几个选项变为可用。

选择列 B，同时选择 Study Table Viewer 工具栏上的 Filter Selection，则只有列 B 被显示，其它部分都被去除。此方法适合于表格内数据非常多的情形，使用此方法可以清楚地看到所需的内容。此命令对于某行来说同样有效。

选择列 B, 同时选择 Study Table Viewer 工具栏上的 Sort Ascending 可以将数据按照从大到小或者从小到大的顺序进行排列。

选择列 B, 同时选择 Study Table Viewer 工具栏上的 Quick Plot 按钮, 可以将相关性质对列数作图。

返回研究表格, 选择工具栏上的 Define Function 按钮, 可以自定义函数, 具体过程类似于微软 Excel 中的函数功能。

5. 处理分子晶体：尿素

医药、农药、色素、染料、专用化合物以及爆炸物等在工业制造过程的某些阶段, 都是晶体材料。对这些材料进行模拟, 可以扩展我们对其的认识, 最终帮助我们控制其性质, 例如溶解性、模板寿命、形态、生物药效率、颜色、振动强度、气压和密度等。在练习中我们将使用尿素作为一个简单的例子进行分子晶体材料的模拟。

(1). 打开分子晶体文档

输入 Examples\Documents\3D Model\urea.msi 到 Project 中。

(2). 计算氢键

从菜单中选择 Build\Hydrogen Bonds。

该操作会打开氢键计算对话框,

注意, 你可以应用不同的方案和用于计算氢键的键几何参数。在这里, 我们将使用默认的选项。

计算完成后, 氢键以蓝色的虚线显示。

注意, 该计算也可以在 Atom and Bond 工具栏上, 使用 Calculate Hydrogen Bond 按钮来进行计算。

(3). 调整晶胞显示的范围

在 Display Style 中的 Lattice 栏, 将 Display 部分沿 X、Y、Z 轴方向的最大晶胞数 (Max) 改为 2.0。那么现在我们就可以得到一个 2x2x2 的尿素晶体了。在该晶体中, 各个原子的分数坐标不变。

(4). 改变晶胞显示风格

在 Lattice 栏中, 选择 None, 关闭对话框, 将去除晶胞边界线。

(5). 检测结构中氢键连

旋转结构观测氢键网络。使用键盘上的上、下、左、右键头将按照 45° 为单位进行旋转。

6. 建造 Alpha 石英晶体

模拟无机晶体是另外一个重要的领域, 特别是对于相关的应用, 例如异相催化剂的应用 (如沸石催化剂), 或者在石油、天然气探测中的矿物采样分析等。

(1).建立 Alpha 石英晶体

在一个新的 3D 文档中，从 Build 菜单选择 Crystal 下的 Build Crystal... 会打开相关的晶体模建对话框。在 Space Group 栏中，选择 Enter Group，输入 P3221，并且按下 Tab 键进行确认。也可以从下拉菜单中选择该空间群，如果你知道该空间群的序号，也可以直接输入该序号。

在 Lattice Parameters 栏中，在相应的地方可以输入 Alpha 石英的 a 和 c 晶胞参数为 a=4.910 c=5.402。

注意，一旦选中了空间群，那么相应的晶胞参数就会被固定下来。

按下 Build 按钮，一个空的晶胞就会出现在文档中。

(2).加入硅原子和氧原子

由于已经定义好了体系的对称性，只需要加入一个硅原子和一个氧原子，那么根据对称操作，会产生整个晶体的相应原子。

从 Build 菜单中选择 Add Atom。此选项会打开 Add Atom 对话框，也可以在 Atom and Bond 工具栏上单击相应的按钮。

进入 Options 栏，确认 Test for bonds as atoms are created 被选中。当该选项被选中的时候，MS Modeling 会在晶体建造过程中，自动产生相应的键。MS Modeling 也有一个通用的 Bond Calculation 工具，可以从 Build 菜单中调用，该工具允许你选择、编辑并定义最佳的成键方案。在本例中，默认值就已经足够了。

仍然在 Options 栏中，确认 Coordinatig System 是 Fractional。进入到 Atoms 栏中，从 Element 下拉菜单中选择 Si，并输入相应的 a、b、c 数据。a=0.480781, b=0.480781, c=0.0。Si 原子和其对称原子加入到晶胞内。

同样的，我们可以加入氧原子。氧原子的参数为 a=0.150179, b=0.414589, c=0.116499。氧原子和其对称原子加入到晶胞内，程序会自动计算并加入相关的键。

(3).对比两种晶体版本

下面我们将对比 MS Modeling 数据库中的 Alpha 石英晶体和自构造晶体。

按下列路径输入 Alpha 石英晶体，Examples\Documents\3D Model\quartz_alpha.msi。从 Windows 菜单中选择 Tile Vertically 将两个结构横向平铺。通过选择每个文档并且使用 Reset View 按钮进行同步。使用键盘上的上、下、左、右箭头来观测两个结构在不同取向上的异同。

在 Display Style 的 Lattice 栏中，在 Style 下拉菜单中选择 In-Cell，则晶胞外的原子都会被去除，两个结构现在都以同一格式显示。

注意：也可以使用 Build 菜单下的 Crystal 的 Rebuild 命令来进行。

7.建造多甲基异丁烯酸盐

多甲基异丁烯酸盐(PMMA)是一种重要的商业热塑性材料，特别是对于上光应用更为广泛。典型的生产方式是通过使用过氧化物或者含氮前体的甲基异丁烯酸盐的自由基聚合或者通过热化学/光化学起始反应来生成。在这个例子中，你可以使用 MS Modeling 的聚合物模建功能来构造一个 20 元等规 PMMA 聚合物，并将其应用到更进一步的模拟以及结构和性质的研究中去。

注意 MS Modeling 允许构造均聚物(homopolymers)、嵌段共聚物(block copolymers)、无

规共聚物(random copolymers)和多分叉枝晶聚合物(dendrimers)。

(1).建造等规 PMMA

选择 Build 菜单 Build Polymers 下的 Homopolymer。均聚物对话框出现。

在 Polymerize 栏单击 Library 下拉菜单，找到 acrylates。在 Repeat Unit 下拉菜单选择 methyl_methacrylate，现在检查 Tacticity 下拉菜单。

注意：在立构规正度(Tacticity)中包括了等规立构(Isotactic)、间规立构(Syndiotactic)和无规立构(Atactic)三种。此时选择等规立构(Isoactic)。

接下来在 Chain Length 中输入 20。现在在 Advanced 栏中，将 Torsion 设定为 60。现在已经在软件中设置好了全同 PMMA 的全部所需参数，单击 Build 就可以产生一个新的 Polymethyl_methacrylate.xsd 文档，其中包括了 20 元 PMMA 聚合分子。按下 Sketch 工具栏上的 Clean 按钮，将获得更合理的几何结构。

一般地，需要更进一步的几何优化，例如使用 Discover 模块中的能量最小化功能。

(2).选择并且标记一个单独的重复单元

首先需要改变结构的显示风格。请将其设定为线状模型。

单击 PMMA 分子上的任意一个原子(需要使用 Zoom 功能以方便操作)，选中原子以黄色高亮显示。

在 3D 视窗上单击鼠标右键，出现快捷菜单，选中 Select Repeat Unit methyl_methacrylate 选项。单个的甲基异丁烯酸盐分子以黄色高亮显示。

在 Display Style 对话框的 Atom 栏中，选择 Ball and Stick。单个选中的甲基异丁烯酸盐分子以球棍模型显示。

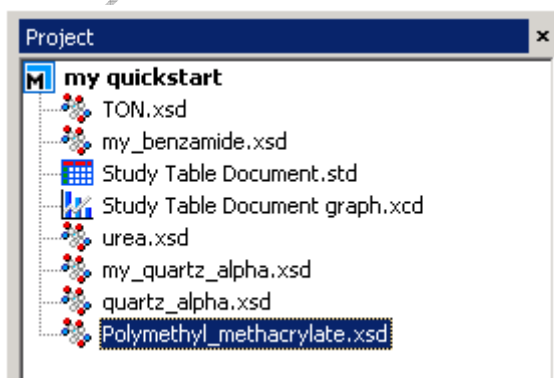
保持单个甲基异丁烯酸分子在选中状态，在空白区域单击右键，选择 Label。则标记对话框打开，在 Object Type 下拉菜单中，选择 Repeat Unit，同时在 Properties 区域，选择 Name。在对话框的 Font 部分，将字体的大小改变为 24，颜色选为 Green，然后单击 Apply。重复单元的名称被加入到了所选单元上。

(3).研究结构

取消选择，在窗口中使用平移、旋转、缩放来研究结构。

8.保存 Project 并结束

(1).保存 Project



现在你已经产生了你的第一个 Project 文件。在 Project Explorer 中单击某一个文件，该

文件会在主窗口上打开。可以在 Windows 菜单中选择不同的排列方式，观察并比较不同的文件。最后从 File 菜单中选择 Save Project。

要退出 MS Modeling，请从 File 菜单选择 Exit。

neotrident

Visualizer 模块快速入门教程

下面的教程将示范如何使用 Visualizer。

- **管理 Project:** 介绍 MS Modeling 中的 Project, 并示范如何使用它们管理工作流文件。
- **绘制简单分子:** 介绍用于绘制链和环的绘制工具, 编辑键级和元素类型并且测量不同的几何性质。
- **绘制卟啉分子:** 显示如何操纵片断并使用 Display Style 对话框。
- **绘制有机金属结构:** 介绍片断浏览并示范如何使用 Find Symmetry 工具。
- **将分子对接到表面:** 介绍了用于连接晶体结构的表面模建。
- **使用聚合物模建工具:** 介绍了构建多种类型聚合物结构的聚合物模建工具。
- **使用层模建工具:** 先是如何使用层模建工具来构造一个界面和金属-聚合物-金属分层结构。
- **使用晶体模建工具:** 介绍用于构造并可视化 3D 周期结构的晶体模建工具。

1.管理 Project

背景

当你正在运行一些高级的操作, 例如 Discover 或者 Amorphous Cell 工作的时候, 会生成具有不同文件名的不同文档。要使管理这些文档变得更简单, MS Modeling 有一个叫做 Project Explorer 的文件管理器。它与一些高级程序语言包如 VC++ 的文档管理系统相似。与程序可以生成文档和文件夹相同, 你也可以生成自己的文件夹和文档来订制文档组织并帮助你纪录所作的工作。

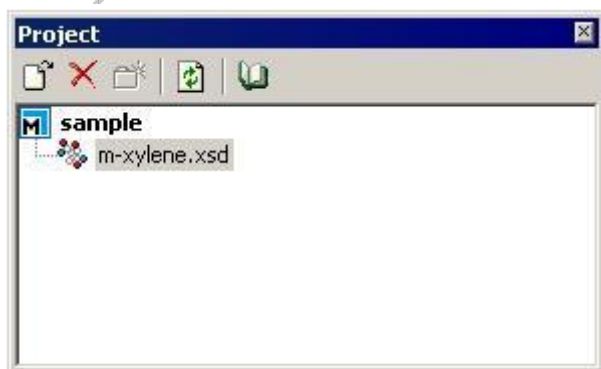
介绍

本教程分为两个部分。第一部分描述了一个简单的 Project, 在这里你会看到如何执行计算, 例如能量的最小化。第二和以后的部分将通过生成自己的 Project 来进行指导。因为处理 Project 是 MS Modeling 中的一个基本部分, 也是进行其它教程的参考部分。

(1).例子 Project 的示范性细目分类

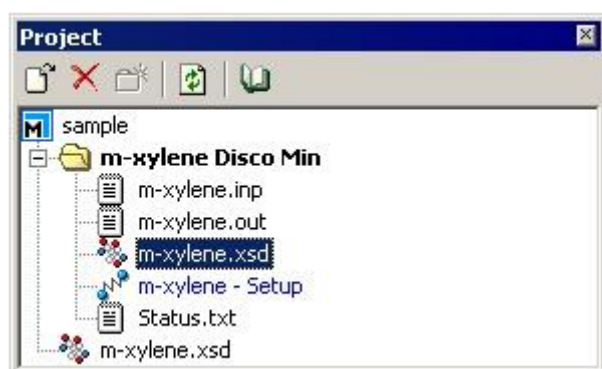
此部分由一个例子 Project 的细目分类组成。只用于示范目的, 不牵涉到任何要完成的工作。在这个例子中, 一个 m-二甲苯已经被导入并进行了最小化, 然后执行了动力学运算并对其进行分析。现在对其进行细目分类来反映每一步在 Project 管理中的变化。

a. 一开始输入 m-二甲苯后的 Project 图。

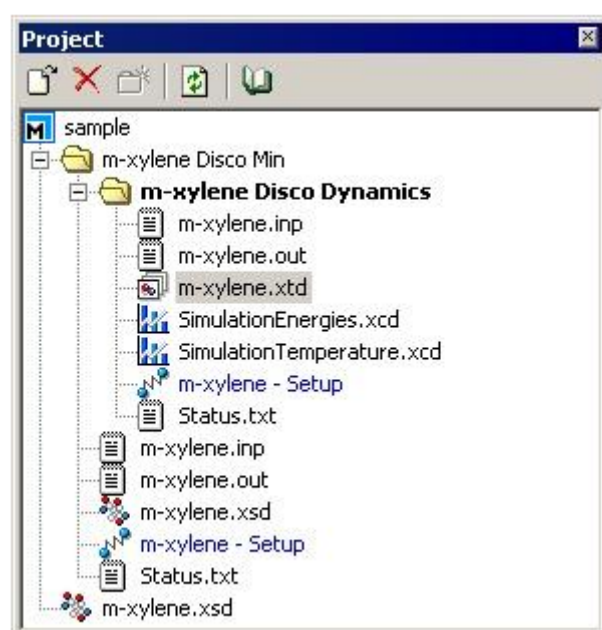


b. 在最小化运算后, 一个 m-xylene Disco Min 文件夹出现, 最小化后的结构被放到了此

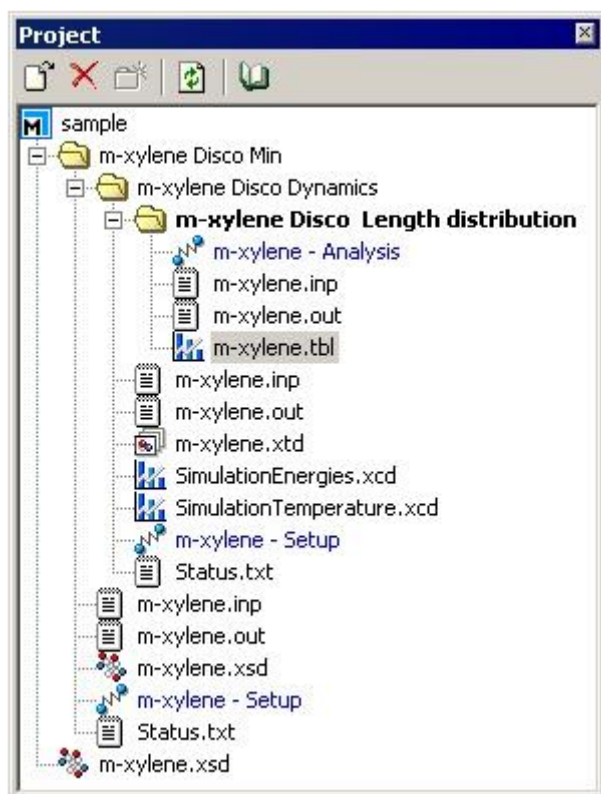
文件夹下(以蓝色高亮显示)。 .out 文档包含了 Discover 计算中的信息。



c. 执行完动力学计算后的情况，数据被放置到 m-xylene Disco Dynamics 文件夹下。 m-xylene.xtd 是轨迹文档，包含了动力学模拟情况。



d. 经过动力学运算后进行分析以评定长度分配。信息存储在高亮显示的 m-xylene.tbl 文件中。



这是一个标准计算的布局图。每一个新的计算都基于前一个计算的结果，新的子文件夹将加入到文件树中。这就允许你按照文件树来查询试验路径。如果你想在同一个 Project 中要建造并最小化第二个分子，那么你需要从根目录下找第二层文件树。

注意：当前激活的文档用黑体来显示。

(2).生成新的 Project

见教程一中第一部分。

(3).使用自动保存

MS Modeling 中有自动保存功能，会在指定的时间间隔内将文档的变化自动保存到硬盘上。如果你需要在一定时间内自动保存文件，那么请确定该选项被打开，如果必须的话，请设定两次更新之间的时间间隔。

从 Tools 菜单中选择 Options...。在 General 栏中，确保 Enable AutoSave 被选中，且时间间隔为 10 分钟。

如果 MS Modeling 被意外关闭，例如断电或者计算机重起，而在此之前你有一次机会保存工作，那么在重起之后就会有恢复当前 Project 最后一次自动保存时的文档。

注意：恢复的选项只有一次，如果拒绝恢复自动保存文件，那么这些硬盘上的信息就会被删除。

此外，你可以通过在 Folder Locations 栏中指定位置来手动恢复自动保存的文档。

在 Options 中选择 Folder Locations。检查 AutoSave 文件夹的默认位置。

(4).输入模型

下一步是输入一个模型，以查看它会出现在 Project Explorer 的哪一个层次上。

输入文件后，会出现扩展名为.xsd 的文件，其位置在 Project Explorer 中 MS Modeling

图标下的第一层。如果你没有看到扩展名，那么请在 Windows 文件浏览器的文件夹选项部分取消“隐藏文件扩展名”一项前的勾。

(5).产生表格文档

为了查看 MS Modeling 下的一些实际应用程序，需要生成一些文档进行处理。这可以通过运行粉末图案计算来快速完成。在这里不需要进行分析，因为我们的目的只是为了查看文档操纵。粉末衍射通过 Reflex 模块来实现。可以通过 Modules 菜单或者 Modules 工具栏访问该模块。

从 Modules 工具栏或者 Modules 菜单选择 Reflex 工具，然后选择 Powder Diffraction。

由于不使用其结果进行任何科学研究，因此不需要改变任何参数。

计算之后出现了两个文档，一个叫做.xsd，另一个为.xcd。其中.xcd 为图表文件。在之后，我们会继续产生一个不同结构的图表，因此可以将当前结构和图表放置到一个文件夹内以保持 Project Explorer 整洁。

(6).产生新文件夹并移动文档

单击 Project Explorer 中的 Manager 图标。该图标以蓝色高亮显示，这时候 New Folder 按钮被激活。按下次按钮将生成一个新的文件夹，其名称默认为 New Folder，可以改变其名称以更适合。

在要移动的文档上按下鼠标左键，并将其拖拽到该文件夹中，放开鼠标，此文件即被移动到新文件夹内。

(7).加入并重命名 HTML 文档

MS Modeling 中也有一个重要功能，就是将 HTML 文档加入到 Projects 中。该文档可以在你工作的时候纪录实验的注释或计算设置。HTML 文档比文本文档更有用，它允许将文本导入到任何支持 HTML 的文字处理程序中，同时它也更容易进行共享。

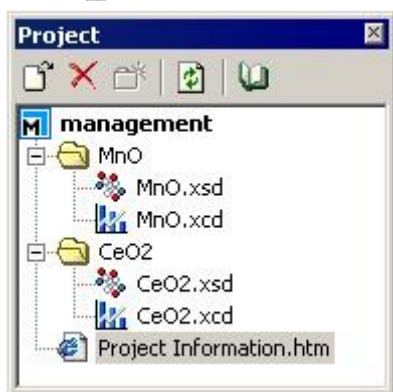
如果你已经产生了一个文档，它会自动加入到当前所选的文件夹中。

(8).输入到一个预定义的文件夹

如同将文档输入到 Project Explorer 中一样，你也可以一开始就将它们直接输入到一个指定的文件夹中。

(9).保存一个 Project

现在有一些结果需要进行保存。



从 File 菜单中选择 Save Project。

所有的文档都被保存到 Project 中并且保持现有状态。如果你现在有一个包含有很多文档的 Project，并且想保存所选的文档，那么请从 File 菜单中选择 Save。

(10).改变激活文档

使用激活是 MS Modeling 中的一个非常重要的经验。如果在工作区有很多文档打开，那么有时候就不知道那个文档是属于哪个文件夹。然而，使用激活方式可以很容易操纵它们。工作区的激活窗口在 Project Explorer 中用灰色显示，而它所属的文件夹则用黑体表示。

(11).删除文档

你也可以从 Project 中删除单个文档。通过在 Project Explorer 中选择要删除的文档，并且选择 Delete 按钮就可以删除单个文档了。

删除某个文件夹的操作同上。

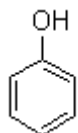
2.绘制简单分子

在本教程中将学习如何在 MS Modeling 中绘制结构。需要按照提供的详细指令来构造大量的简单有机分子。

(1).打开 MS Modeling

运行 MS Modeling 并且生成一个新的 3D 文档。

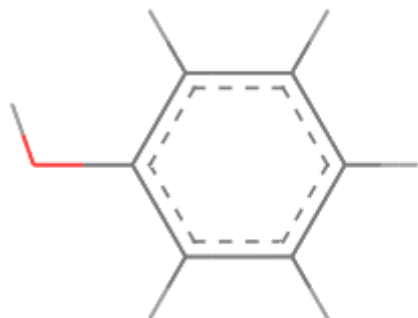
(2).绘制苯酚



选择绘制环工具，并在文档中绘制一个 6 元环。注意当你在绘制的时候按下 Alt 键，会绘制带虚线的六元环，表示在这里有部分双键的性质，即为芳香键。

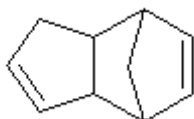
完成苯环之后，需要在其上加入一个氧原子，由于苯环中六个碳原子完全相同，因此可以在任何一个碳原子上加入氧原子。在 Sketch 工具栏上单击 Sketch Atom 按钮，在任意碳原子上单击并拖拽生成氧原子。

在 Sketch 工具栏上单击 Auto Hydrogen 按钮自动为分子加入合适的氢原子，同时按下 Clean 按钮，以获得更具有化学合理性的分子结构。



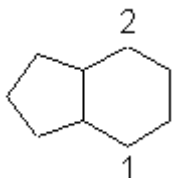
绘制完成后，可以用不同的观测工具对分子进行平移、旋转和缩放操作。

(3).绘制双环戊二烯

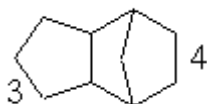


双环戊二烯经常被用到杀虫剂和除草剂的合成工艺中。

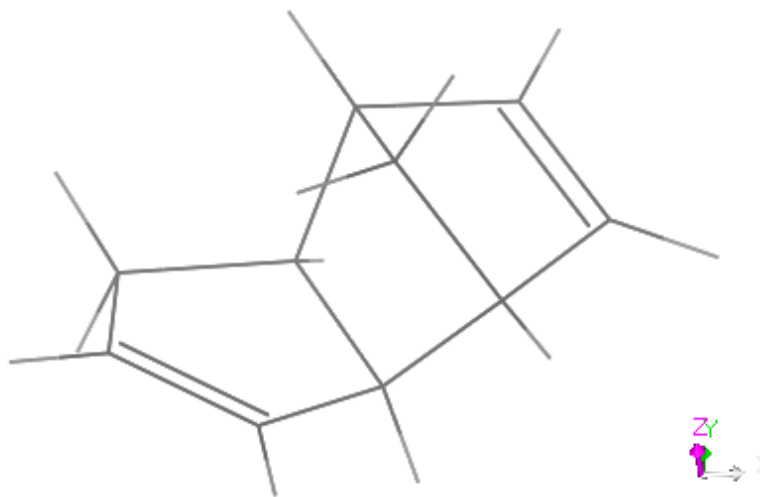
首先在新文档中加入一个六元环，然后将环的尺寸改为五元环。将鼠标移动到六元环的一个键上，当该键变为蓝色的时候按下鼠标左键将在该六元环上加入一个五元环结构。



选择 Sketch Atom 按钮，保证绘制原子为碳原子。在下图的 1、2 号原子之间连续单击以生成桥碳原子。

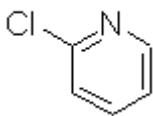


选择 3、4 号键，并在 Bond Type 按钮中将其设置为双键。最后我们将为其加入合适的氢原子并对整个结构进行整理。得到的最终结构如下所示：



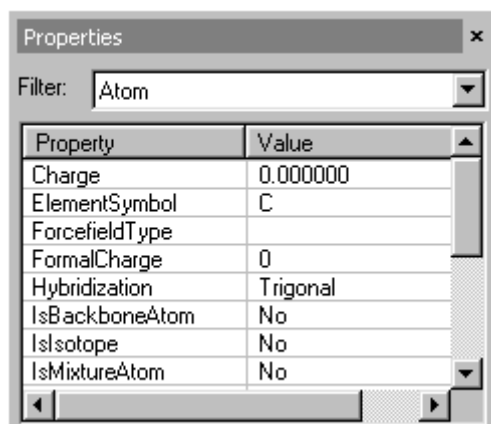
(4).构造吡啶分子

下一个要绘制的结构是 2-氯吡啶。



首先绘制一个方向结构的六元环。除了通过选择工具选择并在相应菜单上改变分子的某些性质以外，还可以通过 View 菜单 Explorer 下的 Properties Explorer 管理器。在这里，我们

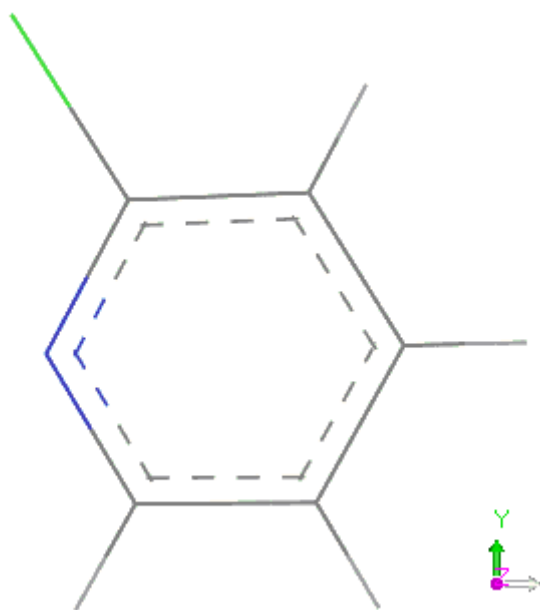
打开了 Properties Explorer 管理器，并在工作区用选择工具选中了某一个碳原子，在管理器中可以修改该原子相应的性质，例如将该原子的元素符号从 C 改变为 N，那么这个原子将由碳原子变为氮原子，同时其分子量和相关参数也同时发生变化。此方法还可以用于改变分子、键等不同对象的性质。



完成后，我们将为这个分子加入一个氯原子取代基，使用工具栏上的 Sketch Atom 按钮，可以很轻松的加入一个氯原子。

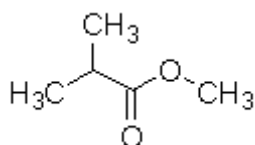
在自动加氢并进行整理之前，我们可以打开一个 HTML 文件记录相关的 C-Cl 之间的键长，以观察在整理前后键的变化情况。详细操作过程略。

在进行记录以后，我们将为该分子自动加氢并进行整理。最终得到的分子结构如下图所示。

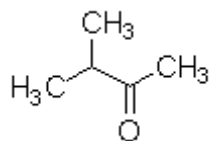


(5).构造甲基乙酸甲脂

其分子结构如下：

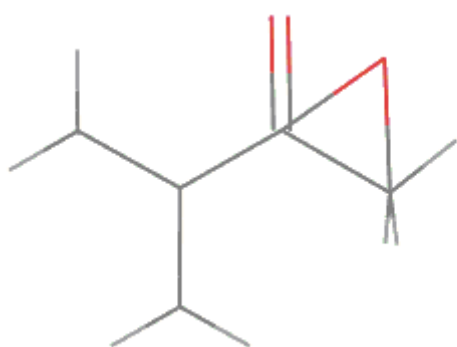


我们不需要构造整个分子结构，一个很好的例子就是将原子加入到下列结构中，并生成相应的化合物。首先，我们必须构造如下分子：

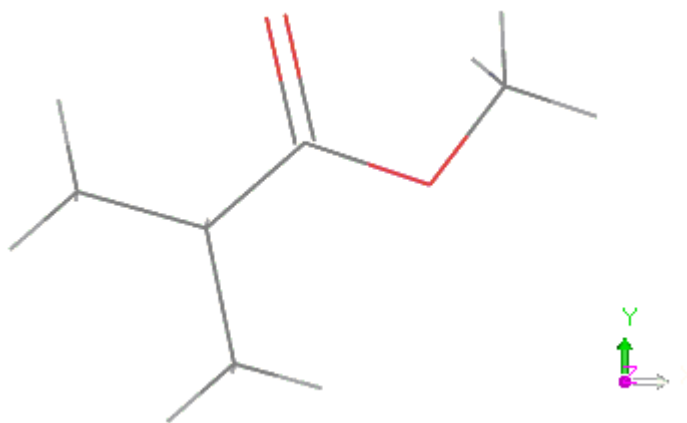


构造中间体分子过程从略，在绘制双键的时候，可以将鼠标指到键的中心，在键变为蓝色的时候单击鼠标左键可以改变键级，重复此过程可以依次生成双键、三键，最后返回为单键。

完成中间结构后，我们需要在两个碳原子之间加入一个氧原子并且删除连接两个碳原子的键。操作过程与以上操作相类似。

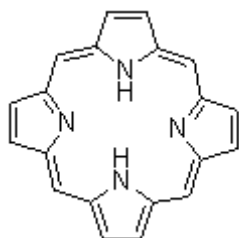


完成后为结构自动加氢并进行整理，最后得到的结构如下图所示：



3.绘制卟啉分子

卟啉分子是一个大环化合物，包含了4个吡咯分子，每个吡咯分子由碳原子连接起来。该分子是一个平面分子，并且是一个18p电子的共轭体系。卟啉在吡咯环上有多个边环，是自然界中一种非常重要的生命支撑化合物。其中一个例子就是亚铁血红素，铁卟啉复合物显示了动脉血液中的红色。在这个例子中，我们将构造 porphine 分子，该分子是所有卟啉分子的母体。



(1).绘制一个五元环

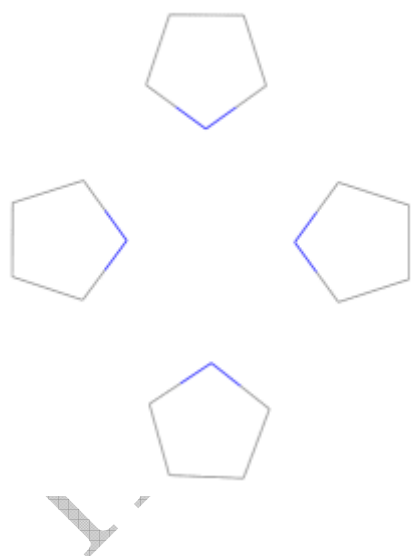
使用 Sketch Ring 按钮来绘制一个五元环。绘制完成后，按下 Shift，同时选择单个碳原子。注意，在进行绘制的时候按下 Shift 将变为选择模式，而不是进行绘制。要取消选择，请在按下 Shift 的同时单击空白区域取消选择。

(2).拷贝、粘贴、平移、旋转片断

在这一部分，我们将进行三个片段的拷贝，并对其进行平移、旋转操作已得到其相应的位置。第一步需要选择一个片断。

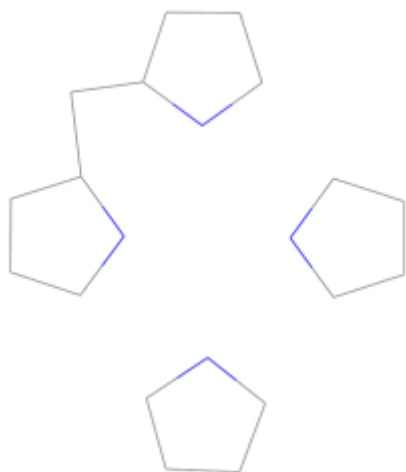
选择好五元环以后，使用拷贝、粘贴命令，将五元环复制到文档中。

注意，同时按下键盘上的 Shift 和 Alt 键，并使用鼠标右键将对所选中的片段进行平移操作；按下键盘上的 Shift 键，并使用鼠标右键将对所选中的片段进行旋转操作(当鼠标沿着屏幕的边缘移动时，将绕 Z 轴进行旋转，在屏幕内沿着 X 轴移动时，将绕 Y 轴旋转，在屏幕内沿着 Y 轴移动时，将绕 X 轴旋转)。按以上方法将片段放置为以下形式：



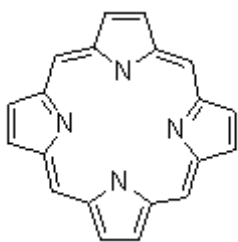
(3).连接片段

选择 Sketch Atom 工具，用碳原子将单个吡咯连接为完整的卟啉分子。



(4).编辑键级

现在我们已经绘制了所有的非氢原子，这时需要编辑相应的键级以获得最终的分子结构。现在有两种方法可以完成此操作，一是单独使用 **Sketch Atom** 工具，单击某个单键改变该键的键级，此方法在只需要定义少量键的时候非常有用，但是对于要改变很多键的键级则需要使用第二种方法。



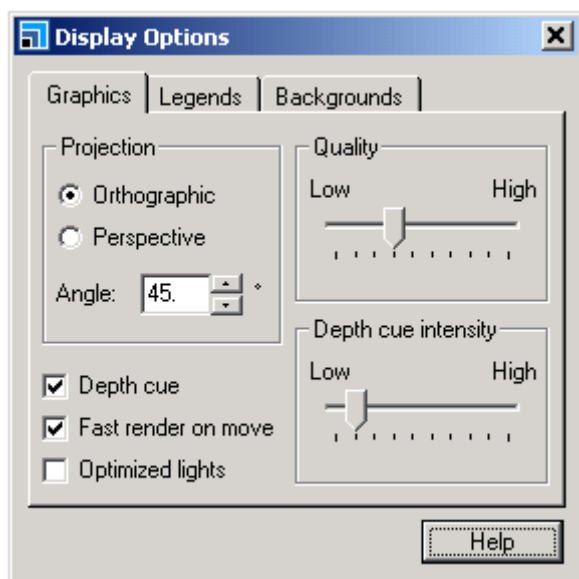
在按下 **Shift** 的同时使用选择工具选择多个单键，并在 **Bond Type** 工具上选择双键。

(5).加入氢原子并整理结构

对整个结构加入相应的氢原子并整理结构。如果在上一步中定义了正确数量的双键，那么在这一步里，每一个桥碳原子上会有一个氢原子，同时会有两个氮原子与两个氢原子相连，每个吡咯环上会有两个氢原子相连接。如果氢原子数目不对，请返回(4)并重新定义双键数目。

(6).改变显示风格并输出影像

从 **Display Style** 中可以改变分子的显示模型，并可以改变相应的球、棍的半径大小。从 **Display Option** 中可以改变整个文档显示的风格，包括背景色等。



在完成显示风格修改之后，可以将屏幕上所看到的分子输出为 Bmp 文件，这样就可以将图片输入到其它程序中，或者使用与交流。

从 File 菜单中选择 Export 命令，在文件类型部分选择 Bmp，此时相应的 Option 选项被激活，在这里我们可以定义 Bmp 文件的高度和宽度。设置完成后选择相应的文件夹，并单击 Save 按钮。

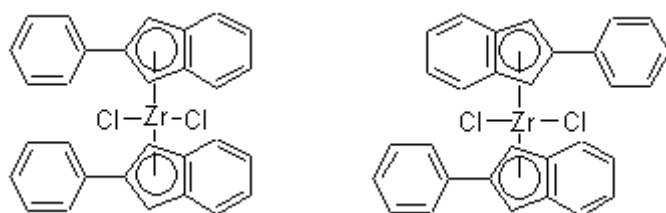
4. 绘制有机金属结构

Material Visualizer 包含可以用于周期或者非周期结构模建的工具。对于周期体系中对称性观念和应用已经为大家所熟知，非周期体系中对称性的应用就相对较少为人所知。但是，在观察有机金属结构时，对称性就扮演了一重要的角色。

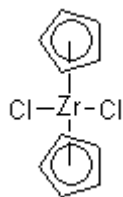
在本教程中，我们将使用 MS Modeling 中的对称性工具来构造有机金属化合物的两个对应异构体。之后，你也可以使用片断数据库或者自定义数据库来构造更复杂的金属有机化合物。

(1). 绘制初始结构

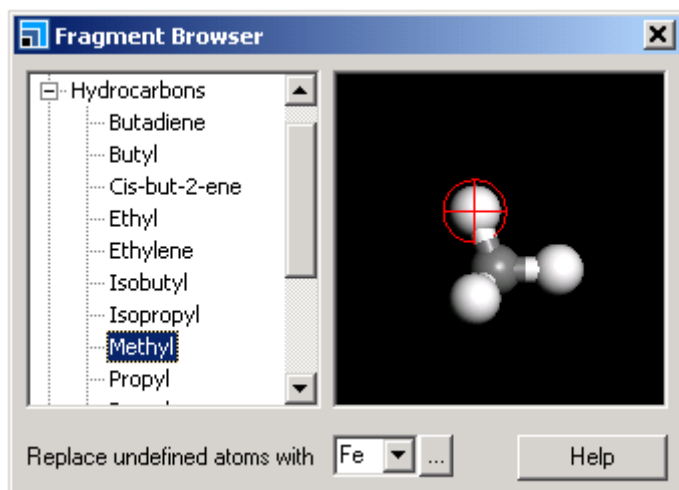
我们要绘制的结构是一对异构体，结构包括了 meso 和 rac 格式，显示如下：



首先我们要绘制其核心结构，将其定义为 C1 对称性，然后找到替代的 C2 对称性，最终加入环。

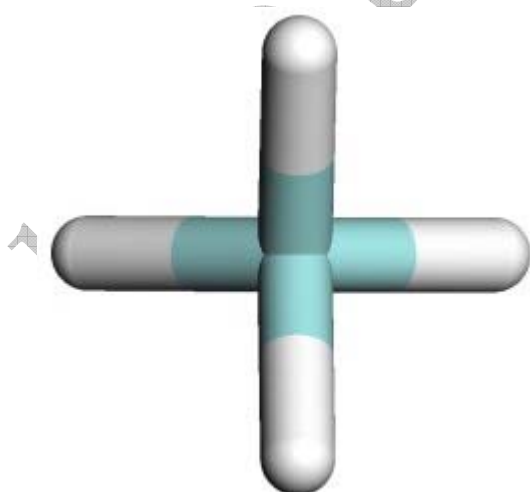


打开 Sketch Fragment 工具，片断库显示如下：



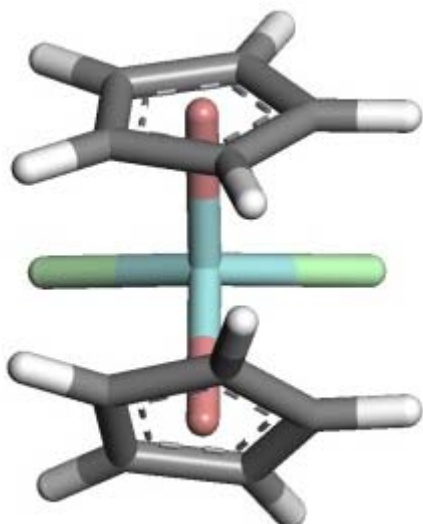
在左侧显示了 MS Modeling 中可用的片断，在右侧显示了其相应的三维结构。模型可以进行旋转操作。在分子上红色的点表示了片断的联结点，可以通过在期望原子上双击鼠标来改变联结点的位置。

选择 Metal Templates 点，并从中选取 4 coordinate Td。默认的金属中心是 Fe 原子，可以在绘制之后改变中心原子的类型，也可以在绘制前就直接改变原子的类型。方法是单击 Replace undefined atoms 按钮来选择相应的元素。



将四面体结构放置到工作区中，并将两个氢原子改变为氯原子。在 Sketch Fragment 工具中选择 Ligands 库中的 Cyclopentadienyl，并在两个氢原子上单击将氢原子变为环戊二烯基。

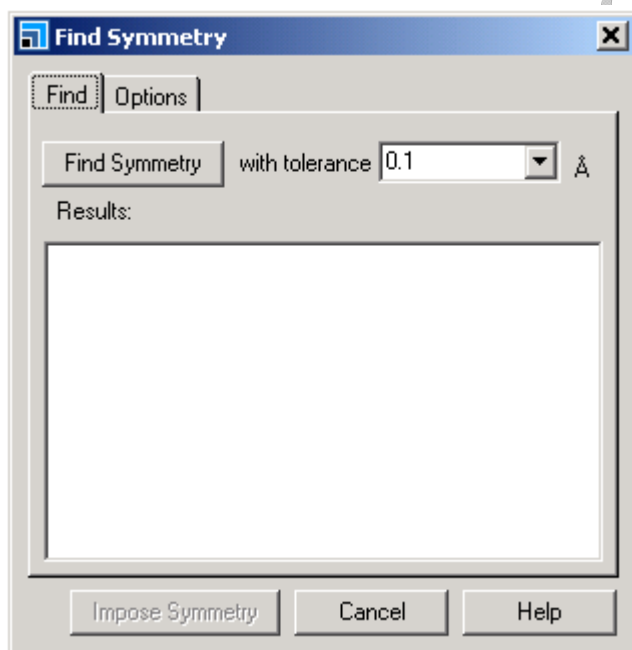
完成后按下 Clean 按钮对结构进行整理。



(2).使用 Find Symmetry 工具

下一步是决定体系的对称性。

按下工具栏上的 Find Symmetry 按钮。

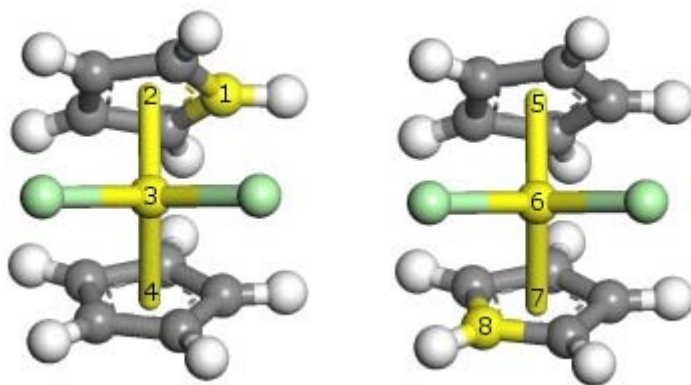


在 Option 栏中，确定 Reorient structure after update 不被选中。在 Find 栏，按下 Find Symmetry 按钮。结果窗口显示当前对称性为 C1。

如果显示的是 Cs，那么你需要缩减 tolerance 以增大找到正确的 C1 对称性的机会。按下 tolerance 的下拉箭头，将 0.1 改变为 0.01，可以继续缩小以得到正确的 C1 对称性。

现在对 C1 对称性分子进行拷贝，并将其转换为 C2 对称性。

对于 meso 结构分子来说，1234 之间的扭转角近似为 90°。要将其对称性设置为 C2，必须将 rac 中的值设定为相同值。

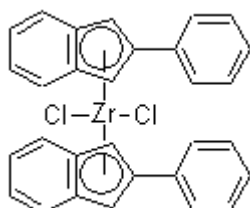


方法是在 Properties Explorer 中，将扭转角的角度设定为相同值。在这里由于我们知道了扭转角的确切数值，因此只需要在 Measure/Change 按钮中选择 Torsion 工具来显示扭转角即可。完成后使用 Find Symmetry 工具来查找 C2 对称性。

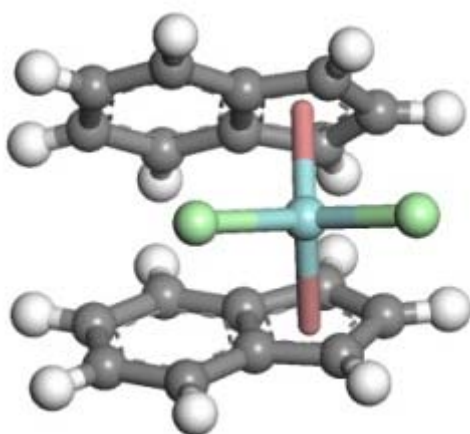
注意，在这里如果 tolerance 值选得过小，会对对称性的要求比较严格，产生 C1 对称性；如果选得过大，那么要求过低，可能会产生 C2v 对称性。

(3).加入环并整理结构

现在已经完成了核心结构并定义了对称性。下面可以很容易在其中加入环完成最终结构（多余的氢原子不需要进行删除，在进行自动加氢过程的时候，程序会自动删除多余的氢原子）。



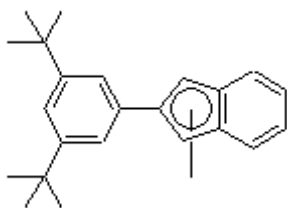
详细操作过程略。完成后的结构应如下图所示：



(4).产生用户自定义片断

MS Modeling 允许定义自己的片断并将其加入到数据库中。在本部分，你将会建造与前面相似的配体结构并将其保存到数据库中，以便与生成更复杂的金属有机物。需要构造的配

体如下:

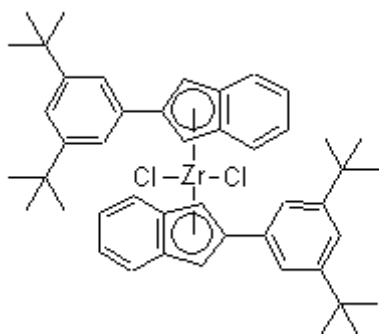


我们从 Sketch Fragment 工具的环戊二烯基开始。并为其加入两个苯环。完成后可以从片断库中选择丁基加入到分子中，而不用再使用 Sketch Atom 工具。

下面我们将此结构定义为片断。从 Sketch Fragment 中选择 Define Fragment。在弹出的对话框中需要你定义联结原子，使用选择工具选择与哑原子相连的氢原子，并单击对话框上的 Define 将该氢原子定义为联结点。选择相应的片断库，并为该片断命名。完成后单击 Add 即可将此片断加入到片断库中。

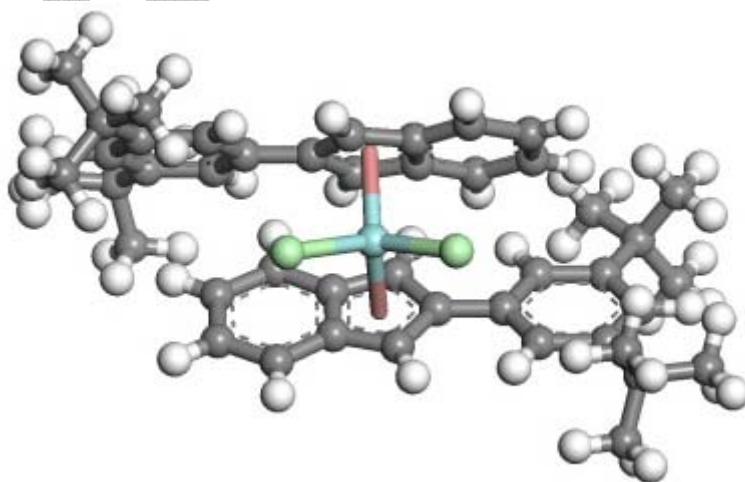
(5).使用此片断进行绘制

完成后即可使用此片断进行绘制。现在我们绘制以下结构的分子:



按照以下步骤即可完成绘制:

- 首先在 Sketch Fragment 中选择 4 coordinate Td，并将中心原子选为 Zr。
- 将两个氢原子改变为氯原子。
- 在片断库中选择新定义的片断，并在四面体的其余两个氢原子上单击就可得到所需要的结构。



5.将分子对接到表面

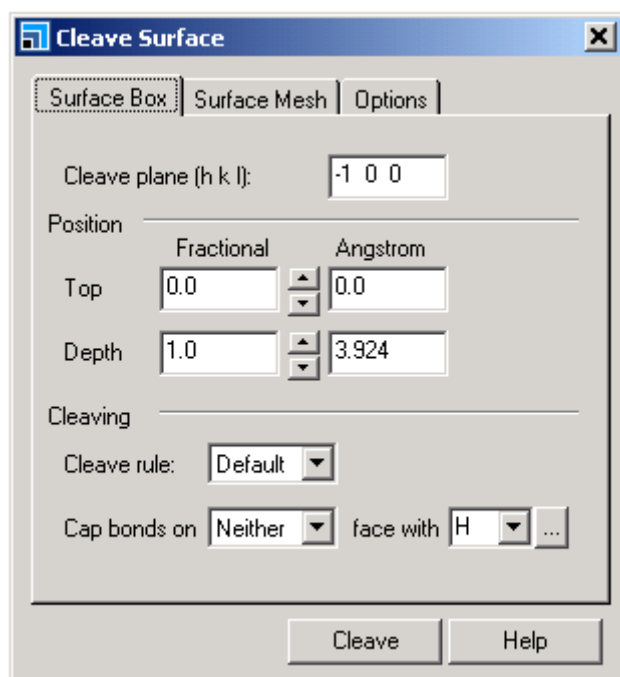
表面化学，特别是化学吸收和异相催化，在许多工业过程中扮演了一个重要的角色。这些过程的一些有价值化学和物理观点都可以使用分子模拟和计算方法得到。这些认识在化学设计过程中非常有用。

本教程示范了 MS Modeling 如何帮助表面化学中的计算研究。包括了如何构造一个原子表面模型并且如何将小的化学组分对接到表面上。

(1).剪切表面

第一步是导入一个想要剪切的晶体表面。在本教程中，你将处理一个纯铂表面。

需要导入的纯铂晶体的位置为 Examples\Documents\3D Model\Pt.xsd。导入后打开 Build 菜单 Surface 下的 Cleave Surface 命令。



晶体上的蓝色虚线显示你要剪切的平面。同样的信息也可以在 Surface Box 栏最上方的 Cleave Plane 中看到。默认的平面是-1 0 0，现在我们要剪切的平面是 1 1 1 表面。在 Cleave Plane 中输入 1 1 1 并且按下 Tab 键进行确认。蓝色盒子移动到 1 1 1 面上，我们可以在 Surface Box 中的 Position 中设定表面的顶端和深度。单击 Top 中向上的箭头一次，表面的顶端就会移动到下一层原子上。同样也可以设置表面的深度，在这里我们将其设定为 3 个分数坐标。设置完成后单击 Cleave 按钮。

新的 Pt(1 1 1).xsd 文件出现。其中包括了以 2D 形式显示的 Pt 原子表面。可以通过改变其深度将其变为 3D 图形。

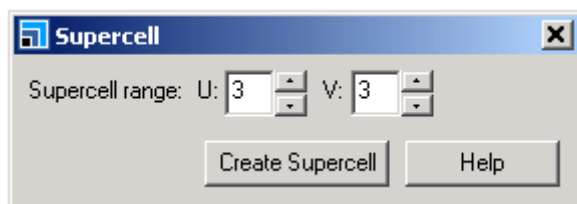
(2).构造超晶胞

现在你已经建造了 3D 晶体的 2D 单元。然而，对于许多应用领域，是多个单元的集合。你可以增加观测到的单元数量，或者保持其周期性单元结构，或者制作超过一个晶胞的超晶胞体系。要进行示范，首先需要增加能够观测到的晶胞的数量。

请在 Display Style 的 Lattice 栏中，改变 U、V 的大小，形成一个 3x3 的表面。但是，这个表面仍然抱有原始的周期性，也就是说，只是单纯的增大了可观测的晶体表面，而单个

单元的大小没有发生变化，要改变单元的大小，请使用 SuperCell 功能。

从 Build 菜单 Symmetry 选择 SuperCell 命令。



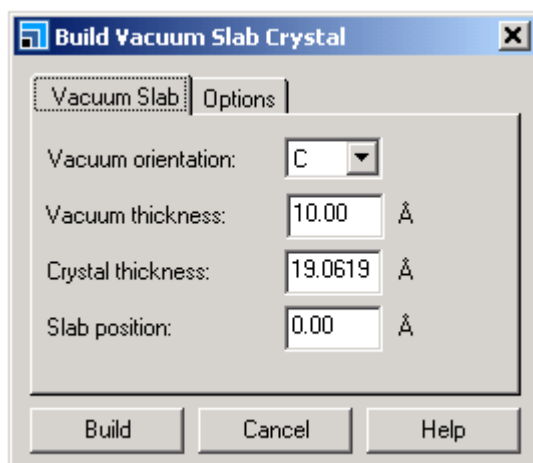
Supercell 对话框出现。在这里可以设定新的超晶胞包括了原有单元在 U、V 方向上的数量。对于本例来说，这里选择 3x3。完成后，一个由 9 个原始单元组成的大表面出现。这个模型对于无表面分子的计算来说更加合理，更像一个周期性体系。

该体系具有二维周期性，为了使用量子力学程序，例如 DMol3 或者 CASTEP，需要使用 Vacuum Slab 功能将其转换为 3D 结构。

(3).加入一个真空片层

真空片层是一个 3D 周期单元，底部是表面而其上保持真空状态。它允许你在真空中将分子放置到表面上。因此，这些分子看上去不是其上表面的周期性映像。

从 Build 的 Crystal 中选择 Build Vacuum Slab。弹出相应对话框。此对话框允许你指定真空片层的厚度、取向和位置。

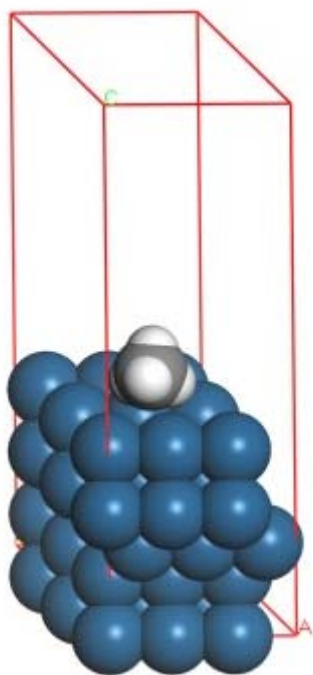


在这里，我们将真空的厚度从 10.00 增加到 20.00，然后单击 Build。Pt(1 1 1).xsd 文件被更新，出现了一个底部为表面的矩形框。由于该体系是 3D 周期结构，因此在顶部也会有一层原子，我们可以改变其显示风格去除这层原子，方法为在 Display Style 的 Lattice 中，将 Style 设置为 Original。

(4).将分子定位到表面上

现在我们要构造一个小分子并将其放置到表面上。首先我们要在一个新的 3D 文档中绘制一个甲烷分子，并将其拷贝粘贴到真空片层文档中。

先构造一个甲烷分子，并将其粘贴到真空片层文档中。使用 Shift+Alt 将分子移动到相应的位置。完成后，采用 CPK 模型来进行显示，能够更清楚地进行观测。在定位甲烷分子的时候，可能会需要对其进行旋转。完成后的状态应该与下图相似，甲烷中的一个氢原子插入到表面内，其它原子在表面上方。



6. 使用聚合物建模工具

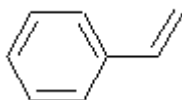
MS Modeling 中的聚合物建模工具使得建造聚合物变得更加容易。聚合物建模工具包括了扩展的一般单体单元数据库，也可以使用定制的重复单元。你可以构造同聚物、嵌段共聚物和无规共聚物，并控制不同的性质如立构规正度和单体的反应性。MS Modeling 也允许你构造分叉枝晶聚合物。

(1). 建造均聚物

你可以使用任何聚合物建模工具构造那些包括自定义重复单元或者是从扩展数据库得到的重复单元的聚合物。第一个例子将演示如何使用自定义的重复单元，后面的例子将使用预定义重复单元。

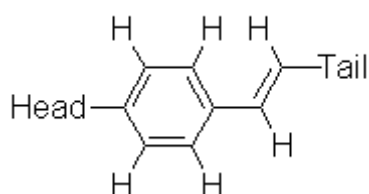
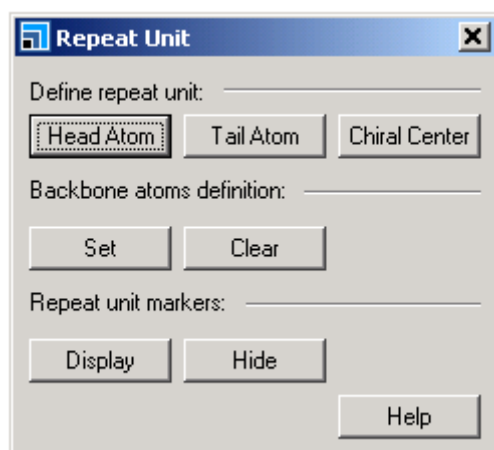
a. 建造一个重复单元：

首先我们建造一个苯乙烯分子，由它得到的聚合物叫做 PPV。首先我们绘制一个苯乙烯分子，绘制过程略。

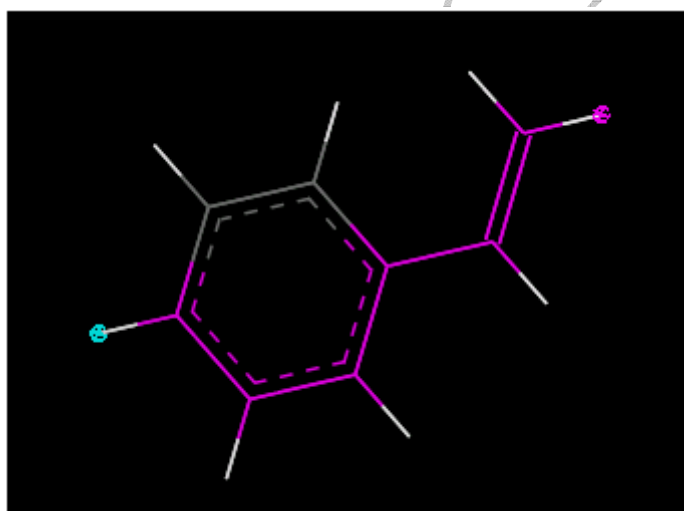


b. 设定头部原子和尾部原子

将鼠标设定为选择模式。并从 Build 的 Build Polymers 下选择 Repeat Unit，在弹出的对话框中设定头原子和尾原子。

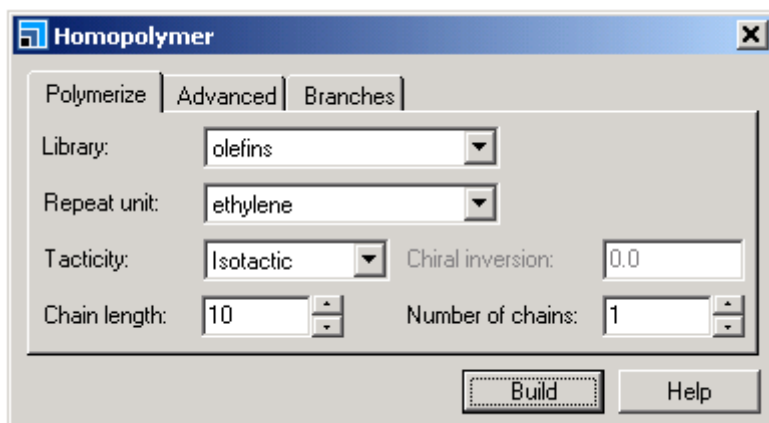


选定标记为头原子的氢原子，并在对话框中按下 **Head Atom** 按钮。该原子上出现蓝色环，表示为头原子。同样可以定义尾原子，尾原子用红色的环来显示。最后，在构造聚合物前，将单体进行命名，这样可以在有多个聚合物文档存在的时候很容易地找到，方法是在 Properties Explorer 中，将文件改为期望的名称。



c. 构造聚合物

现在可以构造并定义新的单体。要构造均聚物，需要使用 Homopolymers 对话框。从 Build 的 Build Polymers 下选择 Homopolymer。弹出均聚物对话框。



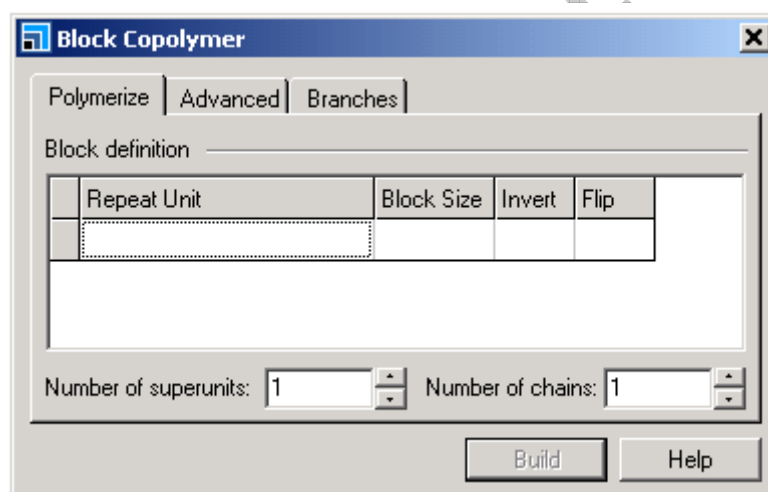
Polymerize 栏列出了可以使用的重复单元库。要使用刚绘制的分子，需要在 Library 中选择 Current Project。

然后从相应的 Repeat Unit 下拉菜单中选择所要的重复单元，如有多个重复单元，则会一一列出。

在这里我们想要构造由 20 个单体构成的聚合物，请在 Chain Length 中输入 20。完成后按下 Build 按钮。

(2).建造嵌段共聚物

当时用预设的单体单元时，MS Modeling 会将其看作一个新的化合物，并自动为你打开一个新的文档。因此，第一步就是要打开 Block Copolymer 对话框。

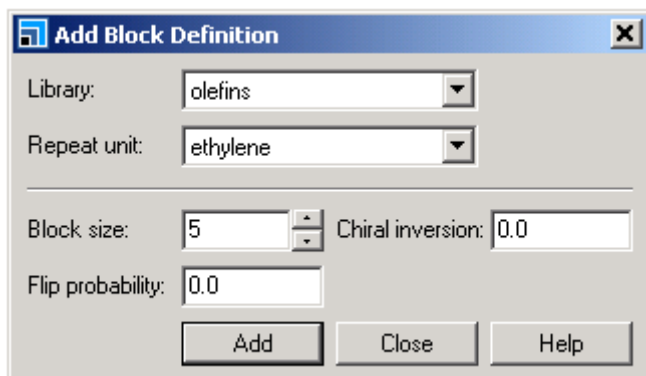


从 Build 的 Build Polymers 下，选择 Block Copolymer。弹出的对话框包含三个部分：Polymerize 包含初始的嵌段定义部分；Advanced 栏包含起点和终点信息；而 Branches 栏则包括聚合物连接分支信息的选择项。

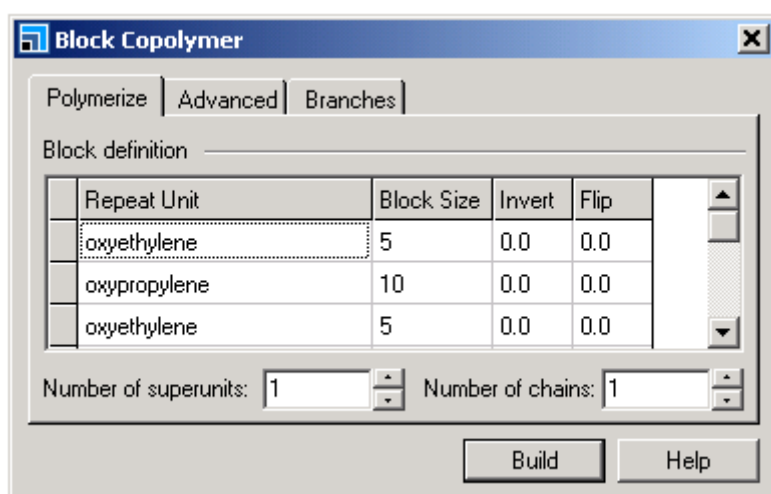
a.指定重复单元

首先加入重复单元和嵌段尺寸。在这里，我们要构造一个包含有 5 个聚乙烯氧化物、10 个聚丙烯氧化物和 5 个聚乙烯氧化物的聚合物。

在 Repeat Unit 的空白部分双击鼠标，在弹出的对话框中输入相应的信息。Flip probability 是聚合物中头-头或尾-尾相互作用的可能性，如果只想有头-尾相互作用，就保留该值为零。

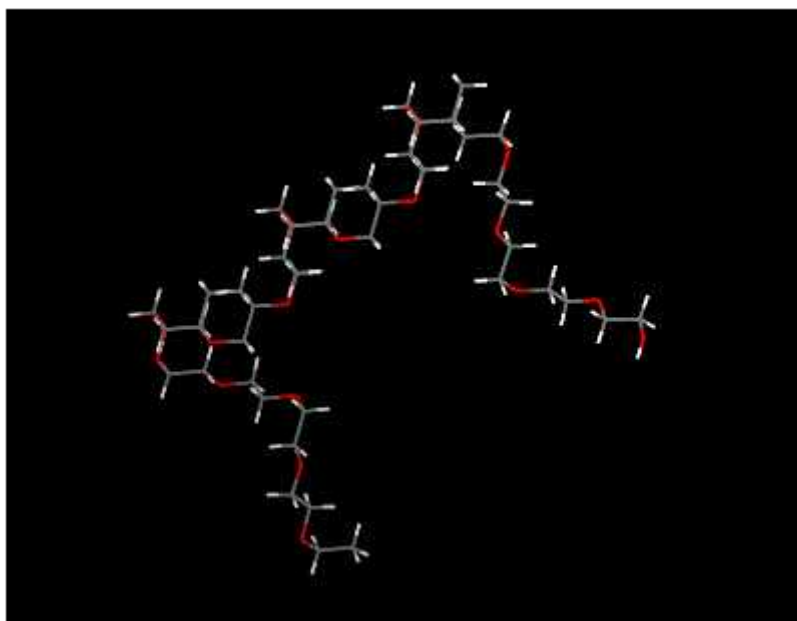


重复以上操作，直到所有的单体都加入到对话框中。



b. 建造并且操纵聚合物

最后一步是建造嵌段聚合物。按下 Build 按钮会出现新的聚合物。如下所示：



这只是嵌段聚合物的一个单元，如果需要构造多个单元，那么需要使用 Number of

superunit 选项。在 Number of superunit 中输入 2，会出现两个连接在一起的嵌段聚合物。

如果只是想产生两个独立的聚合物链，那么需要在 Number of chains 中输入相应的值。再通过以下方式进行分离：

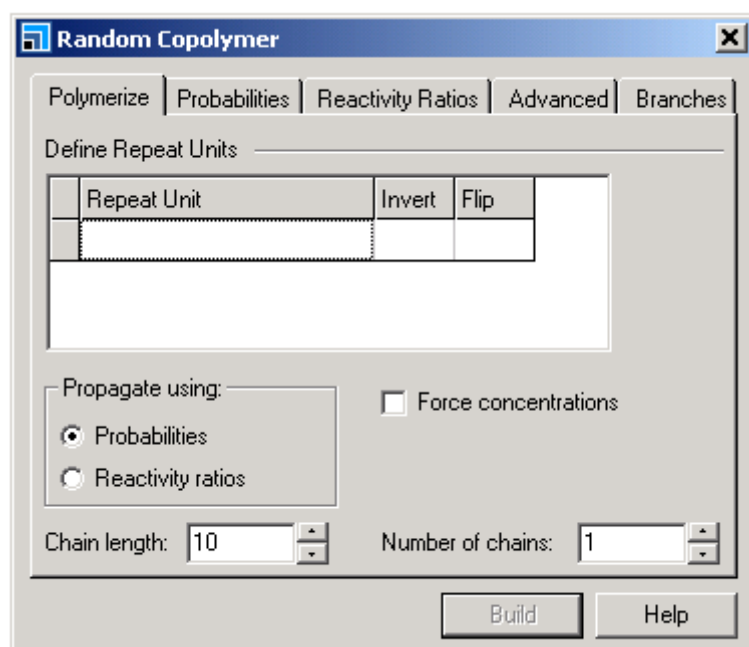
首先选中链上的一个原子，单击右键选择 Select Repeat Unit，单个重复单元会变为黄色，双击该重复单元会选中整个链。按下 Shift 和 Alt，并按下鼠标右键可以将其分离开来。

(3).建造无规共聚物

在 Random Copolymer 对话框中允许构造任意数量片断、连接可控制以及组分独立的共聚物。在本例中，将构造丁二烯和丙烯腈所组成的无序混合物。其中丙烯腈在商业化聚合物中含量可以从 18%到 48%。当腈含量增加的时候，温度会相应的下降，但是对石油的抗力取决于化合物的增加。该化合物在密封剂工业中有很多应用领域。

我们将构造两个共聚物，一个具有默认的值，两种单体的比例为 50:50；第二种化合物中丙烯腈和丁二烯的比例为 20:80。

可以从 Build 下 Build Polymers 中选择 Random Copolymer。无规共聚物对话框与嵌段共聚物对话框相类似。



第一步要告诉建模工具想要的单元类型和聚合物的尺寸。分别加入丙烯腈和丁二烯，并将环的长度设定为 10 到 20。

现在有两种方法增长聚合物链：Probabilities 或者 Reactivity Ratios。

Probabilities: 给出每一个单体在下一步反应中连接到环上的可能性并可以用于模拟浓度。

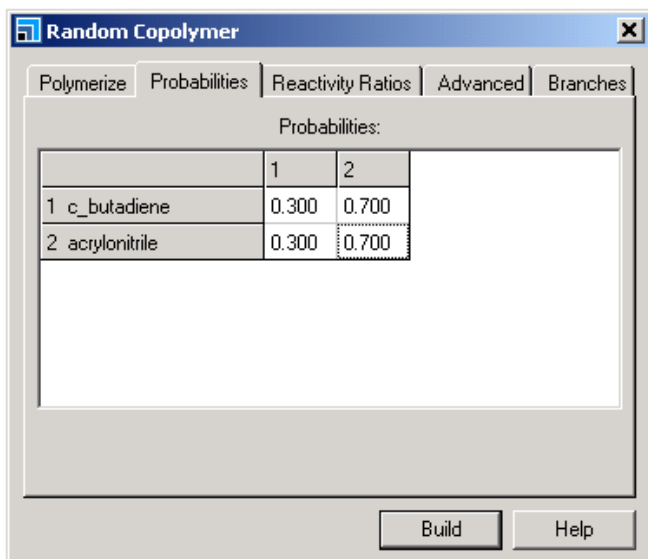
Reactivity Ratios: 用与实验合成相类似的方法测定共聚物成分。要求输入反应物浓度和多种连接选择的速率常数。

a.使用 Probabilities 设定组分

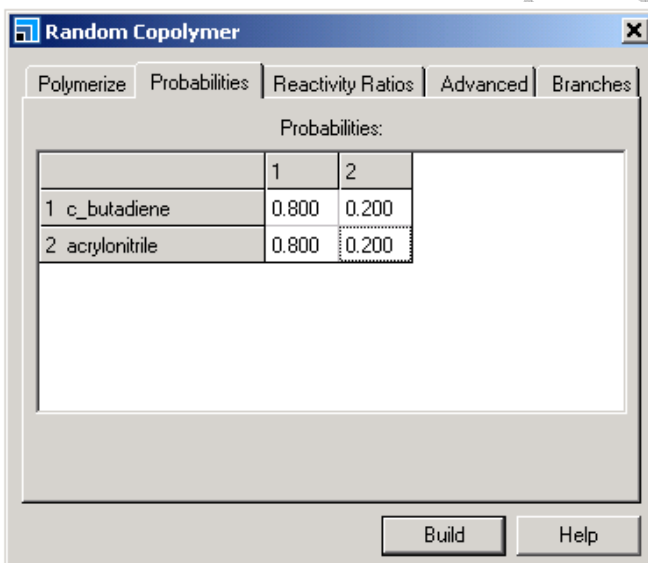
在 Probabilities 栏设定可能性。对话框中会出现可能性矩阵。该矩阵是按行来进行读入的。在本例子中，第一行表示，当聚合物末端是 cis-butadiene 的时候，cis-butadiene 有 30% 的可能连接到聚合物上，而当聚合物末端是 cis-butadiene 的时候 acrylonitrile 有 70% 的可能

连接到聚合物上。第二行也显示了 acrylonitrile 加入到聚合物中的相似信息。默认值是 0.5，对于我们要求的组分比例为 50:50 来说刚好合适。

由于不需要设定起点和重点，所以可以忽略掉 Advanced 栏，直接进行 Build 操作。



对于丙烯腈和丁二烯的比例为 20:80 的情况，那么我们肯定丁二烯的含量比较多，就是说丁二烯连接到分子上的比例更大。在设定的时候，可以将其设定为 20:80(第一个输入的是丙烯腈)。输入完毕后按下 Build 按钮就可以得到合适的聚合物。



b. 强制使用浓度

对于无穷长度的聚合物来说，使用 Probability 会更加真实，但是对于有限长度聚合物来说常常会有有效的偏差。要保证 20:80 的比例，也可以在 Polymerize 栏中使用 Force Concentrations 选项。

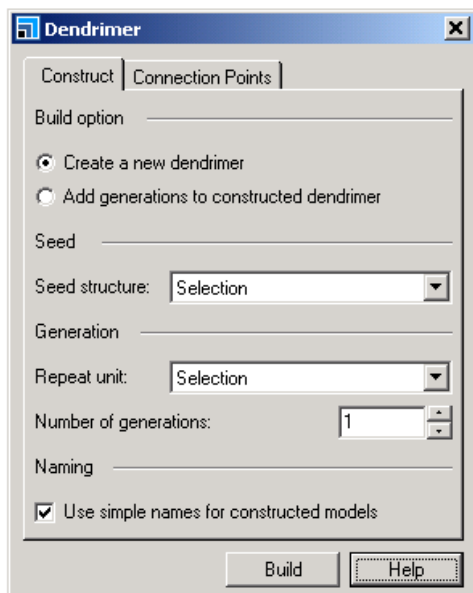
选中 Force Concentrations 选项，并按下 Build 按钮。

如果你重复构造了几次聚合物，就会发现每次重复单元的比例是一个常数，因为浓度被限制了。当你想得到一个具有精确单体重复单元比例的聚合物时，该选项非常有用。

(4). 建造分叉枝晶聚合物

分叉枝晶聚合物是从一个中心核上生长出多个分支化合物。你可以使用 MS Modeling 指定分叉点并改变分支的级别。

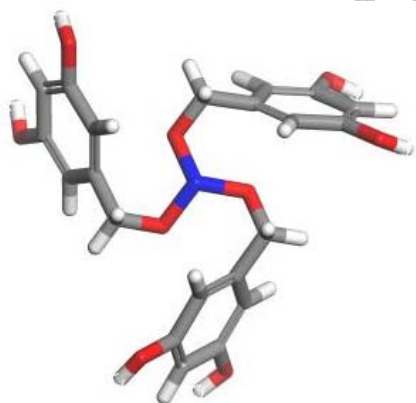
在本教程中，你将使用 Dendrimer 对话框来建造一个一层层的分叉枝晶聚合物。当然，也可以使用 Dendrimer 对话框一步就构造出许多层来，但是样板方法会帮助你观察建造过程。



a. 建造分叉枝晶聚合物

一开始需要指定种子和重复单元。

从 Build 下 Polymers 选择 Dendrimer。弹出相关对话框，在这里需要在 Seed 中选择种子，作为聚合物生长的核心；此外，需要在 Repeat Unit 部分指定重复单元，在 Number of generations 部分可以指定层的数目，在这里我们选择 1。按下 Build 按钮可以得到相应的聚合物，如下图所示：



绘制结束后我们需要对结构进行整理。如果需要添加更多层，由于程序自动从 Create a new dendrimer 变为 Add generations to constructed dendrimer，我们可以直接建造更多层体系。

b. 为分叉枝晶聚合物上色

可以使用 Edit 菜单下的 Atom Selection 命令，来选择不同层次的原子，并在 Display Style 中设定原子的颜色。

用第一性原理预测 AIAs 的晶格参数

背景：最近在密度泛函理论方法(DFT)应用于大周期系统的研究方面的进展在解决材料设计和加工上变得越来越重要。该理论允许对实验数据进行解释，测定材料的潜在性质等等。这些工具可以被用来指导新材料的设计，允许研究者了解潜在的化学和物理过程。

本指南描绘了 CASTEP 是如何使用量子力学方法来测定材料的晶体结构，使用者将学会如何构建晶体结构，设定一个 CASTEP 几何优化任务，然后分析计算结果。

本指南运行的几何优化任务需要耗费巨大的计算时间。

1. 构建 AIAs 晶体结构

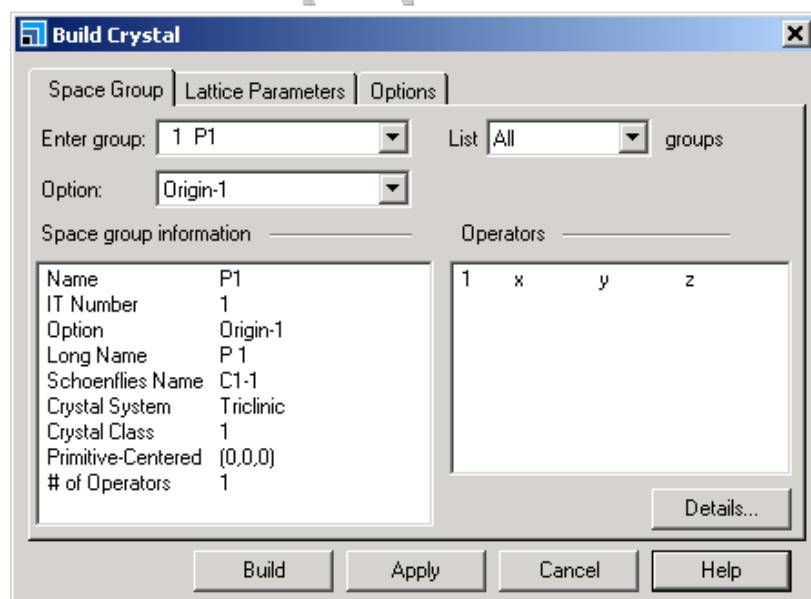
构建晶体结构，需要了解空间群、晶格参数和晶体的内坐标等知识。对 AIAs 来说，空间群是 F-43m，空间群代号为 216。基态有两个原子，Al 和 As 的分数坐标分别为(0, 0, 0)和(0.25, 0.25, 0.25)，晶格参数为 5.6622 Å。

第一步是建立晶格。

在 Project Explorer 内，右击根目录选择 New | 3D Atomistic Document。右击该文件，将该文件重新命名为 AIAs.xsd。

从菜单栏里选择 Build | Crystals | Build Crystal。

Build Crystal 对话框显示出来。



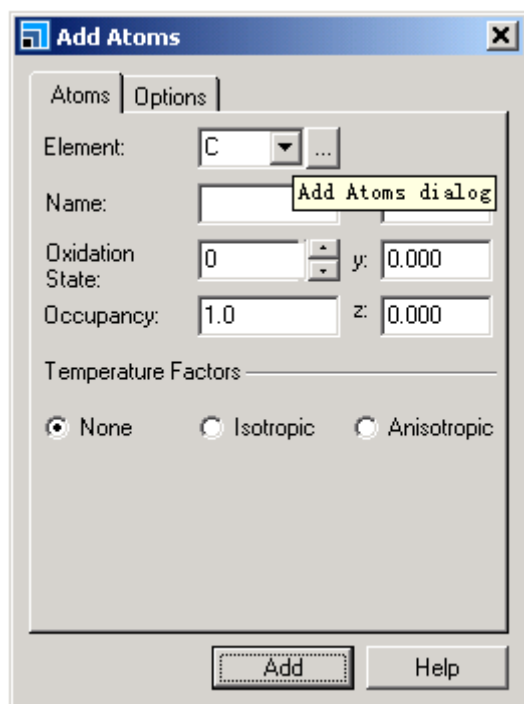
点击 Enter group 输入 216，按下 TAB 按钮。

空间群信息更新为 F-43m 空间群。

选择 Lattice Parameters 标签栏，把值从 10.00 变为 5.662。点击 Build 按钮。

一个空白的 3D 格子显示在 3D Atomistic 文件里。现在可以添加原子。

选择菜单栏里的 Build | Add Atoms。



使用这个对话框，可以在确定的位置添加原子。

在 Add Atoms 对话框上，选择 Options 标签栏。确认坐标系统设置为 Fractional。选择 Atoms 标签栏。在 Element 文本框里，输入 Al，然后按下 Add 按钮。

铝原子被添加到结构中。

在 Element 文本框中，输入 As。在 a、b 和 c 文本框分别输入 0.25。按下 Add 按钮。关闭此对话框。

原子被添加到结构中，对称算符被用来建立晶体结构中的剩下的原子。原子也会显示在相邻元胞中，这描绘了 AlAs 结构的化学键的拓扑图像。

从菜单中选择 Build | Crystals | Rebuild Crystal...。按下 ReBuild 按钮。

外部原子被移走，并且晶体结构显示出来。可以把显示模式改为球棍模式。

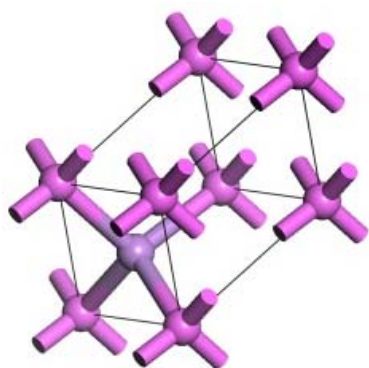
右击结构文件，选择 Display Style。在 Atom 标签栏上，选择 Ball and stick 选项。关闭此对话框。

3D Viewer 内的晶体结构是传统元胞，显示了晶格的立方对称性。CASTEP 使用晶格的完全对称性，如果存在的话。这样，每个元胞包含两个原子的原始晶格可被用来计算，这与包含了 8 个原子的传统晶格不同。电荷密度、键长和每个原子的总能量将是一样的，而不管这个元胞是如何被定义的。这样，在元胞中使用了较少的原子，计算时间将被缩短。

Note: 在计算磁系统时需要注意对自旋极化的计算，这时候电荷密度自旋波的周期是原始元胞的数倍。

选择菜单栏里的 Build | Symmetry | Primitive Cell。

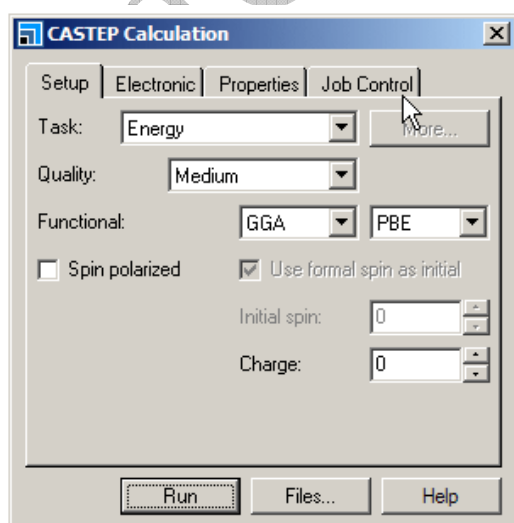
模型文件显示为原始胞。



2. 设置 CASTEP 计算任务

选择工具条中的 CASTEP 工具，然后选择 Calculation。

CASTEP 的 Calculation 对话框显示为：



现在需要对结构进行几何优化。

把 Task 改为 Geometry Optimization，计算精度设置为 Fine。

优化的默认设置是只对原子的坐标进行优化。然而，本例中，在对原子坐标进行优化的同时也要对晶格进行优化。

按下与 Task 相关的 More...按钮，勾选上 Optimize Cell 关闭此对话框。

当改变计算精度的时候，其他的参数也会自动作相应的变化。

选择 Properties 标签栏。

在 Properties 栏里，可以指定需要计算的性质。

勾选上 Band structure 和 Density of states。

在实时更新的时候，也可以指定工作控制选项。

选择 Job Control 标签栏，按下 More..按钮。在 CASTEP Job Control Options 对话框里，改变 Update interval 为 30.0 s，关闭此对话框。

按下 Run 按钮，关闭对话框。

几秒钟后，一个新文件夹出现在 Project Explorer 内，该文件夹包含了所有的计算结果。

Job Explorer 显示了所有正在运行的工作的状态。它显示了很多有用的信息，包括服务器和工作代码。如果需要，也可以通过此来中止运行工作。

在工作运行过程中，四个文件打开了。这些文件包含了晶体结构、在优化过程中的模型的更新，包含了工作设置参数和运行信息的状态文件，以及一个关于总能量和能量、应力、压力和位移为循环次数函数的图表。

当工作结束时，文件会被传回到客户端，这个视乎文件的大小而所需时间有所不同。

3.分析计算结果

当结果文件被传输回来，会得到包含下列的数个文件：

- AlAs.xsd – 最后的优化结构
- AlAs Trajectory.xtd - 一个轨迹文件，包含了每一步的结构
- AlAs.castep – 包含了优化信息的输出文本文件
- AlAs.param – 模拟所用输入参数

计算任何一性质，都回产生.param 和.castep 文件。

在 AIAs 结构中，因对称性应力为 0，但是压力的大小取决于晶格参数。这样，CASTEP 就会努力去最小化系统的总能量和压力。因此，为保证计算能够合适地完成，选上压力收敛是非常重要的。

在 Project Explorer 内，点击 AIAs.castep 为当前工作文件。选择菜单栏里的 Edit | Find... ，输入 “completed successfully”，按下 Find Next 按钮。

看到一个含有两行的表格，最后一列的每一行都显示为 Yes，这表明计算成功地结束。

4. 与实验数据对比

从开始时创建晶胞，就知道晶格长度为 5.6622 Å。因此，可以把最小化后的晶格长度与初始的实验数据相比较。实验晶格长度是基于传统胞，而不是原始胞，因此需要加以转换。

双击 AIAs.xsd 使其为当前工作文件。从菜单栏里选择 Build | Symmetry | Conventional Cell。

传统胞显示出来。有数种方法看到晶格长度，最简单的一种就是打开 Lattice Parameters 对话框。

右击模型文件，选择 Lattice Parameters。

格矢大约为 5.634 Å，误差大约是-0.5%。这在 1-2% 典型误差范围内，这个误差值是赝势平面波方法与实验结果比较的期望误差。

继续之前，需要保存工作，并关闭所有窗口。

选择菜单栏上的 File | Save Project，然后是 Window | Close All。

5. 可视化电荷密度

可以用 CASTEP 分析工具得到电荷密度。

从菜单栏里选择 CASTEP，然后选择 Analysis。选择 Electron density 选项。

有消息说没有什么结果文件，所有需要指定结果文件。

在 Project Explorer 内，双击 AIAs.castep。

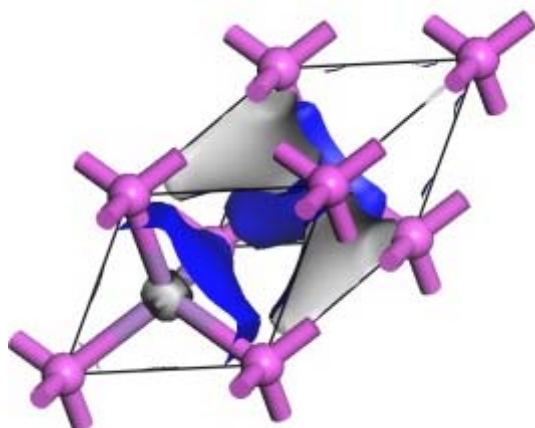
这将把结果文件和分析对话框关联起来；但是还需要指定一个 3D 文件来显示等密度面。

在 Project Explorer 内，双击优化后的 AIAs.xsd 文件。选择菜单栏里的 Build | Symmetry | Primitive Cell。

CASTEP Analysis 对话框上的 Import 按钮现在是激活状态。

按下 Import 按钮。

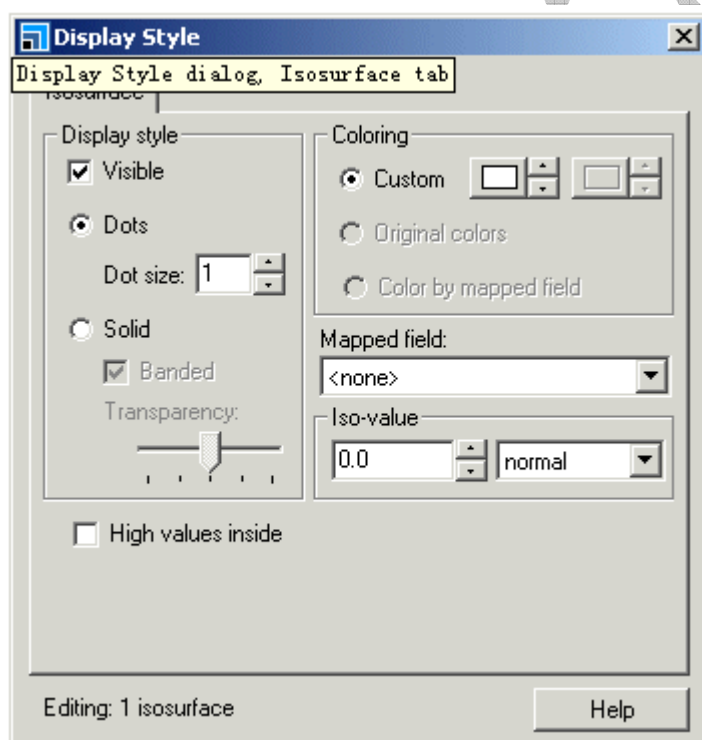
等密度面叠加在结构上:



可以通过 Display Style 对话框来改变等密度面的设置。

右击该 3D 文件，选择 Display Style，选择 Isosurface 标签栏。

Isosurface 标签来如下显示出来:



这里可以改变不同的设置。

在 Iso-value 文本框里，输入 0.1，然后按 TAB 键。

注意等密度面是如何改变的。

把 Transparency 滑条向右移动。

向右移动 Transparency 滑条的时候，等密度面变得越来越透明。

在文件上移动鼠标，滚动模型。

当模型滚动的实时，等密度面变成点状显示以提高滚动速度。

通过 Display Style 对话框可以移走等密度面。

取消选择 Visible 选项，关闭 Display Style 对话框。

可以在任何时候通过勾选上 Isosurface 来显示等密度面。

6. 态密度和能带结构

分析工具可以用来显示态密度(DOS)和能带结构信息。

能带结构图表显示了在布里渊区沿着高对称性方向电子能量对 k 矢的依赖性。这些图标提供了一个对材料的电子结构进行定性分析的非常有用的工具。举例来说，很容易就可以确定 d 和 f 态的窄带，这与类似于自由电子能带的 s 和 p 电子正好相反。

DOS 和 PDOS 图表给出了材料的电子结构的一个快速定性图像，有时候它们可以直接和实验光谱结果相关联。

CASTEP 的主要输出结果文件 `AIAs.castep` 包含了有限的能带结构和 DOS 信息，更多的详细信息包含在 `AIAs_BandStr.castep` 文件内。

打开 Analysis 对话框，选上 Band structure。

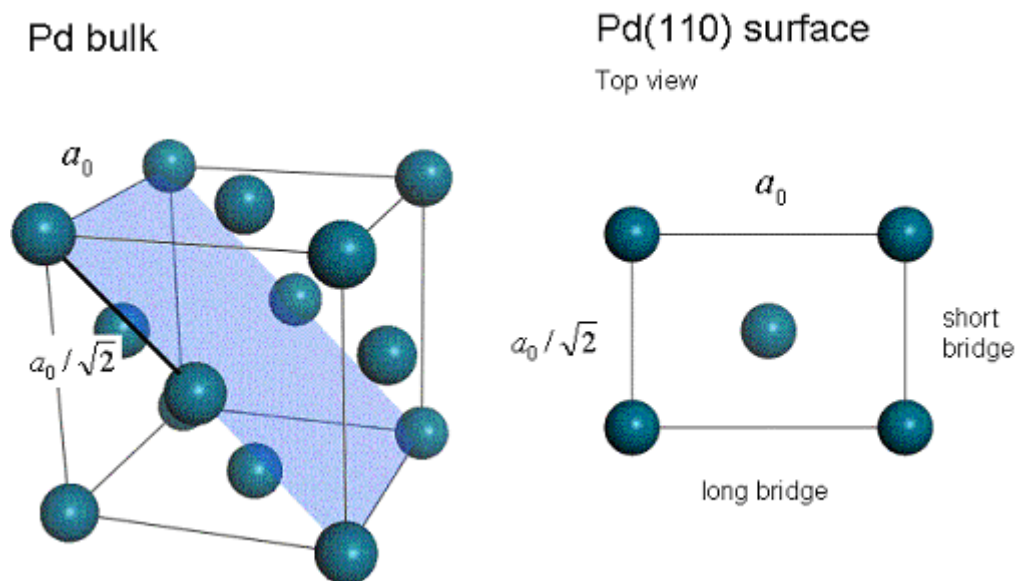
从这个对话框可以看出，可以把能带结构和态密度信息显示在同一个图表中。当然，可以分别显示能带结构和态密度。

还可以借助 CASTEP 来计算很多其他性质，比如反射率和介电函数等等。

CO 分子在 Pd(110)表面的吸附

背景：本指南中将考察 CO 分子在 Pd(110)的吸附。Pd 表面在多种多样的催化反应中扮演了非常重要的角色。了解分子是如何与这样的表面作用的是了解催化反应的第一步。在本文中，密度泛函理论(DFT)模拟可以对此有帮助，它可以回答下列问题：分子最倾向于吸附何处？多少分子会吸附在表面上？吸附能是多大？吸附后的结构是什么样的？吸附机理又是如何？

本利将集中于一个吸附位置，短桥位，这是众所周知的能量优先位置。并且，覆盖率是固定的(1ML)。在 1ML 的覆盖率下，CO 分子会相互排斥，这会防止 CO 分子垂直于表面。通过考虑(1x1)和(2x1)表面元胞，可以对能量分布进行计算，进而得到化学吸附能。



Pd 三维图和顶视的 Pd(110)表面。(110)切面用蓝色加亮。 a_0 是体晶格常数，也就是晶格参数。

1. 构建计算模型

本指南包含了五个不同的计算。为了便于管理，需要一开始就在根目录下建立五个子文件夹。

右击根目录选择 New | Folder。重复这个操作四次。右击新文件夹，将其命名为 Pd bulk。对其他文件夹重复这个操作，并将它们分别命名为 Pd(110), CO molecule, (1x1) CO on Pd(110) 和 (2x1) CO on Pd(110)。

2. 优化 bulk Pd

Pd 的晶体结构包含在 MS 的晶体库中。

在 Project Explorer 内，右击 Pd bulk 文件夹，选择 Import...，浏览 Structures/metals/pure-metals，找到并引入 Pd.msi。

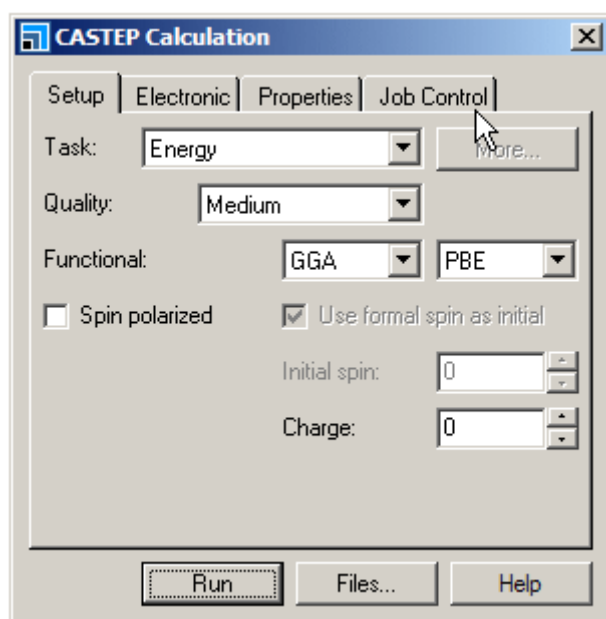
Pd 的三维结构就显示出来。可以把它的显示模式改为球棍模式。

右击 Pd 3D Model 文件，选择 Display Style，在 Atom 标签栏里，选择 select Ball and stick，关闭次对话框。

现在需要运用 CASTEP 对 Pd 结构及进行几何优化。

从工具条中选择 CASTEP 工具，然后选择 Calculation。

CASTEP 的对话框如下所示：



几何优化的默认值并不包含对晶胞的优化。

把 Task 中的 Energy 改为 Geometry Optimization，按下 More...按钮，在 CASTEP Geometry Optimization 对话框里，勾选上 Optimize Cell。按下 Run 按钮。一条关于转换到元胞的消息框弹了出来，点击 Yes。

工作被提交并开始运行。现在可以进行下一步的计算任务，构建 CO 分子。在该计算任务结束的时候返回查看晶格参数。

当工作结束的时候，必须把原始晶胞计算结果转换回传统晶胞的表达形式，以便在 Step4 的时候构建 Pd(110)表面。

在 Project Explorer 内，打开位于 Pd CASTEP GeomOpt 文件夹内的 Pd.xsd 文件。选择菜单栏里的 Build | Symmetry | Conventional Cell。

现在保存工作文件。

选择 File | Save Project，然后是 then Window | Close All。

在 Project Explorer 内，打开位于 Pd CASTEP GeomOpt 文件夹内的 Pd.xsd 文件。

这就是 Pd 的优化后的结构。

右击 3D 文件，选择 Lattice Parameters。

参数的值大约是 3.92 Å，而实验值是 3.89 Å。

3. 构建并优化 CO

CASTEP 的计算对象只能使周期性结构，因此，为了优化 CO 分子，需要把它放在晶格中。

在 Project Explorer 内，右击 CO 分子文件夹选择 New | 3D Atomistic Document。右击 3D Atomistic.xsd，将此文件命名为 CO.xsd，回车。

一个空的 3D 模型文件显示出来。使用 Build Crystal 工具创建一个空的晶胞，然后把 CO 分子放进去。

从菜单栏里选择 Build | Crystals | Build Crystal。选择 Lattice Parameters 标签，把每一晶胞的长度值 a、b 和 c 都改为 8.00，按下 Build 按钮。

一个空的晶胞显示在 3D 文件中。

选择菜单栏里的 Build | Add Atoms。

CO 分子的 C-O 键长实验测量值为 1.1283 Å，使用笛卡儿坐标，可以很精确地按照这个长度值添加原子。

在 Add Atoms 对话框里，选择 Options 标签。确认坐标系统被设为 Cartesian。选择 Atoms 标签，按下 Add 按钮。

一个碳原子被添加到晶胞的原点。

在 Add Atoms 对话框上，把 Element 改为 O。x 和 y 的值依旧为 0.000，把 z 值改为 1.1283。按下 Add 按钮。关闭此对话框。

现在需要优化 CO 分子。

从工具条中选择 CASTEP 工具，然后选择 Calculation。

在前一个计算任务中的设置保持不变，然而，这次不必优化晶胞。

在 Setup 标签上，按下 More...按钮，取消选择 Optimize Cell，关闭此对话框。选择 Electronic 标签，把 k-point 设置由 Medium 改为 Gamma。

选择 Properties 标签, 选上 Density of states。把 k-point 设为 Gamma, 勾选上 Calculate PDOS。按下 Run 按钮。

4. 构建 Pd(110)表面

本部分需要使用来自 Pd bulk 部分的优化后的 Pd 结构。

选择 File | Save Project, 然后是 Window | Close All。打开 Pd bulk/Pd CASTEP GeomOpt 文件夹里的 Pd.xsd。

创建一个表面是一个两步过程。首先是要切出一个表面, 其次就是创建一个包含了表面的真空层。

从菜单栏里选择 Build | Surfaces | Cleave Surface。把 Cleave plane (h k l) 从 -1 0 0 改为 1 1 0, 按下 TAB 键。把 Fractional Depth 提高至 1.5。按下 Cleave 按钮, 关闭此对话框。

一个新的 3D 模型文件打开了, 它包含了一个二维周期性表面。然而, CASTEP 需要的是一个 3D 周期性系统当作输入文件。这可以通过使用 Vacuum Slab 工具得到。

选择 Build | Crystals | Vacuum Slab。把 Vacuum thickness 的值从 10.00 改为 8.00, 按下 Build 按钮。

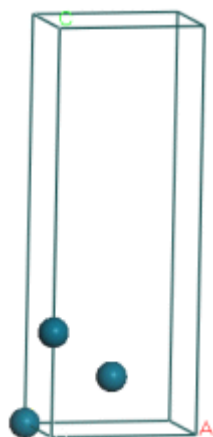
结构由 2D 变为 3D, 并且一个真空层被加到原子的上方。

右击 3D 模型, 选择 Lattice Parameters, 选择 Advanced 标签, 按下 Reorient to standard 按钮, 关闭此对话框。

改变晶格显示方式, 转动结构使得 z-轴与显示屏垂直。

右击 3D 文件, 选择 Display Style。选择 Lattice 标签。在 Display style 部分, 把 Style 由 Default 改为 Original。关闭对话框, 按下向上的箭头两次。

3D 模型文件就如下所示:



Z 坐标有最大值的 Pd 原子被称为 Pd 最上层。

在本指南的后面，需要知道 Pd 的层间距 d_0 。这个可以通过原子坐标计算得到。

选择 View | Explorers | Properties Explorer。选择分数坐标为 $x = 0.5$ 和 $y = 0.5$ 的 Pd 原子。注意该原子的 z 坐标值取决于 XYZ 的性质。

Z 值为 1.386 Å，这是层间距。这个 z 值是笛卡尔坐标系统的值，而不是分数坐标值。

Note: 对 fcc(110)体系来说， d_0 可以用此式计算得到：
$$d_0 = \frac{a_0}{\sqrt{8}}$$

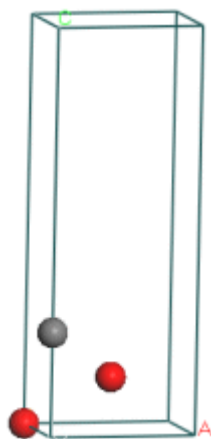
在弛豫表面之前，必须把 Pa 内部的原子固定住，因为现在只需要弛豫 Pa 的表面。

按下 SHIFT 键，选中除了最上层的 Pa 原子之外的所有 Pa 原子。选择菜单条中的 Modify | Constraints。勾选上 Fix fractional position，关闭此对话框。

Pd 体内的原子被固定住，可以通过改变显示颜色查看被限制了 Pd 原子。

在 3D 模型文件内，点击取消选择原子。右击文件，选择 Display Style。在 Atom 标签栏上的 Coloring 区域，把颜色选项改为 Constraint。

现在这个 3D 模型文件如下所示：



把颜色选项改回 Element，关闭此对话框。

这个结构需要用来做 Pd(110)表面的弛豫，它同时也是优化 CO 分子在 Pd(110)表面的启示模型。

选择工具条中的 File | Save As...。浏览到 Pd(110)文件架，按下 Save 按钮。对 (1x1) CO on Pd(110)文件夹重复此操作，但是需要把文件名改为(1x1) CO on Pd(110)。选择 File | Save Project，然后 then Window | Close All。

5. 弛豫 Pd(110)面

现在准备优化 Pd (110)面。

打开 Project Explorer 中 Pd(110)文件夹内的 Pd(110).xsd。选择 CASTEP 工具，然后选择其中的 Calculation。按下 More...按钮，确认取消选择 Optimize Cell。关闭此对话框。

为了保持即将进行的计算的一致性，需要在 Electronic 标签栏里做一些改动。

选择 Electronic 标签栏，按下 More...按钮。选择 CASTEP Electronic Options 对话框里的 Basis 标签，勾选上 Use custom energy cutoff，把它的值改为 300.0。

选择 k-points 标签栏，勾选上 Custom grid parameters。在网格参数栏里，把 a 的值设为 3，b 的值设为 4，c 的值设为 1。关闭此对话框。

还需要计算体系的态密度。

选择 CASTEP Calculation 对话框中的 Properties 标签，勾选上 Density of states。勾选上 Calculate PDOS，把 k-point 设置改为 Medium。

现在开始计算了。You are ready to run the calculation.

按下 Run 按钮，关闭此对话框。

这个计算任务需要花费较长时间，计算完可以对结果进行分析。此时，可以继续执行下面的工作。

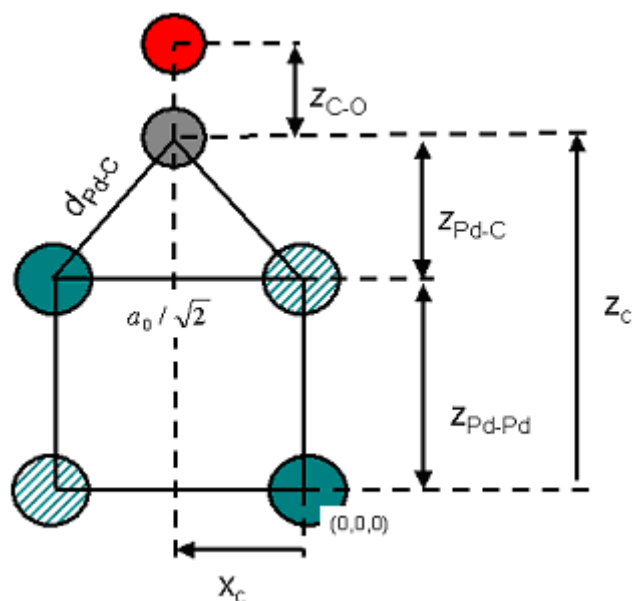
选择 Save Project，然后 Window | Close All。

6. 把 CO 分子添加到 1 x 1 Pd(110)表面并优化此结构

现在的工作对象是(1x1) Co on Pd(110)文件夹内的结构。

在 Project Explorer 内，打开(1x1) CO on Pd(110)文件夹内的(1x1) CO on Pd(110).xsd 文件。

现在把 CO 分子添加到短桥键位置的上方，现在需要根据实验事实来确定键的长度。



第一步是添加碳原子。Pd-C 键长(用 $d_{\text{Pd-C}}$ 表示)为 1.93 Å。当使用添加原子工具时, 可以用笛卡尔坐标, 也可以用分数坐标, 但是本例中, 需要使用分数坐标, x_c , y_c , 和 z_c 。 x_c 和 y_c 的值分别为 0.5 和 0。对 z_c 来说要复杂一些, 可以从 $z_{\text{Pd-C}}$ 和 $z_{\text{Pd-Pd}}$ 这两个距离计算得到。它的值大约是 4.12 Å, 需要使用 Lattice parameters 把这个距离转换成分数长度。

右击 3D 模型文件, 选择 Lattice Parameters。注意 c 的值。

为计算 z 的分数坐标值, 用晶格参数 c 除 z_c 就可以得到, 这个值大约是 0.382 Å。

选择菜单栏里的 Build | Add Atoms, 选择 Option 标签。确认坐标系统是 Fractional。选择 Atoms 标签, 把 Element 改为 C。把 a 的值改为 0.0, b 的值改为 0.5, c 的值改为 0.382。按下 Add 按钮。

如果像确认所建立的模型正确与否, 可以使用 Measure/Change 工具。

点击与 Measure/Change 工具相关联的选项箭头, 选择 Distance。点击 Pd-C 键。

下一步是添加 O 原子。

在 Add Atoms 对话框上, 把 Element 改为 O。

C-O 键的实验值是 1.15 Å。在分数坐标系统内, 这个值是 0.107, 把这个值与 C 的分数 z 坐标值相加, 就得到 O 的分数 z 坐标值 0.489。

把 c 的值改为 0.489, 按下 Add 按钮, 关闭此对话框。

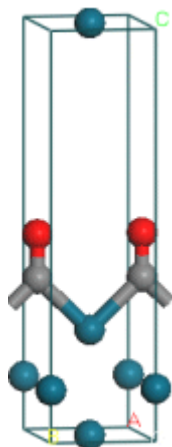
Pd 的起始对称性是 P1, 但是随着 CO 分子的引入发生了改变。可以通过运用 Find Symmetry 工具找到并加上对称性。

选择工具条上的 Find Symmetry 工具，按下 Find Symmetry 按钮，然后按下 Impose Symmetry 按钮。

现在的对称性是 PMM2。

右击 3D 模型文件，选择 Display Style。选择 Lattice 标签，把 Style 改为 Default。

现在结构如下所示：



在进行结构几何优化之前，需要保存工作文件。

选择 File | Save As...。浏览到(2x1) CO on Pd(110)文件，把文件保存为(2x1) CO on Pd(110).xsd。

现在开始优化结构。

选择 File | Save Project，然后 Window | Close All。在 Project Explorer 内，打开(1x1)CO on Pd(110)文件夹内的(1x1)CO on Pd(110).xsd。

选择 CASTEP 工具中的 Calculation。

之前部分计算的参数设置这里保留不变。

按下 Run 按钮。

计算过程中，可以继续构建最后的结构。

7. 建立和优化 2 x 1 Pd(110)面

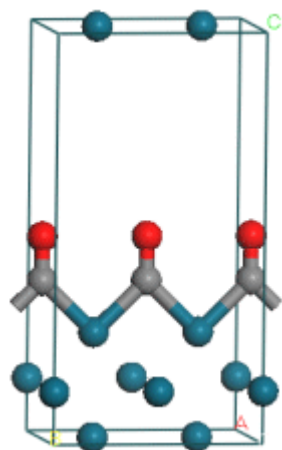
第一步是在(2x1) CO on Pd(110)文件夹内打开一个 3D Atomistic 文件。

在 Project Explorer 内，打开(2x1) CO on Pd(110)文件夹内的(2x1) CO on Pd(110).xsd 文件。

现在的是一个 1 x 1 的晶胞，所以需要 Supercell 工具把它改成 2 x 1 晶胞。

选择 Build | Symmetry | Supercell，把 b 的值提高到 2，按下 Create Supercell 按钮。关闭此对话框。

现在结构显示为：



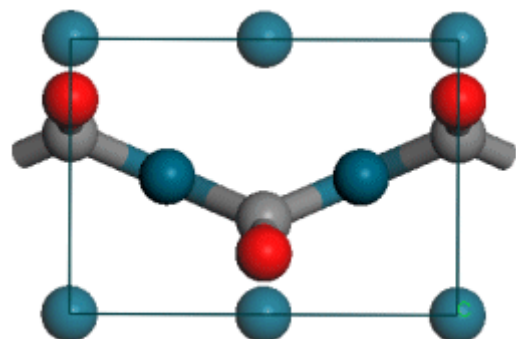
现在把 CO 分子相互翘起。为简单操作故，把在 $y=0.5$ 位置的 CO 分子记为 A， $y=0.0$ 的 CO 分子记为 B。

选择 B 分子中的碳原子。在 Properties Explorer 中，打开 XYZ property，把 X 的值减去 0.6；对 B 分子中的 O 原子重复此操作，不同的是把它的 X 值减去 1.2。

对分子 A 重复上述操作。

选择 A 分子中的碳原子。在 Properties Explorer 中，打开 XYZ property，把 X 的值减去 0.6；对 A 分子中的 O 原子重复此操作，不同的是把它的 X 值减去 1.2。

沿着 z 轴向下看的分子结构图象如下所示：



但是，现在 Pd-C 和 C-O 键长值已经偏离了它们原来的值。

选择 A 分子中的碳原子，使用 Properties Explorer，把 FractionalXYZ property 中的 Z 值改为 0.369。对 B 分子重复此操作。

Pd-C 的键长得到了修正。也可以通过 Measure/Change 工具来修正 C-O 键长。

点击与 Measure/Change 工具相关联的选项箭头，选择 Distance。点击 A 分子的 C-O 键。在 Properties Explorer 内，把 Filter 改为 Distance。把 Distance property 改为 1.15 Å。对 B 分子重复此操作。

现在需要对系统的对称性重新计算。

选择工具条中的 Find Symmetry 工具，按下 Find Symmetry 按钮，然后按下 Impose Symmetry 按钮。

现在对称性是 PMA2。在元胞内的 CO 分子数目由 3 个变为 2 个。现在可以对系统进行优化了。

选择 CASTEP 工具条，然后选择其上的 Calculation。

对本计算而言，需要改变 k-points 格子参数设置，以便与之前计算得到的能量向对比。

选择 CASTEP Calculation 对话框上的 Electronic 标签，按下 More... 按钮，选择 k-points 标签，改变 Custom grid 参数，把 a 的值改为 2，b 的值改为 3，c 的值改为 1。关闭此对话框，按下 Run 按钮。

计算开始。当计算结束的时候，需要得到系统的总能量，这在下一部分的内容可以得到。

8. 能量分析

本部分将要计算化学吸附能 ΔE_{chem} 。吸附能定义为：

$$\Delta E_{\text{chem}} = 0.5 * E_{(2 \times 1) \text{ CO on Pd}(110)} - E_{\text{Pd}(110)} - E_{\text{CO molecule}}$$

使 CO 分子相互翘起，这样可以减少 CO 分子的自我排斥，这样会使能量增加。排斥能用下式计算得到：

$$\Delta E_{\text{rep}} = 0.5 * E_{(2 \times 1) \text{ CO on Pd}(110)} - E_{(1 \times 1) \text{ CO on Pd}(110)}$$

To calculate these properties, you need to extract the total energies from CASTEP text output documents for each simulation.

在 Project Explorer 内，打开 CO molecule/CO CASTEP GeomOpt 文件夹内的 CO.castep 文件。按下 CTRL-F 键搜索 Final Enthalpy。记录下该值。对其他体系重复此操作，找到总能量，直至完成表格。

Simulation	Total Energy (eV)
CO molecule	
Pd(110)	
(1x1)CO on Pd(110)	
(2x1)CO on Pd(110)	

一旦得到了这些能量，利用上面的那些公式就可以计算得到化学吸附能 ΔE_{chem} 和排斥能 ΔE_{rep} 。它们的值分别大约为 1.96 eV 和 ~ 0.1 eV。

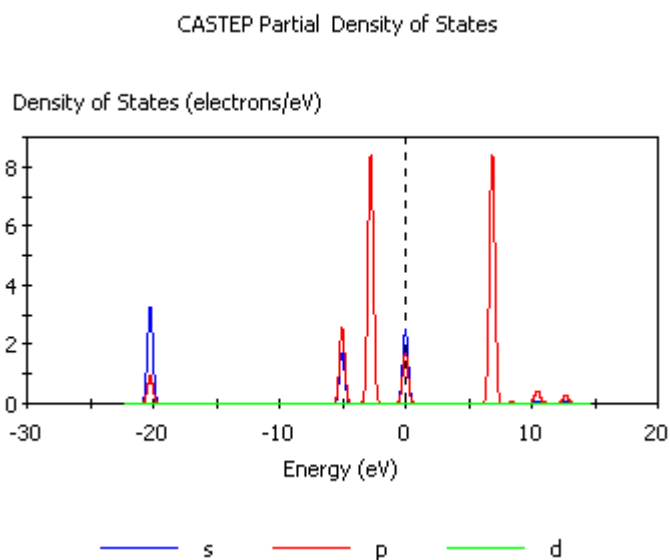
9. 态密度分析

接下来考察态密度的变化，对态密度的考察可以了解 CO 分子和 Pd(110)面的成键机理。为了了解态密度的变化，需要知道孤立的 CO 分子的态密度和(2x1) CO on Pd(110)结构中的 CO 分子的态密度。

在 Project Explorer 内，打开 CO molecule/CO CASTEP GeomOpt 文件夹内的 CO.xsd 文件。

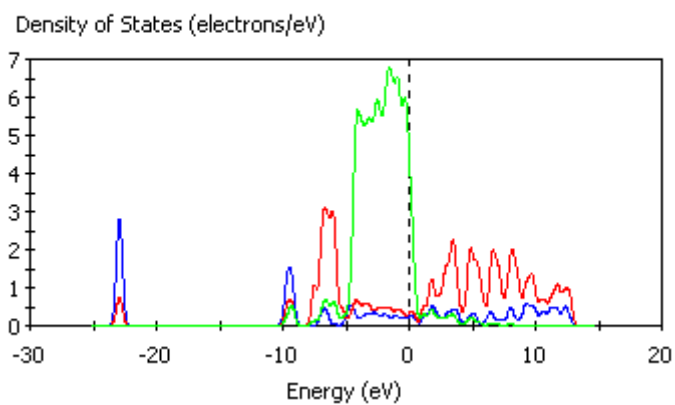
选择 CASTEP 工具，然后选择其上的 Analysis。选择 Density of states。勾选上 Partial，取消选择 f 和 sum，其他的设置保持不变，按下 View 按钮。

生成了一个显示了 CO 分子的 PDOS 的文件。



对(2x1) CO on Pd(110).xsd 文件重复此操作。

CASTEP Partial Density of States



从上面的两张图表中，可以很清楚地看到，孤立的 CO 分子在大约 -20, -5, 和 -2.5 eV 处的电子态的能量显著地低于吸附在表面的 CO 分子。

neotrident

Pd(110)面上的 CO 分子电荷密度变化

背景: 本指南将研究相对于孤立的 CO 分子和没有被干扰的 Pd(110)面而言, CO 分子的成键是如何影响电子的分布的。电荷密度的变化可以用两种方法计算出来。第一个选择就是计算各个分子碎片的电荷密度。这个方法在描述由较小体系组成的较大体系的组成时非常有用。该方法描绘了在发生化学反应的时候和一个分子吸附到一个表面的时候电荷密度是如何发生变化的。本实例中的吸附在 Pd(110)面上的 CO 分子的电荷密度的变化可以表示为:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{CO}@Pd(110)} - (\rho_{\text{CO}} + \rho_{\text{Pd(110)}})$$

式中 $\rho_{\text{CO}@Pd(110)}$ CO + Pd(110)体系的总的电荷密度, ρ_{CO} 和 $\rho_{\text{Pd(110)}}$ 分别是附着物和基底的未受干扰的电荷密度。

另一个方法就是根据原子来计算电荷密度:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{CO}@Pd(110)} - \sum(\rho_i)$$

这里, 下表 i 历遍所有原子。这个方法显示了由于形成全部的化学键导致的电子分布的变化。该方法通过整个体系的原子电荷密度的离域化在描绘化学键是如何形成方面非常有用。

电荷密度的显示有助于理解化学吸附的过程。分子会选择吸附在哪里? 分子为什么会选择吸附在那里? 分子稳定吸附在那里的成键机理是什么?

1. 定义分子片断

本部分是与前一个“CO 分子在 Pd(110)表面的吸附”指南相关联的, 需要用到那个工作里的一些文件。

打开(1x1) CO on Pd(110)\(1x1) CO on Pd (1 1 0) CASTEP GeomOpt 文件夹里的 (1x1) CO on Pd(110).xsd 文件。

要计算片断的电荷密度差, 必须首先定义片断。使用 Edit Sets 选项来执行。首先建立一个含有碳原子和氧原子的片断。

选择菜单栏里的 Edit | Edit sets。

点击选上碳原子, 按下 SHIFT 键, 点击氧原子。

在 Edit Sets 对话框里, 点击 New。在 Define New Set 对话框里, 输入 CO DensityDifference, 按下 OK。

注意在模型(1x1) CO on Pd (1 1 0).xsd 中的 CO 分子现在是加亮的，并且被标记为刚才设定的名称。不必定义 Pd 表面，因为 CASTEP 会自动假设剩下的原子在计算电荷密度差别的时候是排除在考虑之外的。

关闭 Edit Sets 对话框。

属于组的原子被一个网罩着，这个网可以被移走。

点击该网，选上该组。

选在菜单栏里的 View | Explorers | Properties Explorer。

在 Properties Explorer 内，把 Filter 的值设为 Set。

在 Set 的性质列表里有一项叫做 isVisible。

双击 isVisible。

在 Edit isVisible 对话框中选择 No / False。

按下 OK。

设定的组不在被网罩着。

Tip: 可以用鼠标选择 CO DensityDifference，然后按下 DELETE 键就可以删除掉。

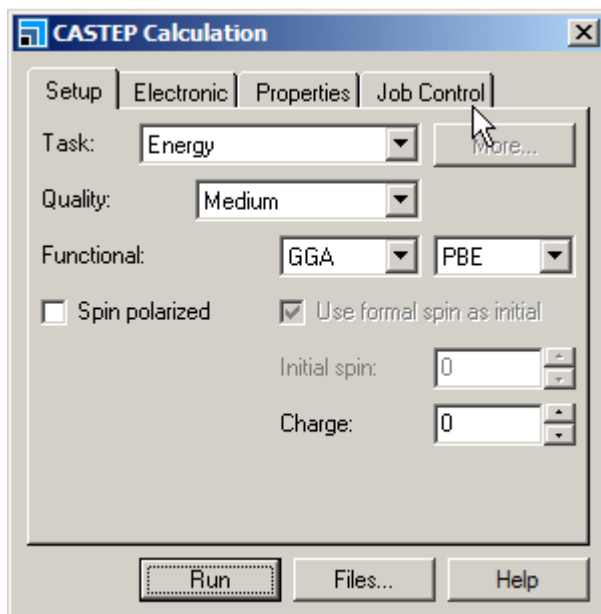
最后，在计算之前，一定要把结构的对称性重新设定为 P1。

选择菜单栏里的 Build | Symmetry | Make P1。

2. 运行计算

选择工具条中的 CASTEP，然后选择其上的 Calculation。

CASTEP 的对话框如下所示：



由于已经对体系运行过几何优化，所以现在只需要对体系执行单点能计算以得到电荷密度的变化。

把 Task 的内容改为 Energy。

选择 Properties 标签栏，勾选上其上的 Electron density difference。勾选上 Both atomic densities and sets of atoms。

确认没有选上其他的性质。

按下 Run 按钮，然后按 O K。

任务被提交，计算开始。等待任务完成。任务完成时，保存任务。

选择 File | Save Project。

3. 显示片断的电荷密度差别

当计算结束的时候，可以让电荷密度差显示出来，之前关闭所有窗口。

选择菜单栏里的 Window | Close All。

现在打开刚才运行的任务的输出结构文件。

打开(1x1) CO on Pd (1 1 0) CASTEP Energy 文件夹内的(1x1) CO on Pd (1 1 0).xsd 文件。

选择 CASTEP 工具和其上的 Analysis。选择 Electron density difference。勾选上 View isosurface，取消选择 Use atomic densities。按下 Import 按钮。

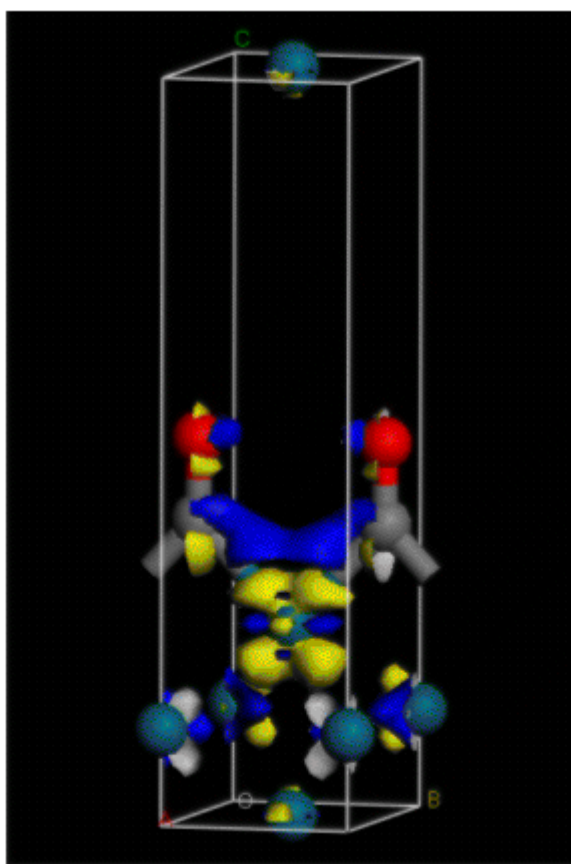
Tip.: 当选择 Use atomic densities 的时候, 电荷密度差就根据原子来计算; 不选择 Use atomic densities 的时候, 电荷密度差是根据片断计算的。

不同电荷密度的等密度面以 $0.1 \text{ electrons} / \text{\AA}^3$ 差值显示出来, 现在需要创建一个在化学上更有用的等密度面。

右击文件, 选择 Display Style。

在 Display Style 对话框里, 选择 Isosurface 标签, 把 Iso-value 的值设为 0.05 并选上 +/-。

这个操作同时显示了两个等密度面。一个是蓝色的, 差值为 0.05; 另一个是黄色的, 差值为 -0.05。蓝色区域显示了电子密度是增加的, 相反, 黄色区域是减少的。



通过显示电子密度的二维切片可以进一步地看到成键的变化。可以用 Volume Visualization 工具条来执行。

用鼠标点击选中其中一个等密度面, 按下 DELETE 键。

Tip: 等密度面的可视性也是可以操控的。

选择菜单栏里的 View | Toolbars | Volume Visualization。

现在用 Create Slices 工具来创建二维切片。

选择与 Create Slices 相关联的下拉箭头，选择一个与 B & C Axis 平行的切片。

点击并选中二维切片。

按下 SHIFT 和 ALT 键，右击鼠标键，移动二维切片，使其穿透 CO 分子。

现在二维切片显示了穿过 CO 分子的密度差别。接下来需要调整切片的数据范围，改变显色机制，来更容易区分缺电子区域和富电子区域。

点击并选中切片。选择 Volume Visualization 工具条中的 Color Maps 工具。

在 Color Maps 对话框中，把 Spectrum 的值改为 Blue-White-Red。把 From 的值设为-0.2，把 To 的值设为 0.2，最后，把 Bands 的值设为 16。

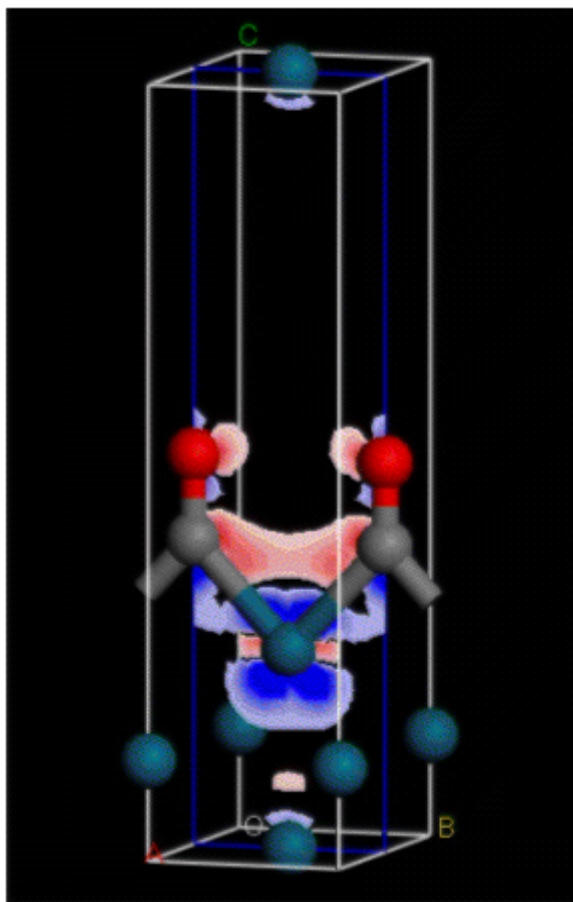
每一个 16 色都代表了一个明确的电荷密度范围。在这幅图中，电子缺失用蓝色来表示，电子的富集用红色来表示。白色表示的是那些电子密度几乎没有发生变化的区域。如果把白色区域隐藏起来就会更清晰地看到红色和蓝色区域。

点击 Color Maps 对话框中的在选择符中央的那两个颜色。

现在选择符显示为：



最后的图形与下面的相似：



在此基础上，我们可以看到哪一个原子失去了电子，以及哪些轨道失去了电子，哪些轨道得到了电子，以及这些结果与实验事实是否一致。

模拟 CO_Pd(110)体系的 STM 图

背景: 扫描隧道显微镜(STM)不仅提供了材料的微观图像,它还能够用来提供原子尺度下的定量信息。因此对 STM 图像的模拟提供了一种把计算结果和实验结果相比较的途径。

CASTEP 是通过计算电子等密度面来模拟材料的 STM 图像,而这个等密度面仅由离开 Fermi 面一定能量的态产生。与 Fermi 面的距离对应于 STM 实验所加的偏压: 正偏压对应于被占态,而负偏压对应于空态。这个方法忽略了 STM 针头的实际形态。

1. 创建 STM 等密度面

不必为 STM 图的计算作特殊的选择,STM 分析就使用刚刚运行的 CASTEP 计算所得到的数据。因此,不必运行额外的计算。只要打开前一个计算结果即可。

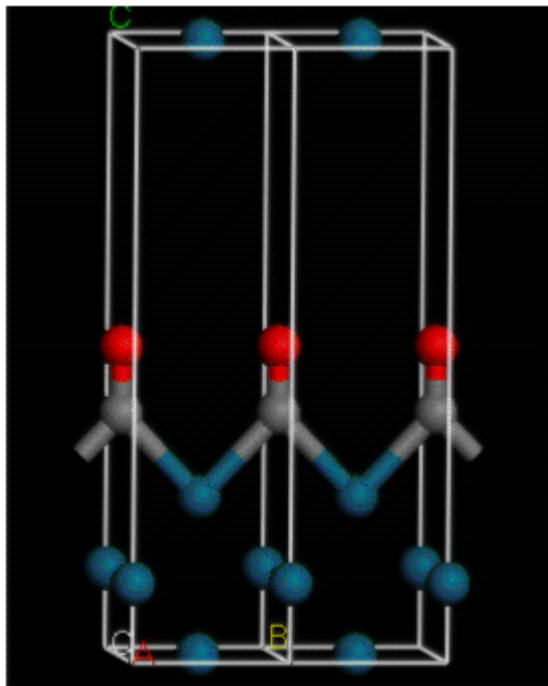
调出“Adsorption of CO onto a Pd(110) surface”指南里的计算任务。

打开(1x1) CO on Pd(110)\(1x1) CO on Pd (1 1 0) CASTEP GeomOpt 文件夹里的(1x1) CO on Pd(110).xsd 文件。

右击 3D 文件, 选击 Display Style。

在 Display Style 对话框上, 选择 Lattice 标签。把 B 方向上的范围最大值设为 2.00。

模型现在如下所示:



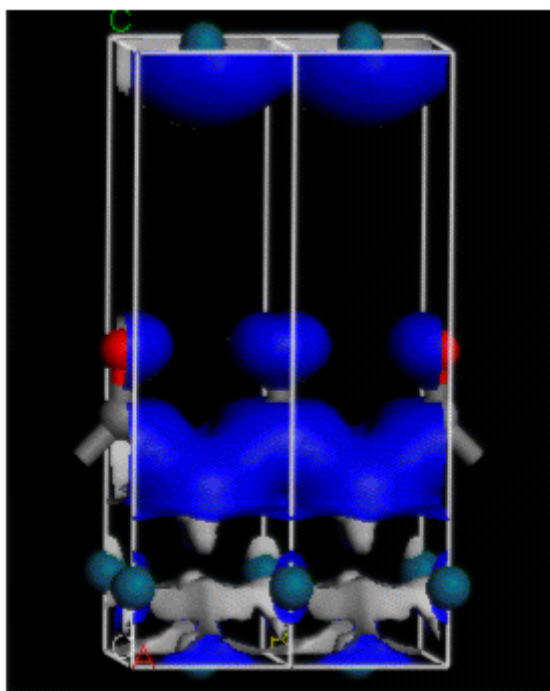
按下 CASTEP 按钮, 击选其上的 Analysis。选择其中的 STM profile。

使用 Results file selector 选择(1x1) CO on Pd (1 1 0).castep 当作输入结果文件。勾选上 View isosurface。把 STM 的偏压值设为 1.0。按下 Import。

一个等密度面创建出来，但是它非常小，并没有传递更多有用信息。现在需要使用 Display Style 对话框来设置等密度面的更加合适的值。

右击 3D 文件，选择 Display Style。选择 Display Style 对话框上的 Isosurface 标签。把 Iso-value 的值设为 0.002，按下 TAB。

现在等密度面如下所示：



2. 给 STM 等密度面添加额外信息

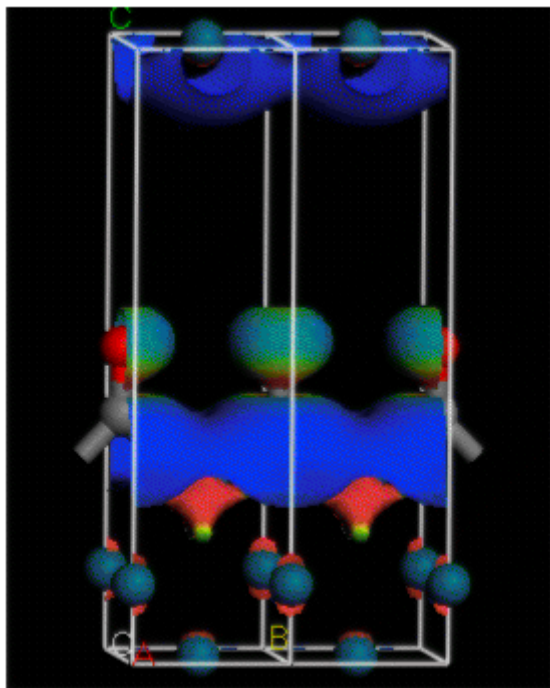
通过添加额外信息可以从图像中得到额外的详细信息。这里，使用总的电荷密度作为额外信息源。

选择菜单栏里的 Modules | CASTEP | Analysis。选择 CASTEP Analysis 对话框上的 Electron density。确认 View isosurface 没有勾选上。按下 Import 按钮。

在 Display Style 对话框上，选择 Isosurface 标签。从 Mapped field 下拉菜单中选择 Pd 的总电子密度。把 Iso-value 的值设为 0.0015，按下 TAB 键。

按下 Volume Visualization 工具中的 Color Maps 按钮。在 Color Maps 对话框上，把 To 的值设为 2.0。

现在结构如下所示：



等密度面由密度构建而成，只是由于对应于偏压的轨道比 Fermi 面大约高 1 eV。颜色对应于总电荷密度，红色区域包围了 Pa 原子，对应于高密度。然而，这些在实验中当然是看不见的。STM 图的主体部分是在表面区域，那里的电荷密度很低，用蓝色表示。注意，氧原子极化了的 p 轨道对应于中等电荷密度。

实验上的 STM 图一般是沿着晶胞的 c-axis 方向的。

转动晶胞直到视图是从 c-axis 方向向下看。

向下看不会看到更多的信息，因为上面的 Pd 原子的等密度面遮挡住了晶胞内部的图像。可以用 Display Style 对话框来隐藏这部分的等密度面。

在 Display Style 对话框上，选择 Field 标签；在 Display 范围区域，把 C 的值设为 0.80，按下 TAB 键。

查看结构，看看所得到的 STM 图像是不是合理。

把 C 的值设为 0.50，按下 TAB 键。

这使得可以穿过氧原子看到另一幅 STM 等密度面。

使用 DMol³ 中的离域内坐标对固体进行几何优化

DMol³ 的面向分子的离域内坐标优化机制为大分子系统提供了一套良好的方案。在 MS Modeling 的 DMol³ 中, 这个机制被扩展到周期性系统。

这个基于离域内坐标的新型优化工具还有能力处理以下体系:

- 高度坐标化系统, 比如密堆积固体
- 片断系统, 比如分子晶体, 其中的内坐标并不是遍及整个优化空间
- 包含了在优化过程中的迪卡尔坐标限制

内部的有效工作表明, 对周期性体系而言, 这个状态图式的离域内坐标优化方案的效率要比迪卡尔坐标方法高出 2-5 倍, 而迪卡尔坐标方法是先在进行固态计算的标准方法。

在这个指南中, 我们将利用 DMol³ 的优化工具, 使用离域内坐标方法对一分子筛结构进行几何优化。演示包括以下步骤:

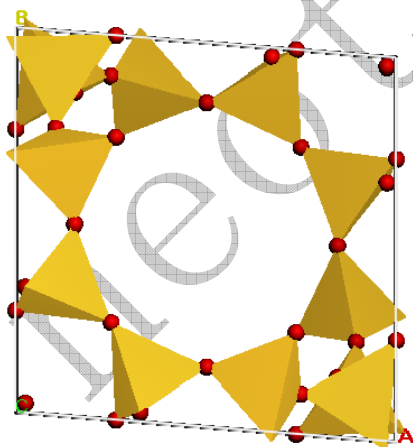
- 建立一个计算 DMol³ 任务
- 控制工作设置并开始计算
- 使用服务器控制台控制计算任务
- 检验计算结果

1. 建立一个计算 DMol³ 任务

第一步是输入需要进行优化的分子筛结构。MS Modeling 提供了现成的比较广泛的分子筛结构。本例中, 我们将优化菱沸石(chabazite)分子筛。

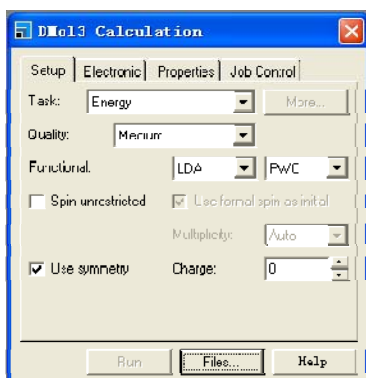
点击工具栏里的 **Import** 按钮 。找到 **Examples\Documents\3D Model\CHA.xsd** 并点击输入文件对话框上的 **Import** 按钮。

在 3D 浏览器中右击鼠标, 选择 **Display Style**, 把显示方式改为 **Polyhedron**。关闭对话框。



用 Polyhedra 方式显示的 CHA 的 3D 图。

点击工具栏上的 **DMol³** 按钮  选择 **Calculation**, 或者从菜单栏里选择 **Module\DMol³\Calculation**。



DMol 的计算设置栏

首先，选择计算任务。

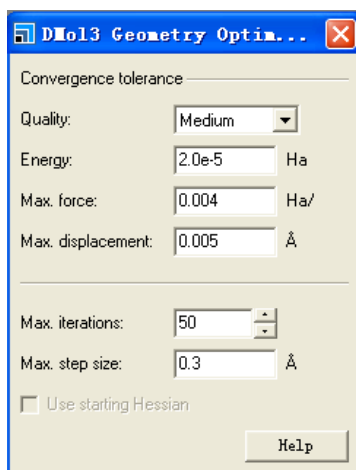
从 **Task** 下拉列表中选择 **Geometry Optimization**；把 **Functional** 设置从 **LDA** 和 **PWC** 改为 **LDA** 和 **VWN**。

在这个任务中将使用 DND 基组和 LDA/VWN 汉密尔顿算符。

当把计算任务改为 **Geometry Optimization** 的时候，**More...**按钮被激活，从而进行更多与此任务相关的设置。

选择 **More...**按钮。

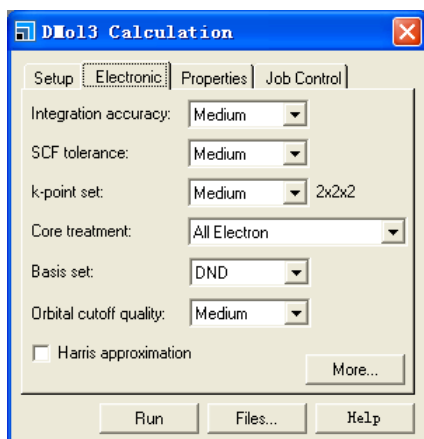
DMol³ 几何优化对话框显示出来了。



这里可以通过改变 *Quality* 的水平来设置收敛偏差(Convergence Tolerance)或者一个个地编辑这些值。默认的设置是 **Medium**，包括以下内容：能量为 $2.0e^{-5}$ 哈特里的收敛设置，**0,004** 哈特里/埃的最大应力设置，以及 **0.005** 埃的最大位移设置。

Quality 设置为 **Medium**，关闭 **DMol³ Geometry Optimization** 对话框。在 **DMol³ Calculation** 对话框上，转换到 **Electronic** 标签。

DMol³ 上的 *Electronic* 标签栏显示出来了，这个栏内包括了与电子汉密尔顿算符相关的参数。



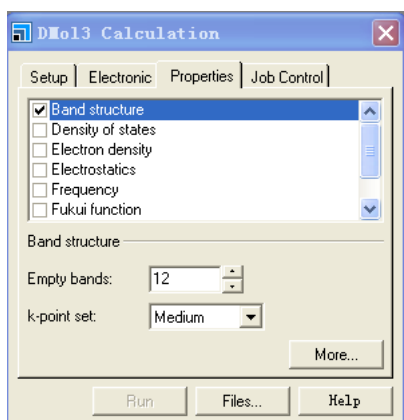
我们在这个栏内要改变的设置是 *k-point set* 和 *Orbital cutoff quality*。

把 **k-point set** 和 **Orbital cutoff quality** 分别设置为 **Gamma** 和 **Coarse**。点击按钮 **More...** 显示 **DMol³ Electronic Options** 对话框。点击 **Orbital Cutoff** 标签，可以看到 orbital cutoff 设置的值为 **3.5 埃**。关闭对话框。

提示：可以通过点击 *More...* 按钮对 *SCF* 和 *k* 点电子哈密顿算符参数进行更加精确的操作和控制。

点击 **DMol³ Calculation** 对话框上的 **Properties** 标签。

Properties 标签显示出来了，可以对需要优化的结构的某些性质进行计算。

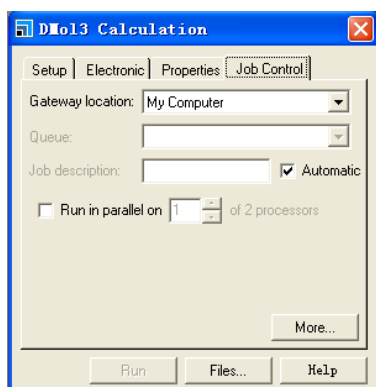


勾选上 **Electron Density** 和 **Electrostatics**。

2. 控制工作设置和运行计算任务

可以使用 **Job Control** 标签上的命令来控制 **DMol³** 计算。

点击 **DMol³ Calculation** 对话框上的 **Job Control** 标签。



这里，我们可以选择把计算任务提交到网内的任何一台机器上，并设置不同的选项，这些选项包括计算任务描述、计算是否使用多个处理器运行和使用的处理器的数目等等。可以点击 *More...* 按钮来对计算任务进行更多选择，包括实时更新设置和控制计算结束时的任务等等。

现在可以运行 DMol³ 计算任务了。

点击 **Run** 按钮。

工作浏览器开始工作，包括了计算状态等信息。产生了一个名为 `status.txt` 的文件，里面含有 DMol³ 运行状态。这个文件在计算任务结束以前会隔一段时间自动更新。不久之后，两个名为 `CHA Energy.xcd` 和 `CHA Convergence.xcd` 的图表文件显示出来了，它们分别对应于计算的优化和收敛状态。这对于可视化监视计算进程非常有用。

3. 使用服务器控制台控制计算任务

我们可以通过使用服务器控制台来查看实时状态。

从菜单栏中选择 **Tool | Server Console**。扩展 **Server Management** 和 **Jobs** 节点。

计算任务被名为 `CHA DMol3 GeomOpt`。

点击 **CHA DMol³ GeomOpt**。

服务器控制台上结果界面显示了计算任务的实时状态。

关闭 **Server Console**。

当计算任务结束的时候，相关文件就从服务器传回客户端。

4. 检验计算结果

当计算结束的时候。计算结果返回到任务浏览器的 `CHA DMol3 GeomOpt` 文件夹里。

双击 **CHA DMol³ GeomOpt** 文件夹中的 **CHA_hist.xtd** 文件。

分子筛 CHA 的结构显示在 3D 模型窗口中；这是一个包含了几何优化进程的轨迹文件。我们可以用 **Animation** 工具栏里的控制工具来浏览几何优化的历史进程。

如果 **Animation toolbar** 不是可见的，可以从菜单栏的 **View | Toolbars | Animation** 轻易选中。

在 **Animation toolbar** 上，点击 **Play** 按钮来演示优化进程。结束演示时，点击 **Stop** 按钮终止演示。

最终的总能量可以在 `.outmol` 文件中看到。

使用任务浏览器换到 **CHA.outmol** 界面，向下拖动文件寻找总能量。

`.xsd` 文件包含了优化结构。

双击任务浏览器中的 **CHA DMol³ GeomOpt** 里的 **CHA.xsd** 文件

要使得计算所得的性质可视化，就要对输出文件进行分析。

点击工具栏上的 **DMol³** 按钮  选择 **Analysis**，或者从菜单栏里选择 **Module|DMol³|Analysis**。

确定 **Electron Density** 选项加亮，显示的是在 **Results** 栏里正确的 `.outmol` 文件，**Density Field** 设为 **Total Density**，并且 **View isosurface on import** 被勾选。点击 **Import**。

总电子密度显示在分子筛上。

放大和旋转以检视结构。

我们可以改变等密度面的显示方式，之前我们需要改变原子的显示方式。

在窗口上右击，在 **Display Style** 中，点击 **Atom** 栏内的 **Stick**。换到 **Isosurface** 标签。

我们可以使用 **Transparency** 标尺改变所显示的等密度面的透明程度，也可以通过选择 **Dots** 或者 **Solid** 选项来改变等密度面的显示方式。

通过拖拽标尺改变 **Transparency**。点击 **Dots** 按钮，然后换回到 **Solid** 按钮。把 **Transparency** 改回到初始值。

我们还可以控制等密度面的尺寸。

把 Iso-value 的值改为 **0.1**，按下 **TAB** 键；然后把 Iso-value 的值改回 **0.2**，再按一回 **TAB** 键。

一旦得到了电子的等密度面，接下来我们可以在其上把其他的性质绘出来。

从 **Module** 工具栏里打开 **DMol³ Analysis** 对话框；选择 **Potential**；确定 **View isosurface on import** 选项没有被勾选；点击 **Import** 按钮。当数据输入完成，关闭对话框。

右击鼠标，选择 **Display Style**；换到 **Isosurface** 标签，点击与 **Map Field** 区域相关的选项箭头并选中 **DMol³ electrostatic potential**。

电静态势被绘在电子等密度面上。我们可以使用 **Color Map** 对话框改变所绘图的颜色。

右击鼠标，选择 **Color Maps**。

使用 **Color Maps** 对话框，我们可以改变颜色方案，所绘图的值以及显示的能带数目。

改变 **Spectrum** 为 **Blue-White-Red**。点击与 **From** 相关的 **right-arrow**，选择 **Mapped Minimum**。点击与 **to** 相关的 **right-arrow**，选择 **Mapped Maximum**。

等密度面上的颜色的改变反应出与所绘电子密度图的相关的区域的最大值和最小值。

我们可以从体积可视化工具栏内得到更多的体积可视化工具。

从菜单栏里选择 **View | Toolbars | Volume Visualization**。

我们可以给结构加一个切面。

点击与 **Create Slices button** 相关的选项箭头，选择 **Best Fit**。在 **Choose Fields to Slice** 对话框里，选择 **DMol³ electrostatic potential** 选项，点击 **OK**。

一个穿越电静势的切面就显示出来了。这个切面使用了全区的最大值和最小值。如果要查看最大值和最小值在切面上的分布和具体区域，就需要再次使用 **Color Map** 对话框。

点击工具条上的 **Color Maps** 按钮，点击切面并选择。

当你选择切面的时候，一条黄色虚线显示在切面的边沿，而在选中区域的中间有一个黄色虚线十字。

点击与 **From** 相关的 **right-arrow** 并选择 **Mapped Minimum**。点击与 **To** 相关的 **right-arrow** 并选择 **Mapped Mean**。改变 **Spectrum** 为 **Blue-White-Red**。

有一些较大的最大值在这个网格区域，但这是不需要看到的，所以没有选择 **Mapped Maximum**，而选择了 **Mapped Mean**。我们还可以使用 **Color Maps** 对话框对这些值进行选择显示。

点击与颜色条相关的 **Red right-arrow**。

所有大于平均值的点都被从切面上删除。我们还可以通过操作删除特定的颜色、改变颜色等等。

点击那两条垂直的线，平均值以上的颜色就重新显示出来了。关闭 **Color Maps** 对话框。

我们可以用 **Display Style** 对话框里的 **Slice** 工具改变切面的显示方式。

右击鼠标，打开 **Display Style** 对话框。换到 **Slices** 标签，拖动 **Transparency** 标尺到右边。

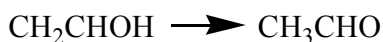
当拖动 **Transparency** 标尺的时候，切面的透明度也随着变化。

当结束对切面和等密度面等的分析工作之后，我们可以删除它们。

用 LST/QST 搜索过渡态

对任何反应的势能面的探索都要求知道反应进程中每一步的结构和能量的, 或者运动学或者热力学的快照(snapshots)。特别重要的是决定反应速率的那一步, 这通常需要找到那些难以捕获的过渡态结构。有一些方法对找到过渡态结构是很有效果的, 其中比较知名的就是线性同步度越(linear synchronous transit, LST)和四极同步度越(quadratic synchronous transit, QST)。

本例中, 我们将介绍 DMol 中的 LST 和 QST 工具的使用, 将会看到使用 LST/QST 如何搜索 H 从乙烯醇转移到乙醛反应的过渡态结构。



本例包括以下内容:

- 建立一个计算模型结构
- 几何优化该结构
- 定义原子配对
- 用 LST/QST 的方法计算过渡态
- 精修过渡态

1. 建立一个计算模型结构

在本单元中, 你要在两个不同的 3D 界面中建立反应物和产物模型。第一步就是打开一个新的 3D 界面, 构建反应物乙烯醇(vinyl alcohol)。

点击工具栏里的 New button, 选择 3D Atomistic。

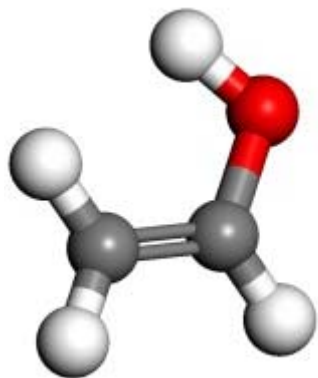
点击 Sketch 工具条里的 Sketch Atom 按钮, 连续点击三次鼠标, 画三个连接的碳原子。按一下键盘上的 ESC 键。

按下 SHIFT 键不放, 点击选择第三个 C 原子。点击 Modify Element 按钮上的选择箭头, 选择氧元素。

刚才被选的原子由碳原子变成了氧原子。

按下 SHIFT 键, 双击别处, 取下选择氧原子。按下 SHIFT 键, 点击碳-碳键一次, 点击 Sketch 工具条上的 Modify Bond Type 键, 选择双键, 从而把单键变成双键。点击别处, 取消选择碳-碳键。

按下 Adjust Hydrogen 按钮, 点击一次 Clean 按钮, 拖动结构模型, 使得和下图相似, 以球棍模型显示。



在工作浏览器内，右击 3D Atomistic.xsd，将其重新命名为 reactant.xsd。

双击乙烯醇结构中的任何一个原子。

这样乙烯醇的每一个原子都被选中，颜色显示为黄色。

在键盘上按下 CTRL + C。

现在文件被重新命名了，并且被复制到了剪贴板。

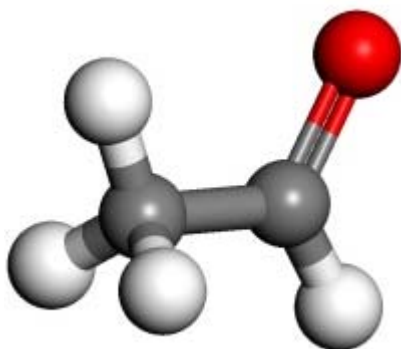
打开一个新的 3D Atomistic 文件，按下键盘上的 CTRL + V。

结构模型被粘贴到刚刚新打开的 3D 界面上。现在需要改变化学键和对原子重新排布以得到产物结构。

在这个新的 3D 界面文件中，点击 O-H 键。按下键盘上的 DELETE 键。点击 Sketch Atom 按钮，然后是孤立的 H 原子，以及亚甲基团中的 C 原子。

点击一次 C-O 键，把键级由单键改为双键。连续双击 C-C 键，C-C 键就会由双键变为三键，然后又变成单键。点击一次 Clean 按钮。

现在结构就和下面的看上去一样了。



现在需要把该结构的文件名改为 product.xsd。

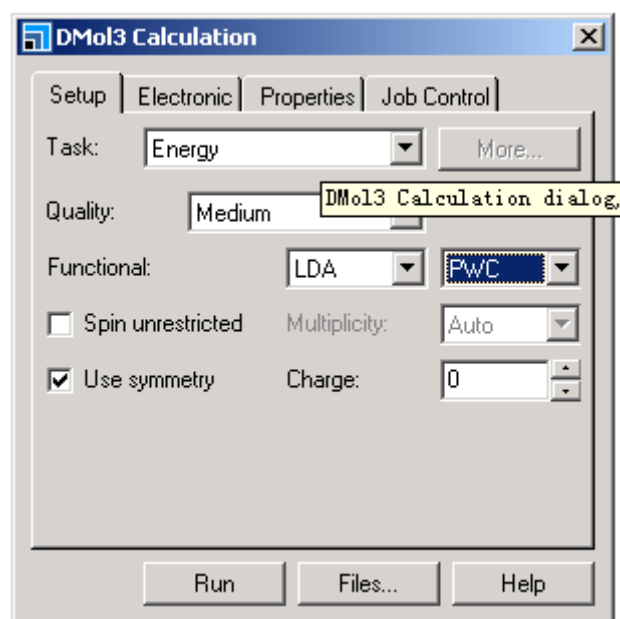
右击工作浏览器内的 3D Atomistic.xsd，将其名称改为 product.xsd，回车。

2.几何优化

为了得到优化了的 LST/QST 计算结果，需要对反应物和产物的结构进行优化。这个工作可以通过 DMol³ 的几何优化功能来完成。

点击别处，取消选择结构。按下工具条上的 DMol³ 按钮，然后选择下拉条中的 Calculation。

DMol³ 的计算对话框显示出来。



将 Task 由 Energy 改为 Geometry Optimization。确认 Quality 设为 Medium。将泛函(Functional)由 GGA 改为 BP。

刚才指定了使用 Hamiltonian 和计算的精度水平。精度决定了使用的基组(basis set)和轨道 cutoff。这里基组为 DND。可以在 Electronic 栏里检查这些参数的设置。现在需要优化结构的收敛行为。

点击 Electronic 标签。检查 SCF 是不是设为 Medium。按下 More...按钮，显示了 DMol³ 的 Electronic 选项对话框。在 SCF 标签栏里，勾选上 Using smearing 选项。关闭 DMol³ Electronic 选项对话框。

现在准备开始计算了。

让 reactant.xsd 成为当前工作文件。点击 Job Control 标签。按下 More...按钮，显示了 DMol³ 的工作控制选项对话框。确认 Update structure, Update graphs 和 Update textual results 三项被勾选上。关闭 Job Control 选项对话框，点击 Run 按钮。

当第一个计算结束后，对 product.xsd 重复刚才的操作。

把当前工作文件换为 product.xsd，点击 DMol³ 计算对话框上的 Run 按钮。

计算过程中，计算的进程用图表和文本文件的形式展现出来。

当两个计算都完成的时候，两个新的文件夹出现在工作浏览器中，分别叫做 reactant DMol³ GeomOpt 和 product DMol³ GeomOpt。最后的优化结构包含在 reactant.xsd 和 product.xsd 文件中，计算的输出结果在 reactant.outmol 和 product.outmol 文件中。

几何优化文件夹包含了_hist.xtd 文件。这是最小化过程中的轨迹文件。在继续工作之前，需要关闭 Materials Visualizer 中的所有文件。

关闭 DMol³ 计算对话框。选择 File | Save Project，然后 Window | Close All。双击几何优化子文件夹中的 reactant.xsd 和 product.xsd。

现在工作区域中只有两个优化了的结构。

3. 定义原子配对

对 DMol³ 执行过渡态搜索来说，反应物和产物的所有原子都必须配对对应。这个可以通过使用工具栏里的反应预览(Reaction Preview)功能实现。

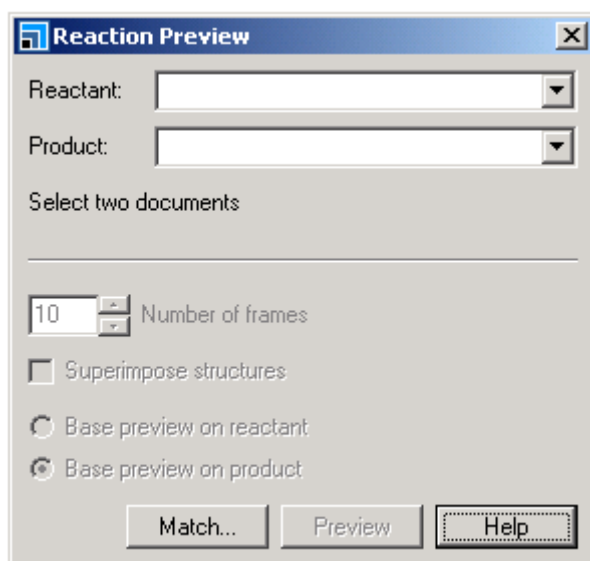
首先，反应物和产物用肩并肩的形式显示。

从菜单条中选择 Window | Tile Vertically。

现在准备开始对反应物和产物结构中的原子进行对应配对。

从菜单条中选择 Tools | Reaction Preview。

反应预览(Reaction Preview)对话框如下显示。



分别从 Reactant 和 Product 下拉树形图中的几何优化文件夹中选择 reactant.xsd 和 product.xsd。按下 Match... 按钮。

寻找等价原子(Find Equivalent Atoms)对话框显示出来了，从中可以看到，一个原子匹配了，而仍有六个原子没有匹配。

双击反应物柱(reactant column)中的 2xC。

在产物柱里的对应的文件夹同时打开了。反应物柱包含了 1:C 和 2:C，它们应该直接和产物栏里的对应物相匹配，以下的步骤将对此加以确认。

把优化后的 reactant.xsd 和 product.xsd 两个 3D 文件打开，点击反应物框里的 1:C；点击产物框里的 1:C。

两个对话框里的碳原子被选上，并且两个 3D 文件里的碳原子是一致的。

点击 Auto Find。

寻找等价原子(Find Equivalent Atoms)算法匹配了把所有剩下的重原子。

小技巧：如仍有原子没有匹配，重复上面的手动匹配步骤；点击 Set Match。重复这个过程来匹配剩下的没有配对的原子或者 Auto Find。

预览一下反应物和产物之间的匹配了的原子。

点击反应物或者产物柱中列表里的任意一个原子，预览匹配的合适程度，直到满意为止。关闭 Find Equivalent Atoms 对话框。

运用 DMol³ LST/QST 来执行过渡态搜索功能，需要在反应物和产物之间创建一条通道，这也是 DMol³ 计算时所要求的输入条件。

在反应预览对话框中，把帧数提高到 100。勾选上 Superimpose structures。关闭预览。

在几秒钟内，一个名为 reactant-product.xtd 的新的 3D Atomistic Trajectory 文件显示出来；可以对这个文件进行 DMol³ 计算；可以使用动画(Animation)工具条来播放轨迹文件。

关闭反应预览(Reaction Preview)对话框。

如果动画(Animation)工具条是不可见的，就使用观看(View)菜单让它显示。动画用 Bounce 模式观看效果最佳。

把化学键控制(bond monitoring)打开，这样就会对化学键重新计算。点击 Build | Bonds 并且勾选上化学键计算对话框上的 Monitor bonding。关闭对话框，按下动画工具条上的 Play 按钮。

看完后按下 Stop 按钮。

4. 使用 LST/QST/CG 方法计算过渡态

Note: reactant_product.xtd 包含了 DMol³ 需要的重要信息，第一帧是反应物的，最后一帧是产物的。

现在准备设置使用 DMol³ 计算过渡态。

从菜单条中选择 Modules | DMol3 | Calculation，DMol³ 计算对话框就显示出来。在设置标签栏里，把 Task 由几何优化改为 TS Search。确定计算精度为 Medium，泛函为 GGA 和 BP。

改变了计算任务需要对更多参数进行设置，可以通过 More...来达成。

点击 More...按钮显示 DMol³ 过渡态搜索(DMol3 Transition State Search)对话框。确认搜索协议(Search protocol)设置为 Complete LST/QST，精度为 Medium。关闭 DMol³ Transition State Search 对话框。

电子 Hamiltonian 设置与几何优化计算的设置一样。这次需要计算频率(Frequency)相关的性质。

点击 Properties 标签栏，勾选上 Frequency。

最后，需要对工作描述(Job Description)加以设置。

点击 Job Control 标签，确认 Automatic 没有被勾选上；在 Job Description 一栏里打上 TS。

按下 Run 按钮。关闭 DMol³ Calculation 对话框。

等待计算完毕。

Note: 在计算期间，数个不同的文件和一个 LST/QST 图显示在工作区。它们报告了计算状态。特别地，LST/QST 图控制了过渡态搜索的进程，显示了 energy vs. path 的图像，同时含有 LST, QST, 和 CG (conjugate gradient, 共轭梯度)。

当 LST/QST 计算完成，打开 TS.xsd 文件就可以看到过渡态。

如果文件没有自动显示出来，双工作浏览器内的 TS.xsd。

一个 3D Atomistic 文件打开了，显示了使用 BP/DNP 理论水平计算得到的该反应的过渡态的结构。

可以在 TS.outmol 文件里看到计算文本结果。

如果该文件没有自动显示出来，双击工作浏览器内的 TS.outmol。按下 CTRL + F，搜索能量势垒。

反应能量大约为 $-14 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，能量势垒大约在 53 kcal mol^{-1} 。

在过渡态，一个虚频率出现在红外谱上。这个频率对应为反应模式，这个反应模式可以用动画显示出来。

双击工作浏览器内的 TS.xsd。从菜单里选择 Tools | Vibrational Analysis，显示了振动分析 (Vibrational Analysis)对话框，按下 Calculate 按钮。

计算的当量模式出现在对话框上的格子里。有一个虚频率大约是 -2000 cm^{-1} 。

点击虚频率，使其变亮，点击鼠标，按下动画(Animation)按钮。

5. 精修过渡态

在前一个部分搜索到的过渡态将在本部分被精修。

从菜单中选择 File | Save Project then Window | Close All。关闭 Vibrational Analysis 对话框。双击 TS.xsd。

在 DMol³ Calculation 对话框的 Setup 标签栏里，把 Task 换成 TS Optimization。其他的设置不变，点击 Run。

过渡态优化的任务被启动。

由于非常接近优化后的过渡态，计算任务在比较短的时间内就结束。检查 TS 优化的.outmol 文件，搜寻最后的总能量。记录下这个能量，把这个能量与 LST/QST/CG 优化后的过渡态能量进行对比。使用转换因子 $1 \text{ hartree} = 627.51 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，会发现能量的差别只有大约 $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，因此优化后的能量势垒大约是 52 kcal mol^{-1} 。

最后，可以观看反应模式的动画，这对应于在第四部分里描述的虚频率。

气体在聚合物中扩散的测量

目的：介绍如何使用力场方法来计算气体在材料中的扩散系数。

模块：Materials Visualizer, Discover, COMPASS, Amorphous Cell

耗时：🕒 🕒 🕒

先决条件：无

背景

气体在有机溶剂，聚合物或沸石中的扩散率可以通过分子动力学模拟来计算，同时也可以计算气体在材料中的均方位移。这可以让你计算气体的自扩散系数，并进而可以研究全扩散系数。当你进行分子动力学计算的时候，你可以分析温度，压力，密度，渗透尺度和结构对扩散的影响。

简介

在本教程中，你将通过构建一个包括氧和二甲基硅氧烷（PDMS）的无定形晶胞中计算氧气在该聚合物。当构建了晶胞以后，将进行分子动力学模拟并计算氧分子的均方位移。虽然本教程中的时间尺度限制了计算，但还是可以用来熟悉相关的方法。本教程基于 Charati 和 Stern (1998) 年发表的一篇研究气体在硅聚合物中扩散的文章。

1. 建立初始结构

第一步是构建并优化氧分子和 PDMS 聚合物来构建无定形原胞。


从菜单栏中选择 Build | Build Polymers | Homopolymer 来显示 Homopolymer 对话框。把库改成硅氧烷，把返回单位改成二甲基硅化物。

在 Homopolymer 对话框中选取 Advanced。检查 Random torsion 栏，点击 Build。关闭 Homopolymer 对话框。

一个名为 Polydimeth_siloxane.xsd 的新的 3D 自动文档会打开。

在 Project Explorer 中，右键点击 project root 并选择新的 3D 自动文档。右键点击 3D Atomistic.xsd 并选择重命名。把名字改成 Oxygen 并点击回车。

现在可以勾画出氧分子。

激活 oxygen.xsd。点击 Sketch Atom to Use  按钮相关联的选项箭头，移动鼠标以形成一根键，双击完成构建。把鼠标移到键上面，它会变成浅蓝色，点击一下把键序变为二。

你需要对氧分子命名一下，不然，MS Modeling 就会用默认的名字。

在 Properties Explorer 中，把 Filter 改成 Molecule。双击 Name，输入 oxygen，点击 OK。

一个经验立场计算（能量最小化或分子动力学）中花费最大的部分是非键参数的确定（库仑相互作用和范德华力）。涉及力场的计算会用各种方法来计算非键参数，随所研究系统的尺度和类型而变化。不过对范德华力默认的方法是原子级模拟，对库仑相互作用则是 Ewald 模拟。

对某些聚合物，可以用一组原子而不是单个原子来逼近非键参数。这种方法叫作 charge groups。本教程中你会从头到尾用到这个方法。这种方法可以在不损害精度的情况下加速计算。

现在聚合体将自动用 charge groups 来计算，如果要显示的话，点击 Display Style 对话框。

激活 Polydimeth_siloxane.xsd 文档。右键点击 3D 原子文档，从 context 菜单中选取 Display Style。在 Display Style 对话框中，把 Color by option 改成 Charge Group。

不过，必须在 Charges 对话框中指明氧分子是用 charge group 的。

激活 oxygen.xsd。从菜单栏中选取 Modify|Charges 来显示 Charges 对话框，选择 Charge Groups 条目，点击 Calculate。

在状态栏中会显示一条信息表明 charge groups 定义成功了。

在优化两个分子的几何结构之前，必须要让 Discover 知道用 charge groups 来进行非键计算而不是用默认选项。

在 Discover Setup 对话框中选择 Non-Bond 条目。把 Apply settings to 改为 vdW&Coulomb。把 Summation method 改成 Group Based。关闭 Discover Setup 对话框。

现在可以开始优化两个几何结构了。

点击工具条上的 Discover  按钮，然后从下拉列表中选择 Minimizer。激活 oxygen.xsd。点击 Discover Minimization 对话框中的 Minimize 按钮。

现在任务浏览器显示出来了，并且在 Project Explorer 中创建了一个新目录 oxygen Disco Min。当计算完成时，最小化的结构会被存放到这个新目录下。


激活 Polydimeth_siloxane.xsd。点击 Minimize 按钮。关闭 Discover Minimization 对话框。

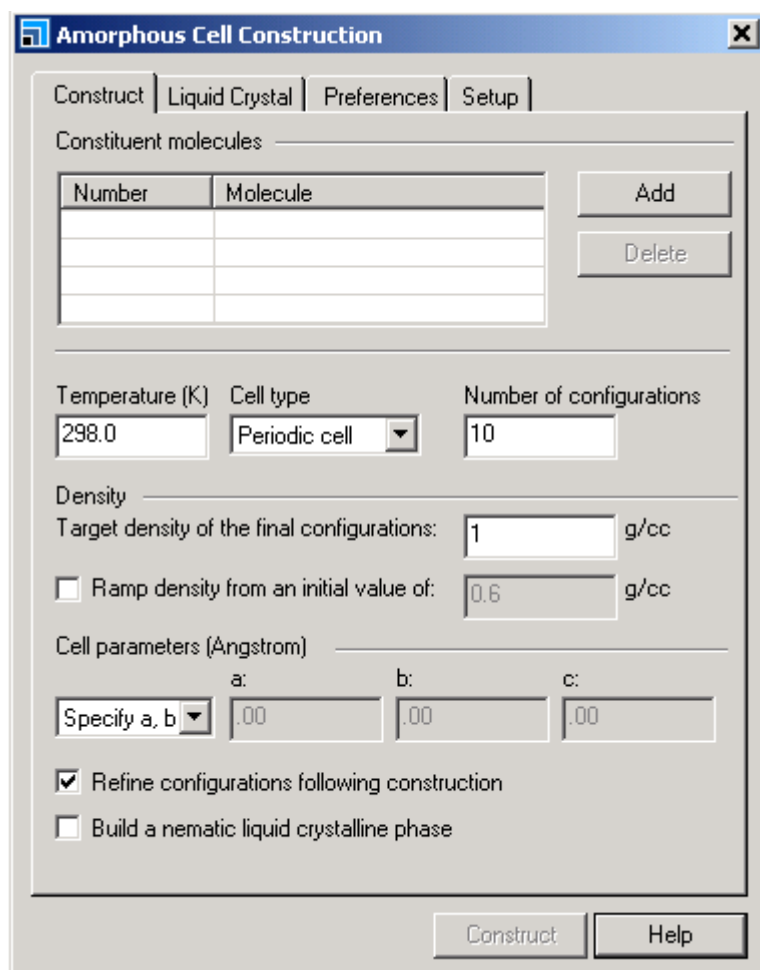
重复同样的过程，最小化的结果被返回到 Polydimeth_siloxane Disco Min/Polydimeth_siloxane.xsd 中。

点击工具条上的 Save Project  按钮。从菜单栏中选择 Windows | Close All。用 Project Explorer 打开最小化的结构 oxygen Disco Min/oxygen and Polydimeth_siloxane Disco Min/Polydimeth_siloxane.xsd。

2. 建一个无定形的晶胞

当你建好两个结构后，就可以用 Amorphous Cell 模块来把它们往一个晶胞中成倍地复制。

在工具栏上选择 Amorphous Cell  按钮，然后从下拉列表中选择 Construction。将会显示 Amorphous Cell 对话框。



第一步是指明组成晶胞的分子。

激活 oxygen.xsd，点击 Add 按钮。对 Polydimeth_siloxane.xsd 重复同样操作。

氧分子和 PDMS 各十个被添加到晶胞中去。不过，你想建的是包含 4 个氧分子和八聚 PDMS

的晶胞。

在 Constituent molecules 部分，点击 Number cell for oxygen，把它改为 4。对 Polydimeth_siloxane.xsd 作同样操作，不过把数值改为 8。

把 Number of configurations 从 10 改为 1，把 Target density of the final configurations 从 1 改为 0.95。

如果你要生成很多不同的结构的话，你可以用 Refine configurations following construct 复选框来对每一个晶胞运行优化和分子动力学。不过，本教程中，你将手动进行这些操作。

不选上 the Refine configurations following construct 复选框。

当 Amorphous Cell 构建了一个结构后，默认是把这个结构与组成分子列表中的第一个分子取相同的名字。本例中，你要把它改成 cell。

在 Amorphous Cell Construction 对话框中选择 Setup 条目。在 Job Control 部分，不选上 Automatic 并在文本区域输入 cell，点击 Construct。

在 Project Explorer 中出现了一个新的名为 AC Constr 的文件夹。当计算结束时，会产生一个包含不规则晶胞的轨迹文档 cell.xtd。

注：如果你生成很多不同的结构的话，它们都会存在.xtd 文档中。可以用 Animation 工具条来访问它们。

关闭 Amorphous Cell Construction 对话框。双击 cell.xtd。

这个文档中包含了一个有八聚 PDMS 和 4 个氧分子的周期性晶胞。

3. 晶胞的弛豫。

当一个无规则晶胞生成时，分子可能不是等价地分布在晶胞中，这样就造成了真空区。为了矫正这个，要进行能量最小化来优化晶胞。最小化过后，要进行分子动力学模拟来平衡晶胞。当你构建无规则晶胞时，都要用能量最小化和分子动力学来进行结构弛豫。

在能量最小化之前，清空工作区。

选择 File | Save Project，接着再从菜单栏中选取 Windows | Close All。双击 Project Explorer 中的 cell.xtd。

当一个包含周期性结构的 3D 原子文档被打开时，那些非键的设定会重新变成默认值。文档 cell.xtd 中也有周期性结构，因此在打开之后要把非键的设定从默认值改回来。

从菜单栏中选择 Modules | Discover | Setup 来显示 Discover Setup 对话框，从中选取 Non-Bond 条目。把 Apply settings to 改成 vdW & Coulomb。把 Summation method 改成 Group Based。关闭 Discover Setup 对话框。

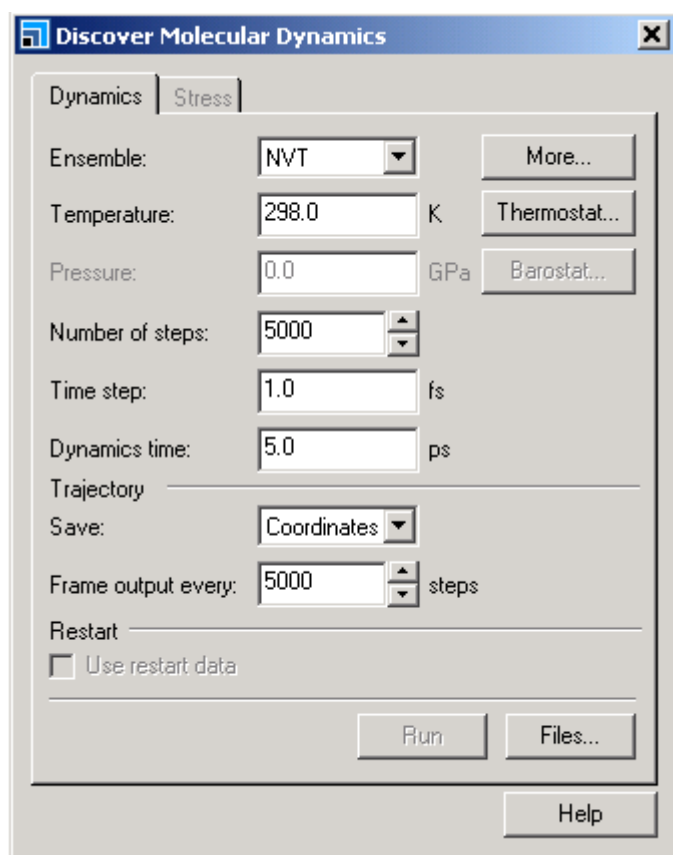
现在你已经准备好对整个晶胞进行能量最小化了。由于本教程中时间有限，只能进行 2000 步的优化计算。在实际计算中，因该把整个优化运行完全。

点击工具条上的 Discover  按钮，然后从下拉列表中选择 Minimizer。在 Discover Minimization 对话框中，把 Maximum iterations 从 5000 改为 2000。点击 Minimize。关闭 Discover Minimization 对话框。

任务结束后，最终的结构保存在文件夹 cell Disco Min 中。现在要用分子动力学模拟继续进行弛豫。

从菜单栏中选取 Modules | Discover | Dynamics。

将会显示 Discover Molecular Dynamics 对话框。



有各种不同的分子动力学模拟，以系综分类，分别为 NVE, NVT, NPT, 和 NPH。字母含义如下：

N=固定粒子数

V=固定体积

E=固定能量

T=固定温度

P=固定压强

H=固定焓

要平衡一个准备进行扩散计算的晶胞，NPT 系综是最好的选择。不过，本教程中采用最快的 NVT 系综。

把 Ensemble 改为 NVT。把温度改为 300。

对于本教程来说，默认的步骤（5000）太长了，把它降到 2000。

把 Number of steps 从 5000 改为 2000。把 Trajectory Save 选项改为 Final Structure。点击 Run。

注：在一个实际的模拟中，你很可能需要至少 50ps 来平衡晶胞。这与系统的大小有关。系统越大，平衡所需时间越长。对 NVT 系综来说，当即时更新的图表文档中的能量固定不变时，系统就平衡了。在平衡过程中你也要根据速度来调节温度。现在把工作区清空。

点击工具条上的 Save Project  按钮。从菜单栏中选取 Windows | Close All，双击 cell Discover Dynamics 文件夹中的 cell.xsd。

4. 分子动力学的运行和分析

当系统平衡以后，你只会对最终结构感兴趣。不过，要计算要分子在晶胞中的均方位移，你需要很多帧来分析氧原子往哪里移动。因此现在要再运行另外一个分子动力学模拟并生成一个可以用 Discover Analysis 工具来分析的轨迹文档。之前，你运行了一个 NVT 系综，不过最好用 NVE 系综。因为就方法而言，NVE 动力学不会被系统的热力学过程干扰。

在 Discover Molecular Dynamics 对话框中，把 Ensemble 改为 NVE。

运行的步数也要增加。


把 Number of steps 改为 5000。把 Trajectory Save 选项改为 Full。把 Frame output every 改为 250。

把 Trajectory Save 选项选成 Full 意味着轨迹文件不仅输出坐标，还包含其它信息，如温度，能量，速度和晶格参数。有些动力学分析函数只需要坐标作为输入，但均方位移需要全部的输出信息。关于分析函数需要什么样的轨迹输出可以参阅 Discover Analysis dialog 帮助主题。

按下 Run 按钮。关闭 Discover Molecular Dynamics 对话框。

计算过程中会更新两个图表文档。一个画出非键能和势能随时间的变化，另一个则是温度随时间的变化。因为这是 NVE 系综，能量当然是不变的，不过温度会有涨落，直至收敛到目标温度。

计算完成后，就可以开始分析输出文件了。

激活 cell.xtd。点击 Animation 工具条上的 Play  按钮。

轨迹从 1 到 20 帧循环，可以让你观察分子动力学模拟过程。

当动画结束后，按 Stop  按钮。

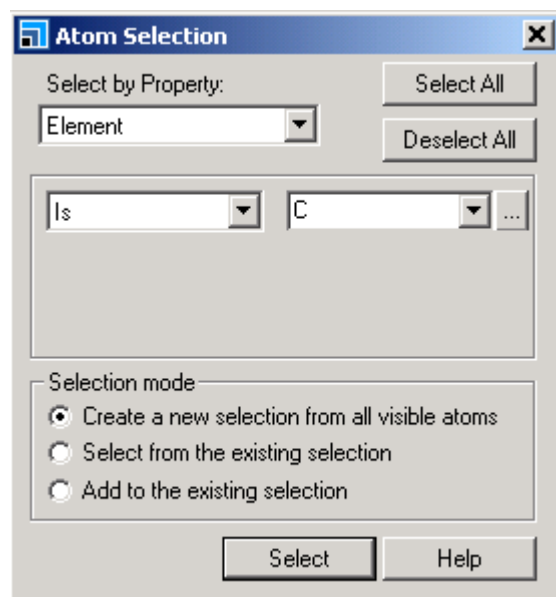
为了计算氧分子的均方位移，你要把它们同聚合物分子区分开来。这可以通过把它们定义成一组来达到。要选取所有的氧原子，按住 ALT 键，双击其中一个。不过，如果一个氧原子在聚合体内部，你要把它同其它氧原子区分开来。最简单的方法是用它们的力场类型来标记它们，只选中那些对应一种特定力场的氧原子。

选中氧分子中的一个氧原子，右键点选 context menu 中的 Label。在 Label 对话框中，选择 ForcefieldType 特性并点击 Apply。

氧原子被标记为 o1o。现在你可以用 advanced Atom Selection 工具来选择对应那种力场类型的氧原子。

从菜单栏中选取 Edit | Atom Selection。

会显示 Atom Selection 对话框。



把 Select by Property 改成 Forcefield Type。在对应的文本区域，输入 o1o，点击 Select。

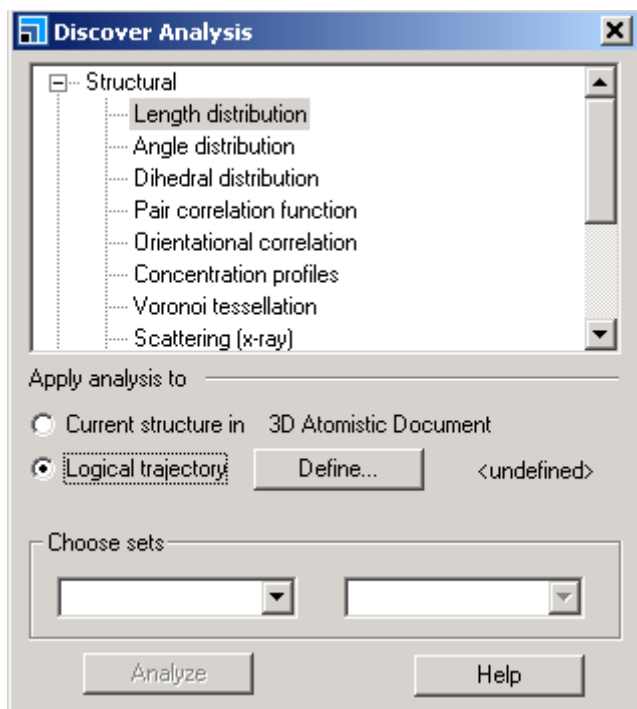
分子中的所有八个氧原子都被选上了。

从菜单栏中选择 Edit | Edit Sets。在 Edit Sets 对话框，点击 New... 按钮，输入名字 oxygen，点击 OK 按钮。关闭 Edit Sets 对话框。双击轨迹文件来取消选择氧分子。

现在你已经把所有的氧分子定义成一组了。你可以分析它们的移动。

点击工具条上的 Discover 按钮，然后从下拉列表选取 Analysis。

会显示 Discover Analysis 对话框。



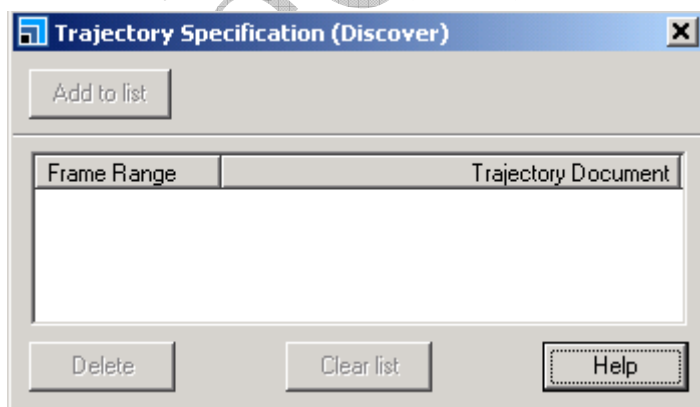
你可以用 Discover 做很多种分析。它们分成五类：Structural, Energetic, Fluctuation, Dynamic, 和 Mechanical。均方位移是在 Dynamic 部分。

打开 Dynamic 条目，选择 Mean squared displacement。

你必须指明你要对哪个轨迹文件进行分析。一个合理的轨迹文件可以包括一个或多个轨迹所以你要指明你的轨迹文件。

点击 Define... 按钮。

将会显示 Trajectory Specification (Discover)对话框。



用 Add to list 按钮选取当前文档。

点击一下 Add to list 按钮。

你也可以把一帧拿去分析，不过在本例中，你要把它们全部分析。

关闭 Trajectory Specification (Discover)对话框。

分析前的最后一步是选定你要进行均方位移计算的组。

点击 Discover Analysis 对话框中的可用选项箭头，选择 oxygen。点击 Analyze。关闭 Discover Analysis 对话框。

Discover Analysis 工具通过客户服务器来计算均方位移。将会新建一个文件夹 cell Disco Mean squared displacement，里面包含了文档 cell.xcd，其中有氧原子的均方位移（MSD）随时间变化的曲线。在给定时间的均方位移是对所有相同长度的时间段和那个组里的所有原子作平均得到的。

5. 输出数据并计算扩散系数

本教程的最后一部分包括一种电子表格或画图软件的使用。你可以用它来检验均方位移的计算是否正确，在此基础上再来计算扩散系数。

复制并粘贴图表文档到你的电子表格中。

右键点击 plot，并从 context menu 中选取 Copy。打开新的电子表格，右键点击它并选择 Paste。

在你的电子表格中有八列数。第一列是时间，它每隔一列重复出现一次。另外的列里包含所有均方位移的 x-、y-和 z-分量。在本次计算中你至于要前面两列。

删除第 3 到 8 列。

提示：在实际计算中，你要检查计算结果是否可靠。你可以画出 log(MSD)对 log(time)的曲线。如果你的计算收敛了，那么你将得到一条直线。不然，你就要重新计算了。

要计算氧在 PDMS 中的扩散率，你要画出 MSD 对时间的曲线，拟合后计算斜率。

画出 MSD 对时间的曲线。线性拟合成直线 $y=ax+b$ ，记下斜率 a 。

扩散系数由下面式子给出：

$$D_{\alpha} = \frac{1}{6N_{\alpha}} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \langle [r_i(t) - r_0(t)]^2 \rangle$$

其中 N 是系统中扩散原子的数目。上式中的微分近似用 MSD 对时间微分的比率来代替，也就是曲线的斜率 a 。由于 MSD 的值已经对扩散原子数 N 作了平均，所以公式可以简化为：

$$D = a/6$$

实验中氧扩散到 PDMS 中的扩散系数约为 $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 而报道的计算结果在 $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 与 $8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 之间(Charati and Stern, 1998; Hofmann et al., 2000)。你的计算结果很可能和这个有很大差别, 因为你取的聚合体太短, 晶格尺度太小, 运算时间太短以至于 Einstein 扩散没有时间发生。

本教程结束。

参考文献

Charati, S. G. ; Stern, S. A. "Diffusion of Gases in Silicone Polymers: Molecular Dynamics Simulations", *Macromolecules*, **31**, 5529–5538 (1998).

Hofmann, D. ; Fritz, L. ; Ulbrich, J. ; Schepers, C; Boehning, M.
"Detailed-atomistic molecular modeling of small molecule diffusion and solution processes in polymeric membrane materials", *Macromol. Theory Simul.*, **9**, 293–327 (2000).

neotrident

聚合物与金属氧化物表面的相互作用

目标：介绍如何计算聚合物和金属氧化物表面的相互作用。包括构建一个无定形的聚合物和金属氧化物表面，并且通过分子动力学模拟来计算相互作用能。

模块：Material Visualizer、Amorphous Cell、Discover

耗时度：🕒🕒🕒

先决条件：无

背景：

聚合物表面和接触面的相互作用对于粘合剂、涂料、隐形眼镜、胶片、润滑剂等产品非常关键。研究者所感兴趣的性质包括与体相有所区别的接触面或者界面的结构，表面张力、润湿以及粘附的化学/力学机理。

介绍：

本手册展示了如何使用 2D 周期边界条件构造金属氧化物表面，并且计算聚合物与此表面相互作用的能量大小。


手册包括：

- 构造表面
- 表面优化
- 增大表面面积并改变周期性
- 聚合物模建
- 使用分层模建工具将聚合物加入到表面上
- 运行分子动力学计算

提示：使用本手册时，最好显示每个文件的扩展名，以区别不同文件。

1. 构造表面

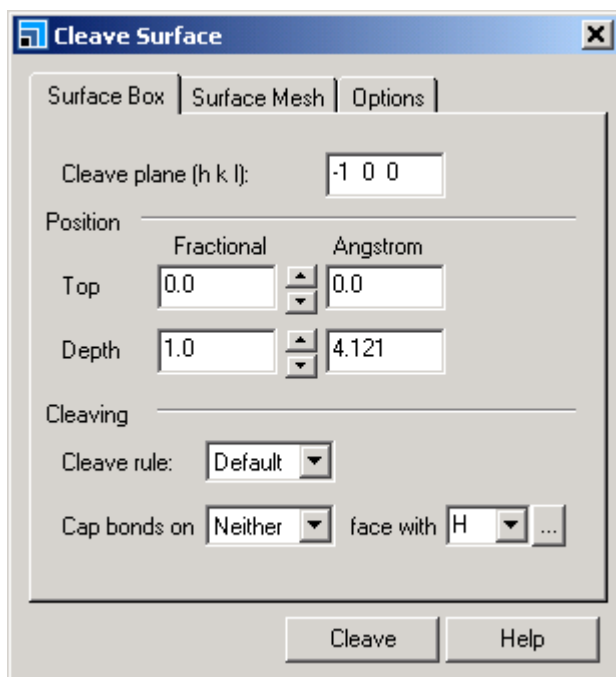
第一步是输入 Al_2O_3 晶体，并劈下其[0 1 2]面。

单击工具栏上的 Import 按钮 。进入到 Examples\Documents\3D Model 目录中，并双击 Al2O3.xsd 文件。

在工作区中会显示三氧化二铝晶体的结构。

单击菜单上的 Build | Surfaces | Cleave Surface 按钮。

剪切表面（cleave surface）对话框弹出。



剪切表面对话框

现在我们可以选择剪切的面并设定深度。

将 Cleave plane (h k l) 的值从 -1 0 0 改为 0 1 2，并按下键盘上的 Tab 键。

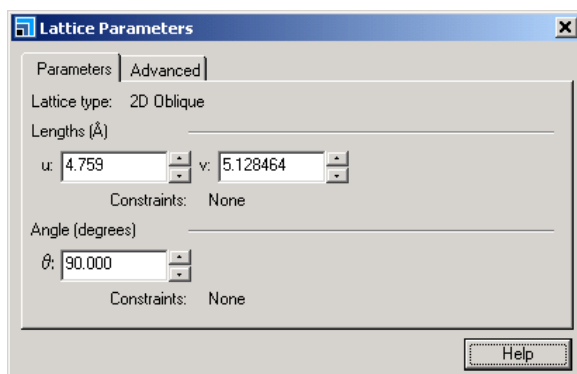
由于在力场设定中，将 no-bond cut-off 值设置为 9.5Å，所以表面的深度必须要大于 9.5Å。可以直接改变深度的分数值，也可以直接使用 Å 作为深度的单位。在本例中，将使用分数值。

将 Fractional Depth 从 1.0 改为 2.806，并按下 Tab 键。关闭对话框。

出现文件名称为 Al₂O₃(012).xsd 的新文档，包含有 Al₂O₃ 晶体的(012)面。

在新文档的工作区域单击右键，选择 Lattice Parameters 选项。

晶胞参数对话框出现。U 和 V 分别对应于 4.759Å 和 5.128Å。接下来需要增大表面面积，但首先要做的是对表面进行优化。



晶胞参数对话框

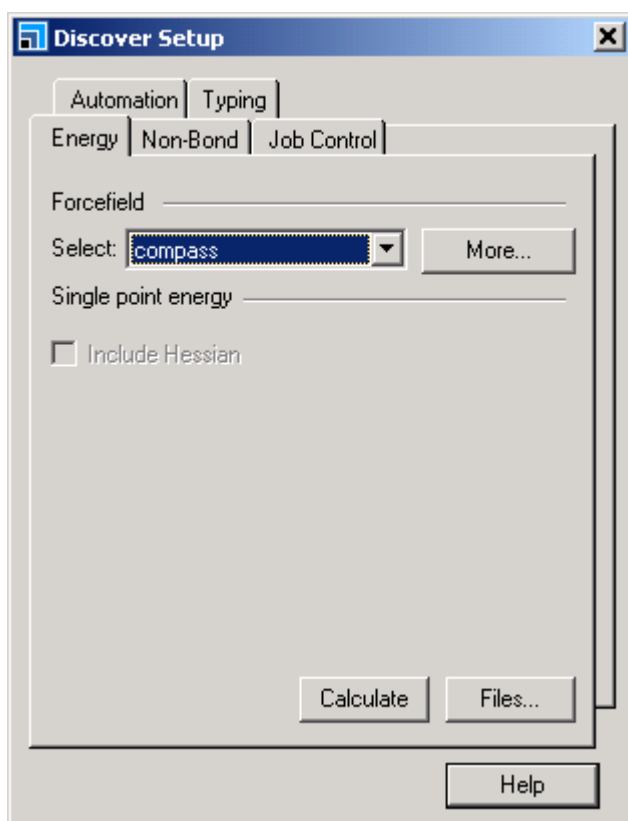
关闭对话框。

2. 优化表面

要优化表面，需要使用分子力学将其能量最小化。尽管表面是离子型的，但是 COMPASS 力场在对模型分配力场(typing)的时候需要 Al 原子和 O 原子之间有键存在。然而，要对体系进行正确计算，需要在分配好力场后将 Al-O 键删除。

在工具栏上单击 Discover 工具 ，并选择 Setup；或者可以从菜单上选择 Modules | Discover | Setup。

Discover Setup 对话框出现。



改变到 Typing 标签下，并按下 Calculate 按钮。

本操作将不同原子类型分配给各个原子，可以通过标记原子来显示力场类型。

在工作区单击右键，并选 Label 选项。在 Label 类型中选择 ForceFieldType，按下 Apply 按钮。


粉色的 Al 原子的力场类型为 al3o，红颜色的 O 原子的力场类型为 o_al。

在 Label 对话框上，单击 Remove All。关闭对话框。

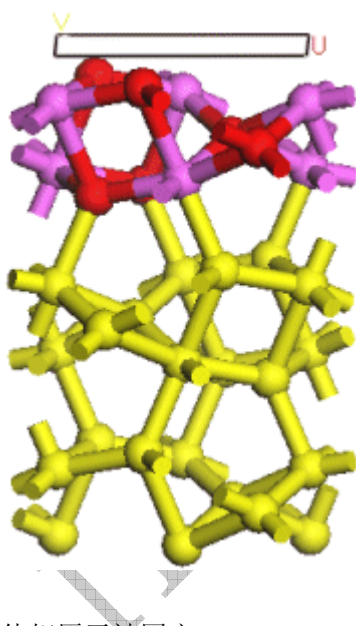
一般地，当 Discover 程序运行时，原子力场类型都会在计算前被自动计算。然而，不要指望在 Al 原子和 O 原子间有键存在的情况下通过自动计算来正确反映体系的离子性。因此，需要告诉 Discover 程序，不要对已经指派的力场类型进行自动计算。

在 Discover Setup 对话框中，改变到 Automation 标签下，将 Calculate forcefield types 选项改为 No。关闭对话框。

只有表面上层的少数原子会和聚合物发生相互作用，而其它的原子只作为体相的一部分被考虑，因此其影响较小。这就意味着可以固定这些体相原子，在优化的时候可以不优化它们。

旋转模型将表面移动到上方。单击工具栏上的模型选择按钮。通过拖拽鼠标来选择表面两层以下的所有原子。

最终结构应与下图类似：



体相原子被固定。

选择菜单上的 Modify | Constraints。在 Edit Constraints 对话框中，选中 Fix Cartesian Position 并关闭对话框。

单击文档其它部分取消选择。

在进行优化前最后一步是将 Al 原子和 O 原子间的键全部删除。

按下 Alt 键，在任一键上双击鼠标，按下键盘上的 Delete 按钮。

现在需要优化表面。

从工具栏上选择 Discover 工具 ，然后选择 Minimize 或者从菜单上选择 Modules | Discover | Minimizer。在弹出的 Discover Minimization 对话框中按下 Minimize 按钮。关闭对话框。

在项目管理器中出现新的文件夹，名称为 Al2O3 (0 1 2) Disco Min。计算大约需要不到 1 分钟就可以完成。完成后，能量最小化的结构将保存在 Al2O3.xsd 文件中，并出现在文件夹顶部。

3. 增大表面面积并改变周期性

当前的表面非常小，需要增大其表面面积。现在通过构造超胞来达到此目的。

单击 Build | Symmetry | SuperCell。在 SuperCell 对话框中，将超胞的范围改为：U=3, v=3。单击 Create SuperCell 按钮，并关闭对话框。

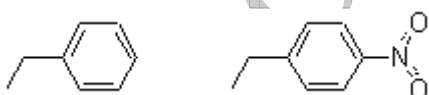
增大后的表面显示在工作区域上，现在可以使用 Build Vacuum Slab 对话框来将其周期性从 2D 改为 3D。

选择菜单上的 Build | Crystals | Build Vacuum Slab....，并将 Vacuum thickness 改为 0.0，单击 Build 按钮。

警告对话框出现，选择 OK。

4. 聚合物建模


在这里模拟所采用的聚合物是聚对硝基苯乙烯。数据库中没有这种聚合物单体，但是可以通过苯乙烯分子编辑得到。



聚苯乙烯和对硝基苯乙烯结构

在项目管理器中，选择项目顶端。单击工具栏上的 Import 按钮。在 \Structures\repeat-units\vinyls\ 目录下找到 styrene.msi 文件，双击打开。

要将苯乙烯的单体改为对硝基苯乙烯，需要在与乙烯基相对的位置加上硝基官能团。现在可以使用 3D 绘制工具或者通过片断绘制工具来进行修改。

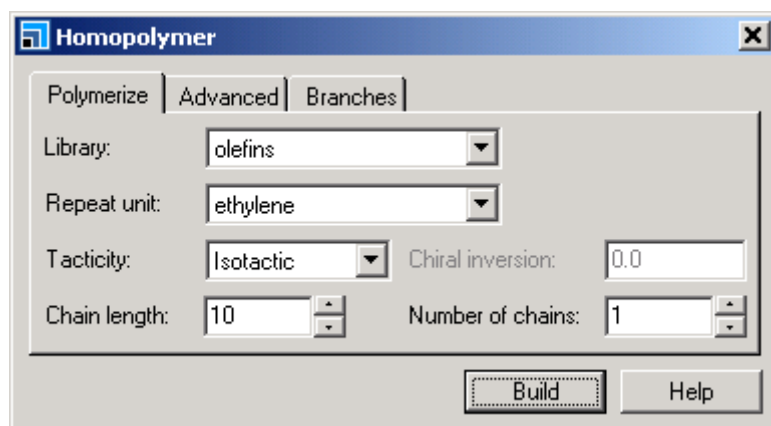
按下工具栏上绘制片断工具  的下拉箭头，选中 Fragment Browse。在 Functional Groups 中选择 Nitro。在与乙烯基相对的位置单击一次加入硝基基团。关闭对话框。

在进行下一步工作前可以改变单体的名称。

在项目管理器中，在 Styrene.xsd 名称上单击右键，选择 Rename。将文件名称改为 p-nitrostyrene。打开性质管理器，并且将 Filter 改为 Repeat Unit。将 name(名称)改为 p-nitrostyrene。

现在可以使用聚合物建模工具用此单体构造聚合物。


选中 Build | Build Polymers | Homopolymer 选项。



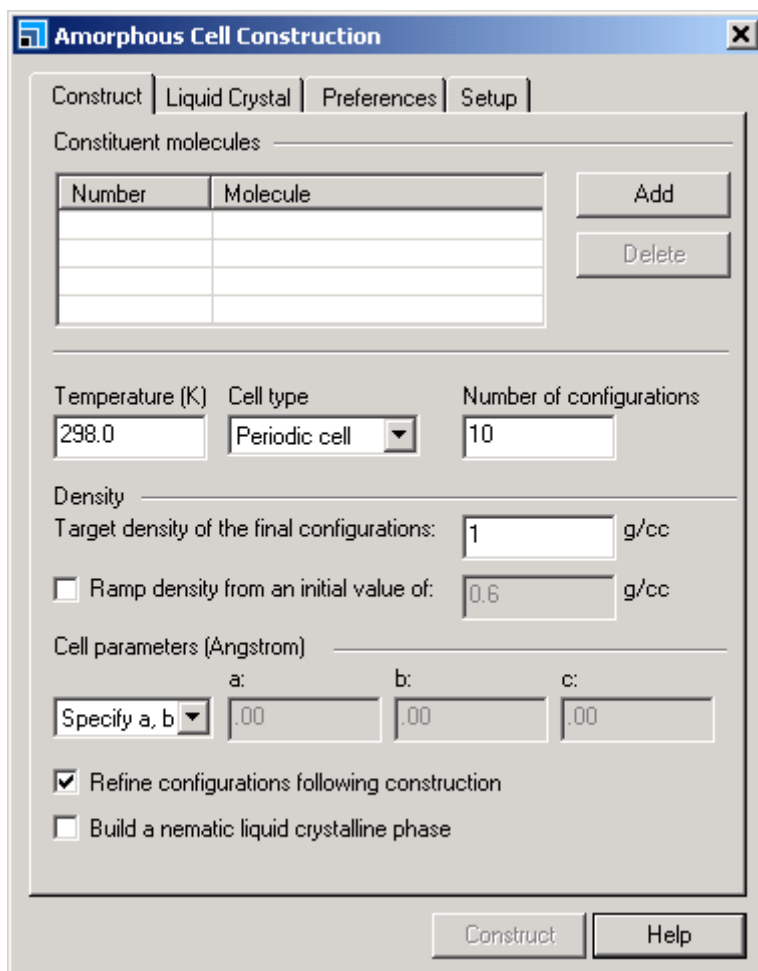
同聚物对话框

将 Library 改为 Current Project，将 Repeat Unit 改为 p-nitrostyrene。将 Tacticity 改为 Atactic。设置 Chain Length 为 8。单击 Build 按钮，并关闭对话框。

现在，生成了一个想象中的聚合物，被保存在 Polyp-nitrostyrene.xsd 文件中，此聚合物的构象明显是不合理的。获得合理构象聚合物分子的一个途径是使用 Amorphous Cell 模块，通过此模块，可以采用聚合物在真实熔体或者理想溶液中的结构来修正聚合物的骨架二面角。

从工具栏上选择 Amorphous Cell 工具 ，然后选择 Construction 工具或者从菜单选择 Modules | Amorphous Cell | Construction。

Amorphous Cell 模建对话框出现



Amorphous Cell 模建对话框

在 Constituent molecules 列表中删除任何已有的分子。

现在需要定义你要在无定形单胞中引入的聚合物，在本例中，是刚构造好的聚合物的一个拷贝。

单击 Add 按钮，并将 Number 数从 10 改为 1。在下一部分，将 Number of Configuration 改为 1。将 Cell Type 改为 Confine Layer。

注意：在真正的模拟中，需要生成多个不同链长的聚合物，以接近构型空间的平均结果。

在建立单胞之前，需要指定目标密度和单胞参数。

现在在 Al₂O₃(0 1 2).xsd 文档上双击鼠标左键以激活真空片层结构，单击鼠标右键选择 Lattice Parameters，注意 a、b 的值。现在返回 polyp-nitrostyrene.xsd 文档。

这两个数值应该在 14 到 15 之间，现在请将聚合物片层的 a、b 值设置为与 Al₂O₃ 表面 u、v 值相同的数值。

返回 Amorphous Cell Construction 对话框。将 Target density fo final configuration 数值设为 0.8。在 Cell Parameters 部分，将 a 值改为 14.27，b 值改为 15.38。单击 Construct 按钮。

一个名称为 Polyp-nitrostyrene Constr 的新文件夹出现。几分钟后计算结束，最后的无定形结构会保存在 Polyp-nitrostyrene.xtd 轨迹文档中。作为无定形单胞模建的一部分，结构的几何精修也会同时被执行。

注意：如果在 Number of Configuration 中选择超过 1 个结构，那么在轨迹文档中会出现其它的结构，可以使用动画工具来观看。

5. 使用分层模建工具将聚合物加到表面上

现在得到了能量最小的表面和聚合物，可以使用分层模建工具将聚合物加到表面上。

在菜单中选择 Build | Layers。在 Layer1 中选择优化后的表面，在 Layer2 中选择刚构造好的聚合物。

在构造分层结构时，由于周期边界条件，聚合物看起来出现在表面的两侧。因此，我们在聚合物层上加入比较大的真空层，这样聚合物就好像只出现在表面层的一边。

选择 Layer Details 标签部分。将 Layer2 的真空层加到到 30.0。单击 Build 按钮。


一个名称为 Layer.xsd 的新文档出现，包括有聚合物层、金属氧化物层和真空层。后继计算都基于此结构。

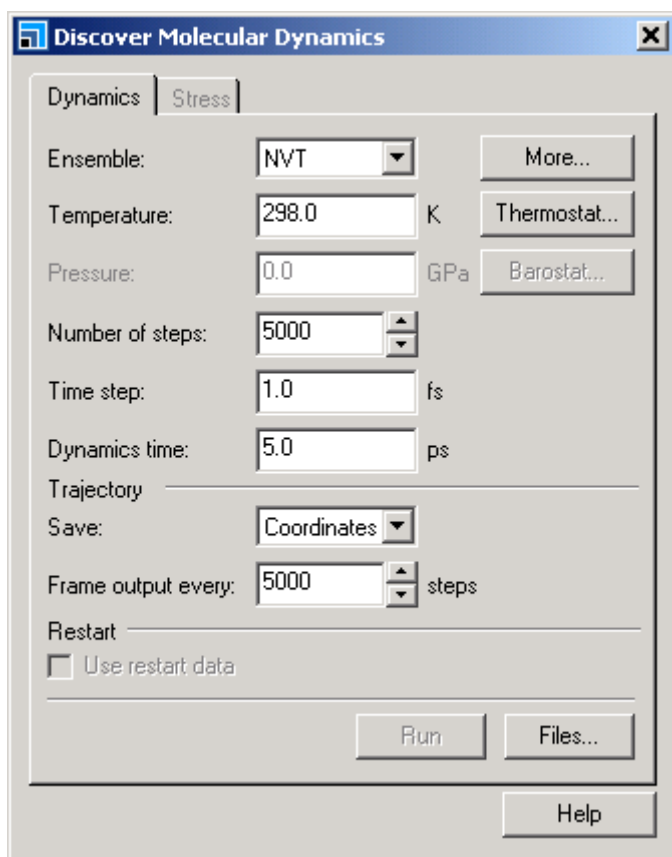
6. 运行动力学计算

对于平衡体系来说，分子动力学模拟是必须的。要达到体系得完全平衡，最最理想的情况下需要 30ps 以上的模拟时间，但是，受培训时间限制，我们只模拟 0.5ps。由于表面预先优化过了，现在可以固定整个表面。

选择所有的表面原子。在菜单上选择 Modify | Constrain，并且重新选中 Fix Cartesian Position。关闭对话框并取消选择。

分子动力学是 Discover 模块的一部分。

从工具栏上选择 Discover 工具 ，然后选择 Dynamics，或者从菜单上选择 Modules | Discover | Dynamics。



Discover 分子动力学对话框

将 Number of steps 设置为 500。单击 Run 按钮。关闭对话框。

计算需要几分钟时间。当计算进行时，包含有温度、能量的图表会不断更新。文本文档 Status.txt 文件显示了当前的 CPU 时间和完成的步数。当计算最终结束，最终结果会出现在 .xtd 文档中。

7. 计算相互作用能

可以使用以下方程计算相互作用能。

$$E_{\text{Interaction}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{surface}} + E_{\text{polymer}})$$

E_{total} 是表面和聚合物的总能量， E_{surface} 是除去聚合物后表面的能量， E_{polymer} 是除去表面后聚合物的能量。

选择所有的原子，并且在菜单上选择 Modify | Constraints，取消 Fix Cartesian Position 的选择。

现在计算整个体系，包括聚合物和表面的能量。


从工具栏上选择 Discover 工具 ，然后选择 Setup。或者从菜单选择 Modules | Discover

| Setup。在 Energy 标签中，按下 Calculate 按钮。计算结束后，在输出文档中查找 Total Potential Energy（总势能）。

现在我们得到的是 E_{total} 。要计算 E_{polymer} 首先要排除表面对能量的贡献，然后才能计算单点能量。要这么做，首先要将该文档换个名称重新保存，然后删除表面。


激活轨迹文档，然后在菜单栏上选择 File | Save As...，将名称改为 polymer_only.xtd 然后保存。激活 polymer_only.xtd 文档，选中并删除金属氧化物表面原子。如果弹出警告对话框，单击 OK。

现在可以对聚合物进行单点能计算了。

从工具栏上选择 Discover 工具 ，然后选择 Setup。或者从菜单选择 Modules | Discover | Setup。在 Energy 标签中，按下 Calculate 按钮。计算结束后，在输出文档中查找 Total Potential Energy（总势能）。

得到的能量是 E_{polymer} 。最后，我们需要计算 E_{surface} 。

激活包含有聚合物和表面的轨迹文档。选中并删除聚合物，如果弹出警告对话框，单击 OK。在菜单的 Modify | Constraints 检查 Fix Cartesian Position 是否被选中，如果选中，

那么请取消选择。关闭对话框。从工具栏上选择 Discover 工具 ，然后选择 Setup。或者从菜单选择 Modules | Discover | Setup。在 Energy 标签中，按下 Calculate 按钮。计算结束后，在输出文档中查找 Total Potential Energy（总势能）。

得到的能量是 E_{surface} 。现在可以通过上面的方程来计算聚合物和表面之间的相互作用能了。

计算共存相之间的界面张力

背景

界面张力是评估两种流体能否互相混合的重要物理学量。DPD 模块提供了计算两种流体间界面张力的可能性。DPD 所使用的算法会计算体系单元内沿着 X 轴方向的界面张力值。为了能够达到这一目的，我们需要在 X 轴方向延长体系的长度。通过这种改变，会使得 X 界面会有比较小的表面积，从而导致较低的自由能。

该教程包括：

- 设置非立方的二元混合体系
- 执行 DPD 计算
- 分析计算结果并获得界面张力

1. 设置非立方的二元混合体系

在本教程中，我们将会研究一个非常简单的油-水体系。水分子将会使用一个单独的珠子来表述，油分子则表述为较短的珠子链。油珠子和水珠子的斥力将会被设置为较大值，以保证能够快速的发生相分离。

从模块工具栏上选择 DPD 工具 ，然后选择 Calculation。

选择 Species 标签。

对于这一计算，你需要两种不同的珠子类型。你可以将其标记为 O 和 W，用于反映油和水，

在 Bead types 部分，将 A 改为 O，将 B 改为 W。

你可以自己定义油和水珠子，但是现在必须定义用什么样的珠子构造你的分子。你将会使用单个 W 珠子来定义水分子，并使用八个 O 珠子来定义油分子。

在 Mesoscale molecule type 部分将 Diblock 的名称改为 Oil。在 Topology 区域输入 O 8。在下一行，输入 Water 作为水分子名称，并在 Topology 输入 W 1 作为水分子。

你已经定义了自己的物种。现在你需要指定这些珠子之间是如何作用的。

选择 Interactions 标签。

在本例中相互作用的默认值就比较合适，因此在这里不需要作任何改变。

选择 System 标签。

在当前体系中，并没有包括水。你必须改变两种组分的相对数量，以使油和水的数量相等。

将 Relative amounts fields 的两个数值都改为 0.5。

如上面所说，需要一个非立方的模拟单元来确定界面发生在 X 方向。因此，需要增加 X 方向的长度，并且缩小 Y、Z 方向的长度。

在 System extent 部分的第一项上单击，将数值从 10.0 改为 15。将其他两部分改为 6.0。

3000 步的计算对于产生所需的数据已经是足够多的了。现在我们需要确认每过 250 步就将体系的密度值和介观分子子集就被保存一次以便于后期分析。

选择 Setup 标签。将 Number of Steps 设置为 3000，并将 Frame every 设置为 250。确定 Coordinates every 设置为 1，并且 Restart file every 设置为 3000。

2. 执行 DPD 模拟

现在需要指定输出文件的名称。

选择 Job Control 标签。去掉 Automatic 前面的对勾，并在 Job Description 里输入 Oil_Water。

计算所有产生的文档名称都将会包括 oil_water 的前缀。

按下 Run 按钮。

等待作业结束，并进入到下一部份。

3. 分析运算结果，并获得界面张力

现在可以通过动画播放计算的结果。

确定 oil_water.mtd 文档被激活。按下 Animation 工具栏上的按钮 。

提示：要显示 Animation 工具栏，请首先从 View 菜单中选择 Toolbars，并选中 Animation。

在动画演示的过程中，油珠子和水珠子将发生分离。

.Dpd_out 文件的最后部分将会报道体系的界面张力。

双击 oil_water.Dpd_out 文档，将屏幕滚动到文档的最后部分。

表面张力的单位为[质量].[时间]⁻²。该数据以 DPD 单位给出。质量的单位就是珠子的质量，而时间单位则以珠子扩散一个珠子直径的时间为准。

DPD 参数可以使用可以通过以下转换公式来转换为真实参数（带有波浪符号的参数表明 DPD 单位）：

$$\bar{r} = \frac{r}{r_c}$$

$$\bar{t} = \frac{t}{\sqrt{mr_c^2/kT}}$$

珠子的质量必须从参数化工程中获得。

neotrident

运行简单的 MesoDyn 模拟

介绍

该教程将会使用到 MesoDyn 计算对话框中的默认值来运行一个简单的二聚体系统相分离模拟工作。默认的起始点是一个均一的混合物。聚合物的两个聚合物单体之间的排斥作用将会导致体系达到其平衡一层状相分离结构。该结果可以可以用 2D 和 3D 图形来显示。

该教程包括：

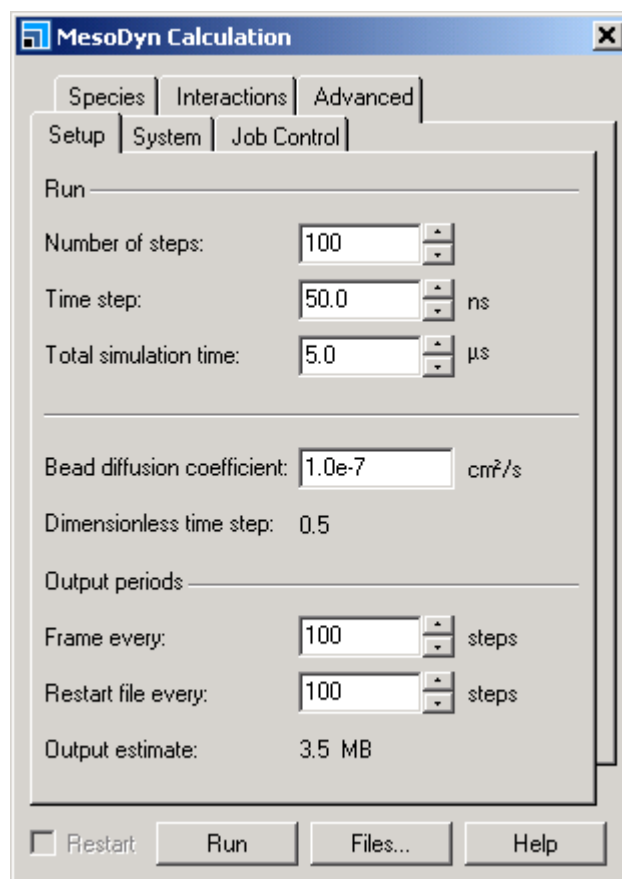
- 设置 MesoDyn 计算
- 控制计算工作设置并运行计算任务
- 使用 Server Console 工具监控工作进程
- 检查计算结果

1. 设置 MesoDyn 计算

工作的第一步是打开 MesoDyn Calculation 对话框

从工具栏上选择 MesoDyn 工具 ，并选择 Calculation，或者从 Modules 菜单中选择 MesoDyn | Calculation。

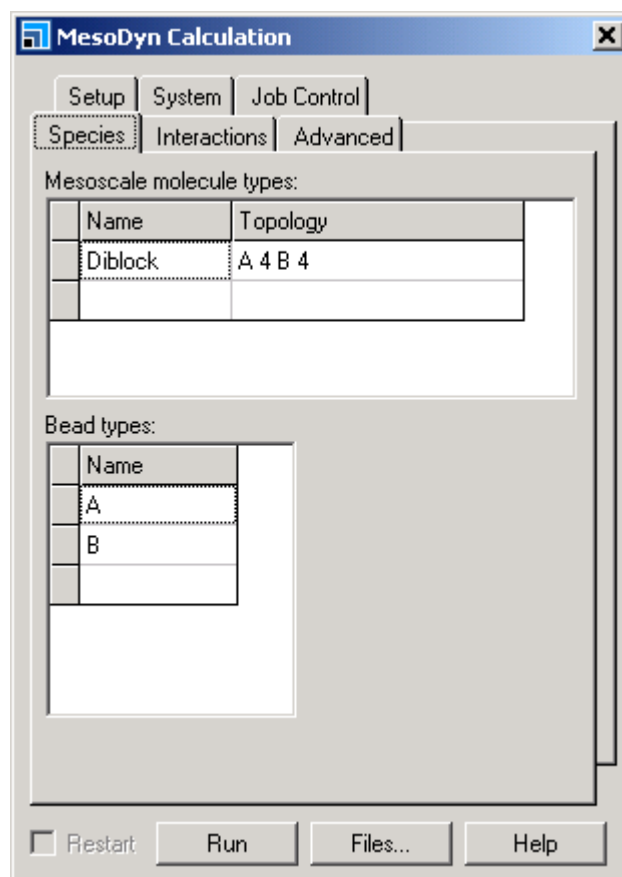
MesoDyn Calculation 对话框出现。



MesoDyn Calculation 对话框, *Setup* 部分

选择 Species 标签。确定默认的 diblock 共聚物包括珠子 A 和珠子 B，其拓扑结构分别为 A 4 B 4，并且在 Bead types 和 Mesoscale molecule type 部分定义珠子类型。

Species 部分显示如下：

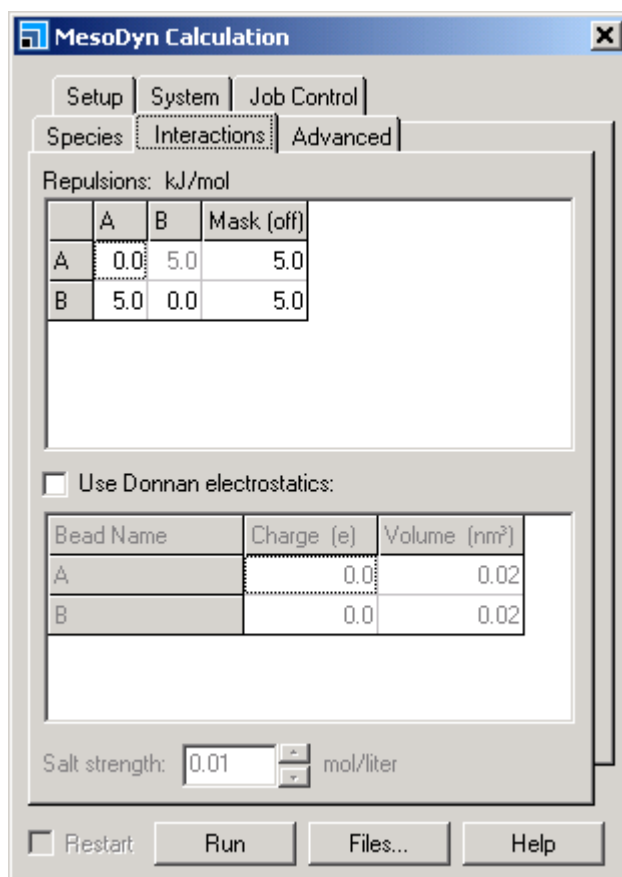


MesoDyn Calculation 对话框, *Species* 部分

Species 部分允许研究者设置 bead types 和 molecular topology 参数。尽管在本教程中会使用默认的 MesoDyn 二聚物体系，不需要作任何的修改，但在其他计算中，可以自己在这里定义介观分子类型和珠子类型。

选择 Interactions 标签。

Interactions 部分显示如下。



MesoDyn Calculation 对话框, Interactions 部分

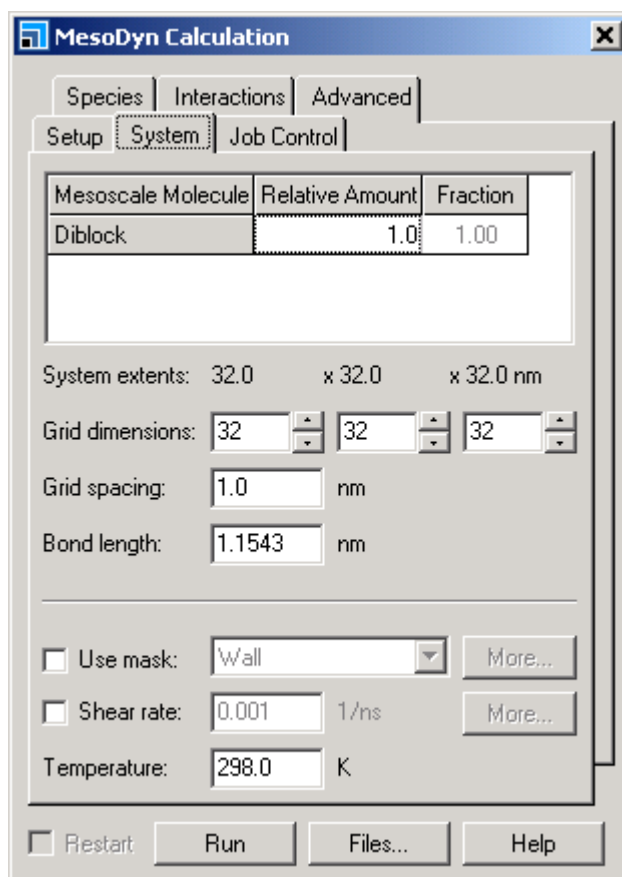
珠子之间的斥力作用在 Repulsions 面板处进行指定。非对角元要大于零，并且会导致相分离过程的发生。相互作用矩阵是对称的，所以在下三角矩阵区域的任何变化也将反应在上三角矩阵区域。

该教程不包括 Donnan 静电函数，因此保持该区域不被选中。同样的，盐强度控制参数也不予考虑。

对本教程而言，其默认的数值对该模拟是较为合适的。

单击 System 标签。

System 部分显示如下：



MesoDyn Calculation 对话框, System 部分

在 System 部分将会指定各分子的浓度，单元尺寸和其他外部变量。

在该体系中只有一个分子，因此其组分不需要作调整。要减小计算的长度，需要在 Grid dimensions 中将数值改为 16X16X16。

将 Grid dimensions 的所有数值从 32 改为 16。你可以直接输入相关数值，或者使用上下箭头来进行调整。保持 Grid spacing 维持 1.0 不变。

确保 Use mask 和 Shear rate 不被选中。保证 Temperature 维持默认的 287.0K 不变。

选择 Setup 标签。

在本教程中不需要太长的模拟过程，因此模拟工作可以设置为只进行 500 个时间步长，即 50ns。

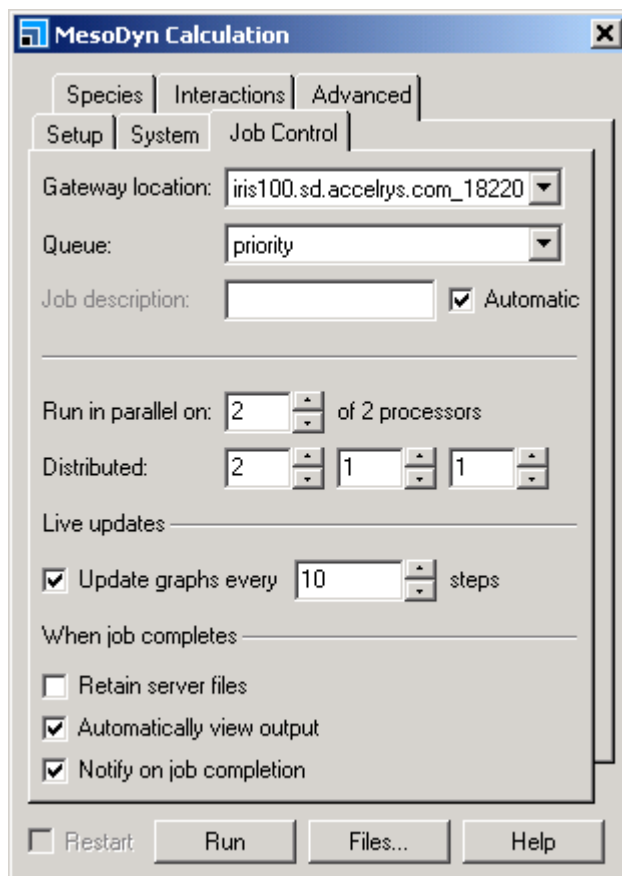
将 Number of Steps 改为 500。将 Frame every 改为 100 步（模拟将会产生 5 帧图像）。将 Restart file every 设置为 500。

检查 Output 计算所需要的磁盘大小，并且确保输出文件不要太大（与可用的磁盘空间进行对比）。

2. 控制任务设置并购运行计算作业

单击 Job Control 标签。

Job Control 部分显示如下。



MesoDyn Calculation 对话框, Job Control 部分

在这一部分可以选择运行计算任务的服务器，并行模拟的拓扑结构，同时可以设置对作业的描述，即时更新设置，以及作业技术后的动作。目前，只需要改变更新频率即可。

将 Update graphs every 改为 50 步。

指定计算的名称。

取消 Job description 部分对 Automatic 的选择。输入 tut_run 并按下 Run 按钮。

Job Explorer 区域将会显示在界面上。

两个图表视窗将会打开，显示文件名称为 FreeEnergy.xcd 和 OrderParameters.xsd。这是两个即时文档，并且在计算运行过程中将会一直更新。他们分别显示了自由能数据和体系的阶参数。这是两个非常有用的图示，可以帮助我们监控计算的过程。例如可以通过自由能降低和阶参数的升高来判断是否发生相分离过程。

3. 使用 Server Console 来监控计算进程

除了察看 FreeEnergy.xcd 和 OrderParameters.xsd 文件外,也可以通过 Server Console 来察看工作状态。

从 Tools 菜单中选择 Server Console。展开 Server Management 和 Jobs nodes 项。

当前任务显示为 tut_run。

单击 tut_run。

在 Server Console 部分将会显示当前任务的运行状态。

关闭 Server Console。

当任务结束后,状态将改变为 Complete,并且计算结果会由服务器传回客户端。

4. 检查计算结果

许多计算结果将保存在 tut_run 目录下。tut_run.mtd 文件包含了密度和势场—每个物种在模拟过程中的浓度。在 Project Explorer 上双击该文件将会显示模拟单元,在该单元中使用带有颜色的点来反映势场。

在 tut_run.mtd 文件上单击激活显示视窗。

默认的,只有密度场会显示在视窗内。并用单一颜色来显示特定的物种(珠子),在模拟单元中的所有点都表示该区域珠子的浓度要大于场的平均值。例如,如果物种 A 的浓度范围是在 0-1 之间,那么当某一区域浓度大于 0.5 的时候,将会用一系列的点来显示 A 物种。

选择某一类珠子来进行更进一步的检查。

从 Volume Visualization 工具栏上选择 Volumetric Selection 。通过在图标或者名称上单击来选择 A Density Field。


图标和名称的背景将转变为深蓝色,并且单元骨架会变为黄色,意味着该物种被选中。

在工作区上单击右键,并选择 Display Style。单击 Filed 标签。

在 Field 部分,可以通过指定颜色或者由场数值判断的方式来定义点的颜色。在 Volume Visualization 工具栏上的 Color Maps 工具可以自由改变场的颜色范围。


在 Display Style 对话框的 Field 部分,单击 Color by field value。

默认的显示方式是由从蓝到红的 32 道色带来定义的(蓝色表示低密度,红色为高密度)。密度的范围为 0 到 1。

在 Volume Visualization 工具栏上单击 Color Maps  打开相关对话框。通过单击、拖拽 Color Range Chooser 来显示全部谱结构。

切片和等表面图能够提供有用的 2D 和 3D 图像，来帮助我们重现相的形貌。体系内的任何区域都可以用此种方式来描述，并且可以用颜色来描述场的行为。所有的这些设置都可以从 Volume Visualization 工具栏上得到。

首先，我们将产生 A 珠子的等浓度 3D 等表面。

在不选择任何场的前提下，在 Volume Visualization 工具栏上选择 Create Isosurface  工具。从 Choose Field to Isosurface 对话框中选择 A Density。

这将产生一个表面，将单元内所有具有相同 A 珠子密度的点连接起来。使用 Display Style 对话框可以控制表面的颜色。

单击右键并选择 Display Style 打开相应对话框。选择 Isosurface 标签。

在 Mapped field 下拉列表中，选择 A Potential。

着色方法将自动变为 Color by mapped field。现在表面将按照表面上 A 珠子的势能变化来着色。

使用 Volumetric Selection 工具来选择表面，然后按下 Delete 键删除表面。

也可以通过 2D 切片来检查体系。

在没有选择场的前提下，单击 Create Slices  工具。选择 Best Fit。

程序将显示 2D 切片，切片的方向与当前视图的方向垂直。

当 Choose Fields to Isosurface 对话框出现时，选择 A density。

穿过体系的切片上面 A 珠子的密度将会被显示出来。可以使用 Display Style 对话框和 Color Maps 工具来操作着色方案。

使用 Volumetric Selection 工具选择切片，然后按下 Delete 键删除切片。

工具栏上单击 Field Distribution  工具。

将会显示所选场值的柱状图。

MesoDyn Analysis 对话框能够绘制焓、熵、自由能、可压缩性、阶参数和静电势等的演化过程或者平均值。

从 Modules 工具栏中选择 MesoDyn | Analysis 工具。可以生成各种图表。从 File 菜单中选择 Save Project。

至此，本部分教程结束。

neotrident

使用粉末衍射图进行分析

目的：介绍 Reflex 工具如何来计算和比较理论及实验上的粉末衍射图。

模块：Materials Visualizer, Reflex

耗时：🕒 🕒

先决条件：无

背景

MS 软件中模拟和分析 X 射线、电子和中子衍射图已经加进 Reflex 模块中的粉末衍射工具中。Reflex 支持结构改变中的实时模拟，因此允许你监控结构改变在粉末衍射中的影响。并且可以用来比较模拟和实验值。

介绍：

主要包括：

- 输入晶体结构
- 粉末衍射工具
- 使用不同的射线
- 比较两种相似的结构
- 处理图表
- 实验值与模拟值之间的比较
- 输出表格数据文件
- 监控衍射图的变化

1、输入晶体模型

晶体结构可以以不同的文件格式输入到 MS 中，如.cif 和.PDB。

在工具栏上按下 Import 按钮 。打开 Examples\Reflex\Structures 文件夹并双击 [indigo_a.xsd](#)。

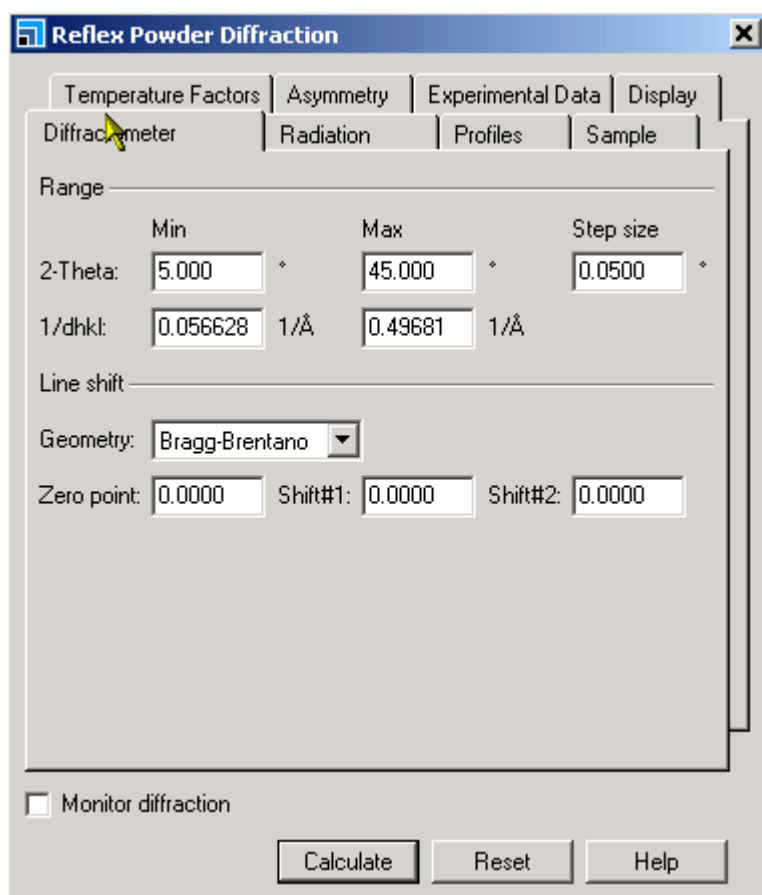
包含六个分子的单元晶胞以 3D 显示。现在打开粉末衍射工具。

2、粉末衍射工具

粉末衍射工具是 Reflex 模块的一部分。

从工具栏中选择 Reflex ，然后选择 Powder Diffraction，或者从菜单栏中选择 Modules | Reflex。

Reflex Powder Diffraction 对话框窗口如下：



Reflex Powder Diffraction 对话框

粉末衍射对话框由八个不同的部分组成，包含了所有你需要的设置内容。

- 衍射计：调整基本的扫描设置，例如 2θ 角的范围和线性变化。
- 放射源：设置不同的放射源。可以选择 X 射线，电子和中子射线。
- 外形：调整峰形函数和加宽显示衍射图。
- 样品：设置样品的大小
- 温度因素：包含控制修正原子热振动对衍射图的影响
- 不对称性：控制不对称修正，用来修正峰形。
- 实验数据：可以添加实验数据进行比较
- 显示：设置常规的显示性质，这对于控制图形数据非常重要。

第一步是计算一个衍射谱。

在 Powder Diffraction 对话框中点击 Calculate 按钮。

一个名为 indigo_a.xcd 的表格文档显示出来。

3、使用不同类型的射线。

不同类型的射线可以用来产生粉末衍射谱。可使用的射线有三种，相关的参数设置在 Radiation 里。

在 Reflex Powder Diffraction 对话框中，选择 Radiation

这部分由四部分组成，三种不同类型的射线和 X-射线单色仪选项。默认的射线类型是 X-射线，可以用它来计算第一张谱图。

在 Radiation 对话框中点击 Type 复选框的下拉箭头。将射线类型改为 Neutron。

此时 Calculate 按钮没有激活，因为当前显示是图表文件为激活，而不是结构文件。

点击 3D 模型文件使其激活，或者是在 Project Explorer 中双击 indigo_a.xsd。

现在生成粉末衍射谱。

点击 Calculate 按钮。

图表文件根据新的放射源更新衍射谱。可以选择电子射线来重新计算。

点击 Radiation 对话框中 Type 复选框的下拉菜单，选择 Electron。

确认当前激活窗口为 3D 模型文件。

点击 Calculate 按钮。

图表文件因为新的放射源进行更新。在进行下一步前，将放射源换为 X-射线。

点击 Radiation 对话框中 Type 复选框的下拉菜单，选择 X-Ray。

4、比较两个相似的结构

从菜单栏中选择 File | Import。导入 indigo_b.msi 并按下 Import 按钮。

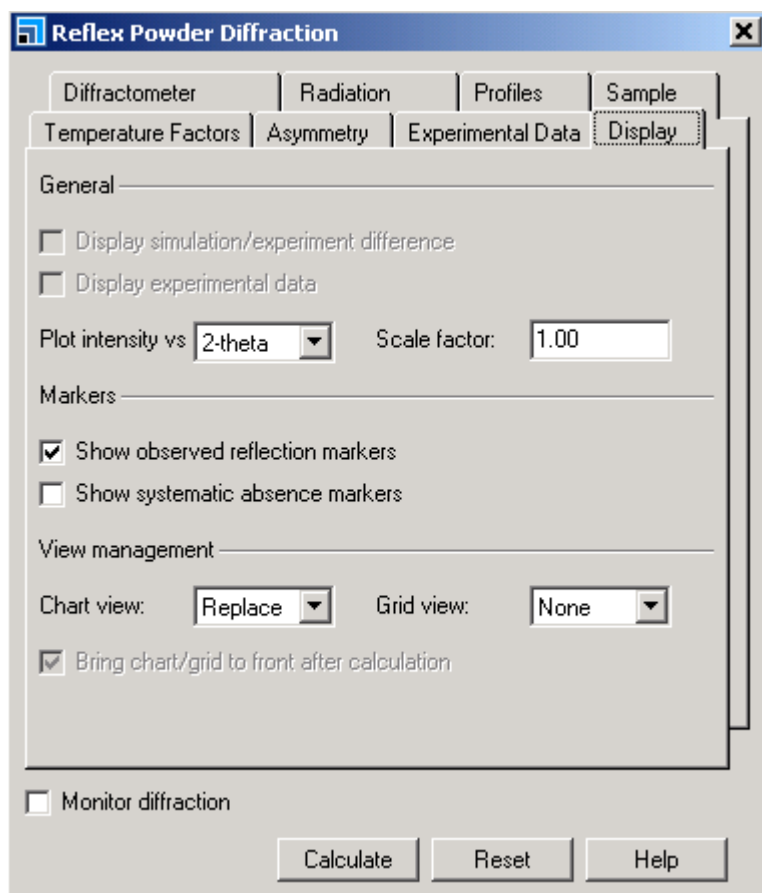
现在有两个 3D 模型文件和一个图表文件处于打开状态。下一步，将两个衍射数据导入到一个图表文件中，这样便于进行比较。

激活 indigo_a，在 Powder Diffraction 对话框中点击 Calculate 按钮。

如果现在要计算 indigo_b 的衍射谱，新的谱图将会覆盖 indigo_a 的。所以，需要更改图表显示设置。

选择 Display 对话框。

Display 对话框如下：



以上就是 Display 对话框，默认的 Chart view 选项为 Replace，但是想进行比较的话，设置为添加在一起。

从 Chart view 的下拉菜单中选择 Add。

现在可以来计算 indigo_b 的衍射谱。

激活 indigo_b 窗口，按下 Calculate 按钮。关闭 Powder Diffraction 对话框。

在图表中出现了第二条曲线。图表底部的图例表明：蓝色的曲线是 indigo_a 的数据，绿色的是 indigo_b 的数据。


5、图表的操作

可以使用缩放和平移工具来改变图表的显示状态。

从 Chart Viewer 的工具栏中选择 Zoom 工具 。点击图表文件，按住鼠标左键左右、上下的移动鼠标。

左右移动鼠标会水平地压缩或扩展图表文件。

上下移动鼠标会垂直地压缩或扩展图表文件。

从工具栏中选择 Translation 工具 。在图表文件中移动鼠标。

可以使用 Reset View 按钮或点击键盘上的 HOME 键。同样，这个也可以应用到图表文件或 3D 模型中。

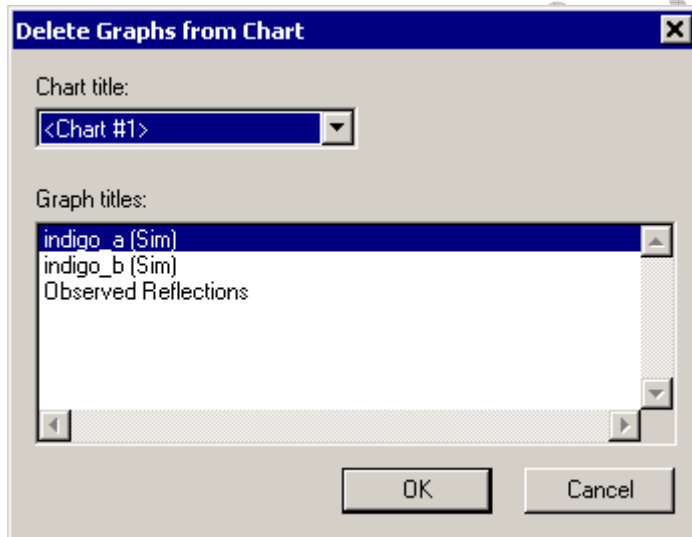
从 Chart Viewer 工具栏中选择 Reset View 工具 。

注意：如果你的鼠标有滚轮的话，可以通过上下滚动滚轮来实现缩放功能。按住滚轮并移动鼠标就可以实现平移功能。

如果想从图表中删除数据的话，可以在图表上单击右键选择删除即可。

在图表文件的任意位置单击右键。从下拉菜单中选择 Delete Graphs。

删除图表对话框如下：



单击 Observed Reflections，然后单击 OK。

现在将当前的图表从 project 中删除。

从 Project Explorer 中单击 indigo_b.xcd。单击 Delete 按钮 。在弹出的窗口中选择 Yes。

删除图表后，对 project 进行保存。


从菜单栏中选择 File，单击 Save Project。

最后，将 Chart view 选项改为 Replace。

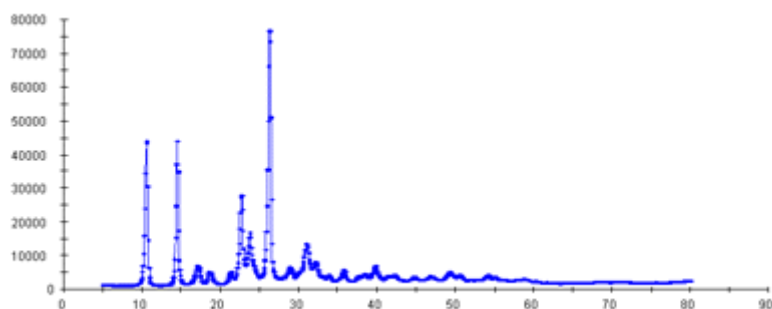
从菜单栏中选择 Reflex  工具并选择 Powder Diffraction，或从菜单栏中选择 Modules | Reflex | Powder Diffraction。切换到 Display 对话框，打开 Chart view 的下拉菜单并选择 Replace。

6、比较实验值和模拟值

导入一个使用 X 射线的实验值。

从工具栏上点击 Import  按钮。从 Files of type 的下拉菜单中选择 Common Chart Files。选择 Experimental Data | Indigo1.3cam。

导入的图表如下所示：



从 Powder Diffraction 对话框中选择 Experimental Data。点击 Indigo_1.xcd，按下 View 按钮。

调整设置使其在下一个图表中显示试验数据。

选择 Display 并选上 Display Experimental Data。

现在 Display difference plot 选项被激活。

选择 Display simulation/experiment difference。

因为实验数据是由 X 射线得到的，所以要确保模拟的数据也是基于 X 射线。

选择 Radiation 对话框。确保 Type 为 X-ray。

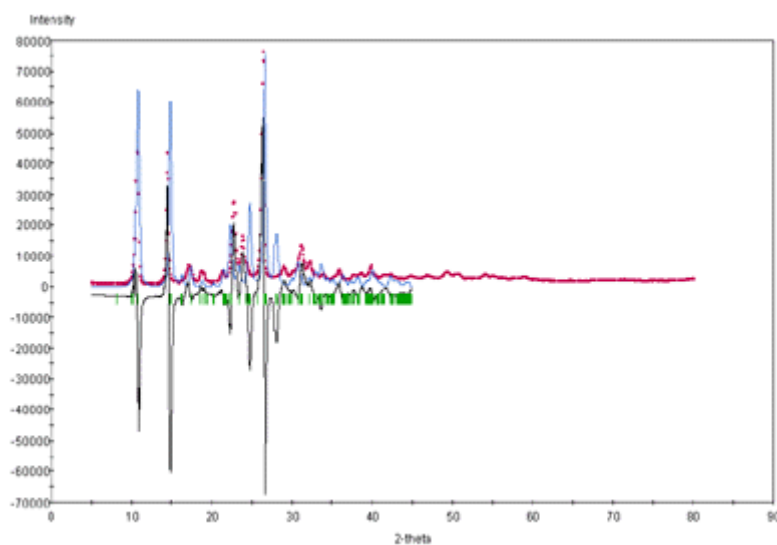
在显示曲线前，首先要选择所需计算的结构。所要做的是使需要的结构文件处于激活状态。

从 Project Explorer 中双击 indigo_b。

现在生成 indigo_b 结构的衍射谱，并将它与实验值进行比较。

点击 Calculate 按钮。

产生的谱图跟下图相似



图中红色曲线为实验值，蓝色曲线为模拟值，黑色曲线为两者的差值。从图中可以看到实验值和模拟值吻合的不是很好。同时，实验值的角度范围最大值为 80.170，而模拟值为 45。可以通过 Diffractometer 对话框来调整模拟数据。

选择 Diffractometer 对话框，将 2-Theta Max 值从 45 改为 80。

重新计算一遍。

从 Project Explorer 中选择 indigo_b，点击 Calculate 按钮。

现在比较实验值和 indigo_a 的模拟值。

从 Project Explorer 中双击 indigo_a。点击 Calculate 按钮。

新的模拟衍射谱与实验值符合较好。这表明此即为实验上所确定的结构。可以通过改变样品的微晶大小或实验解析度来提高吻合度。首先改变微晶大小。

选择 Sample 对话框。在 Crystallite size 中，点击 in broadening calculation，将 La, Lb 和 Lc 值从 500 改为 300。

这里的微晶大小是粉末中晶体的平均大小。通常地，粉末中有不同大小的微晶组成，这些将会影响到实验值中峰的宽度。要使实验值和模拟值吻合的更好，可以调整模拟的微晶的大小。

确保 indigo_a 为激活窗口，点击 Calculate 按钮。

现在改变实验解析度。可以从 Profiles 对话框中进行调整。

选择 Profiles 对话框。将 W 值改为 0.24。激活 indigo_a，点击 Calculate 按钮。

模拟值的峰变宽了一些并且与实验值吻合的更好了。

7、输出表格文件

衍射数据可以以表格的形式输出。

选择 Display 对话框。在 View management 中，将 Grid view 中的 None 改为 Replace。

当生成一个衍射谱的同时可以生成一个表格文件。

激活 indigo_a 文件。点击 Calculate。

一个包括计算信息的表格文件显示出来。


注意：表格只是包含了模拟的数据，并没有包含实验数据。

同样可以将信息保存为一个以逗号隔开的文件，可以导入到大部分的电子数据表软件包中。

从菜单栏中选择 File | Export。将 Export as type 从 MS Modeling Grid Document Files 改为 Comma-separated Files。点击 Export。

如果有 Excel 工具或其他的电子数据表，可以将此数据导入。

在进行下一步之前，将图表文件删除。

从 Project Explorer 中选择 indigo_a.xcd。点击 Delete 按钮 。从弹出的窗口中点击 Yes。

8、监控衍射谱的变化


MS 中的衍射监控工具允许你实时监控结构改变对衍射谱的影响。这些改变包括拉伸、压缩键或者是改变分子在晶胞中的位置。在这部分，当你转动分子或拉伸 indigo_a 结构中某个键时，可以监控衍射谱的变化。

第一步，关掉 Visualizer 中的其他文件。

点击  按钮关闭 indigo_b 的 3D 模型文件。

这并没有从 Project 中删除这个结构，只是在 Visualizer 中关闭了而已。

选择 Display 对话框，将 Grid View 选项改为 None。确保 indigo_a.xsd 激活，并且在 Powder Diffraction 对话框的底部选择 Monitor diffraction。

点击 ，关闭 Powder Diffraction 对话框。

为了获得更好的可视效果，可以移动图表或 3D 模型或者改变大小。现在选择 indigo_a 结构中一个片断来旋转。

选中其中一个片断，将鼠标移到选中的黄色区域上单击右键。从下拉菜单中选择 Select Fragment。

晶胞里的一部分片段被选中。因为晶胞里的分子是由对称性的，所以当转动其中一个时，其他的也会自动地旋转。

同时按住 SHIFT 键和鼠标右键。移动鼠标。

当你转动片段时，图表数据也随着变化因为相对位置发生变化。同样也可以通过改变键长来改变衍射图。尝试拉伸和移动其中的一个羰基的氧原子。

选中其中一个红色的氧原子。同时按住 SHIFT-ALT 键，点击鼠标右键并拖拽鼠标。

当拖拽这个红色的氧原子时，键的位置和长度都发生了变化，这将会直接影响到衍射谱的变化。

本教程结束。

指标化粉末衍射图

目的：介绍粉末指标化工具和图表文件处理及从实验数据中得到晶胞参数。

模块：Materials Visualizer, Reflex

耗时：🕒 🕒

先决条件：无

背景：

某些化合物很难确定其成分。通常，从晶体粉末得到的结晶化实验数据。这些多晶材料可以通过粉末衍射学来分析。一个粉末衍射表或粉末谱都是 3D 结构的 2D 表征。衍射峰的位置与晶胞参数相关，峰的强度与空间群和晶胞中原子的排列位置有关。

使用先进的软件工具，可以从粉末衍射数据中解析出晶体结构。通常地，由衍射峰位置来确定晶胞参数过程中，指标化是确定晶胞结构的第一步。

简介：

这篇教程介绍了如何使用 MS 软件中的粉末指标化工具来指标化粉末衍射图。在这篇教程中你可以学习到如何创建需分析的衍射峰的序列以及如何设置指标化计算。

文中一个有机化合物和一个无机化合物的粉末图将被指标化。可以使用不同的方法来确定衍射峰的序列。

教程包括：

指标化一个有机化合物的的粉末图

- 输入粉末数据
- 创建衍射峰的序列
- 从图表显示工具栏中使用标记工具
- 从图表显示工具栏中使用缩放和平移工具
- 重新计算衍射峰序列
- 指标化粉末图


指标化一个无机化合物的粉末图

- 新建一个文件夹并输入数据
- 消除背底噪音
- 使用表格文件加标记
- 指标化粉末图
- 比较指标化结构和晶胞结构

指标化一个有机化合物的的粉末图

1、输入粉末数据

首先为粉末图新建一个文件夹。

在 Project Explorer 中点击  图标。点击右键选择 New | Folder，重命名为 dihydrate。

下一步，在 dihydrate 文件夹中输入粉末衍射谱的图表文件。

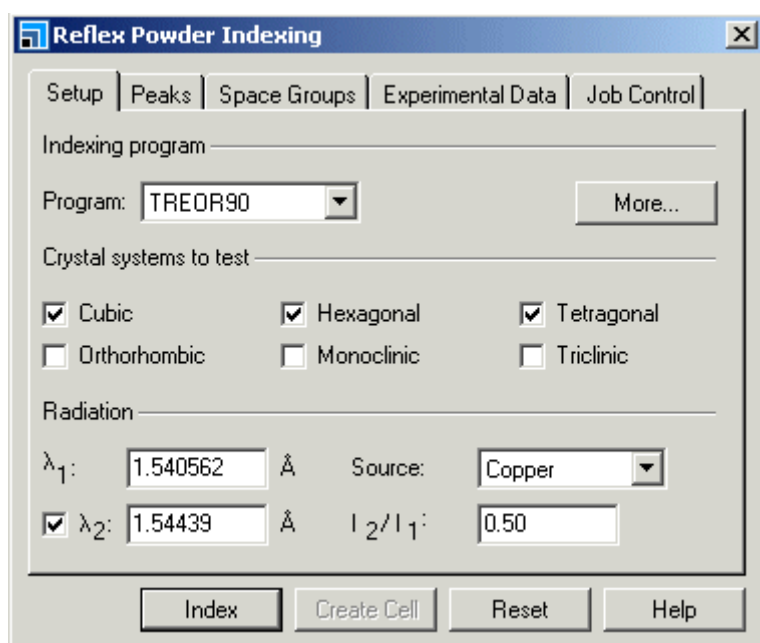
在 Project Explorer 中点击 dihydrate。点击 Import 按钮 。从 Files of type 的下拉菜单中选择 Common Chart Files。打开 Examples\ Reflex\ Experimental Data 文件夹，导入 dihydrate.xcd 文件。

2、创建一个衍射峰序列

接下来，将定义用来指标化谱图的衍射峰。首先使用自动搜索衍射峰的功能。

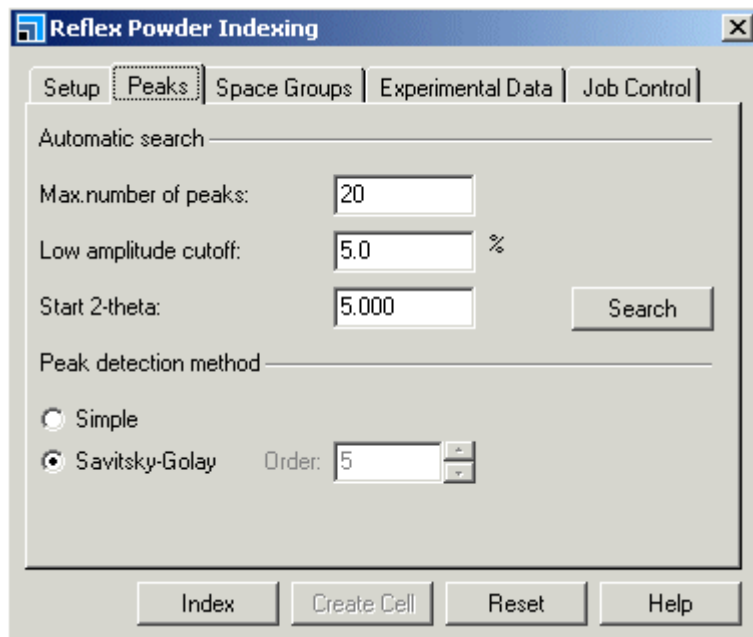
在 Modules 工具栏中选择 Reflex 按钮 ，然后从下拉菜单中选择 Powder Indexing。或者是直接从菜单栏中选择 Modules | Reflex | Powder Indexing。

粉末指标化对话框如下所示：



点击 Peaks 条目。

Peaks 对话框显示如下：



现在可以改变所研究的衍射峰数目的最大值。在这个例子中选择最大值为 25。

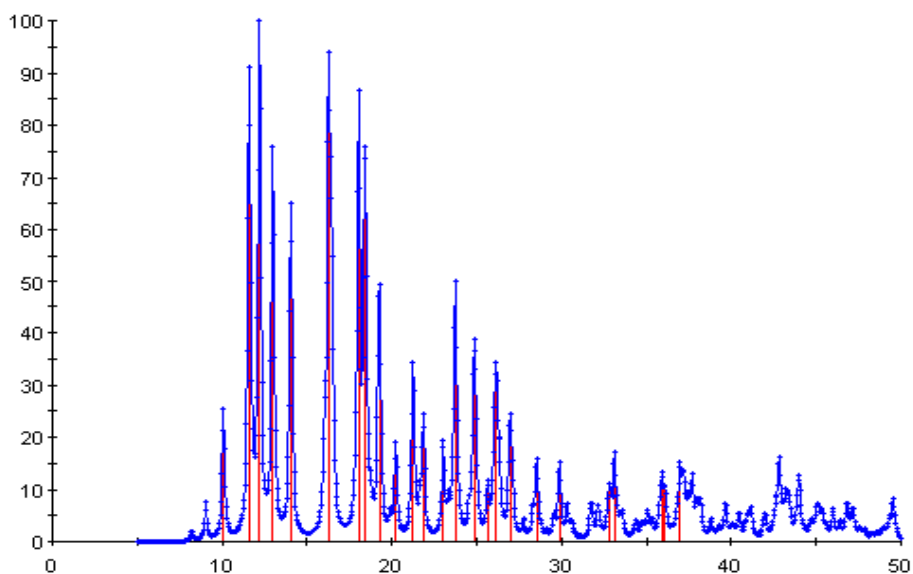
将 Max. number of peaks 的值增大到 25。

这项参数的适当的设值，将会使粉末图发生变化。

Low amplitude cutoff 是指当衍射峰的高度低于多少百分数后将不会被选中。这项值依赖于背景噪音的强度分布。在这个例子当中，没有必要去修改这一项，以及其他在 Peaks 对话框中的选项。

在 Peaks 对话框中点击 Search 按钮。


在图表文件中，被选中的衍射峰将被标示出来。



如果自动搜索出来的衍射峰有一些不合意的结果，那么可以容易地将这些标示删除。例如，如果有一两个标示了非常小的衍射峰，可以个别的删除它。或者，如果有许多的小衍射峰被标示了，可以改变 Low amplitude cutoff 的值，再重新搜索一遍。

3、从图表显示工具栏中使用标记工具

使用标记工具可以在图表中加入新的标记。

在 Chart Viewer 工具栏中点击  按钮。在图表需加入标记的位置点击鼠标左键。

图表上将显示一段绿色的线段，末端分别以叉形结束。当移动鼠标时，标记也跟着移动。可以同时按住 CTRL 键是标记跳跃到最相邻的数据点。

按住 CTRL 键和鼠标左键来画另一个标记。将鼠标移动到图表中贴近数据点的位置。

当在屏幕中移动鼠标时，标记自动跳跃到 5 个像素范围内的最近数据点。当处于高倍放大状态时，单独的数据点能够很清楚的辨认，此时这个功能就不是那么必要了。

可以通过鼠标左键移动和拖拽一个已经存在的标记。如果后来决定初始位置是正确的，可以通过 ESC 键来取消之前的操作。

左键点击一个标记，按住鼠标左键并移动。按 ESC 键。

当在屏幕上移动鼠标时，标记跟着移动。当你按下 ESC 键时，移动被取消并且标记回到初始位置。

通过选中一个或多个标记，按 DELETE 键将其删除。

按下 SHIFT 和鼠标左键点击一个或多个标记。选择 DELETE。

选中的标记在两个末端有两个方框。按下 DELETE 键删除当前选中的标记。可以使用 CTRL-A 来全部选中。

按下 CTRL-A，然后 DELETE。

4、从图表显示工具栏中使用缩放和平移工具


使用缩放或平移工具来改变图表的视图。

从 Chart Viewer 的工具栏上选择 Zoom 按钮 。左键点击图表文件，按住鼠标并左右拖拽鼠标。

左右移动鼠标即水平地压缩或拉伸了图表文件。

上下移动鼠标。

上下移动鼠标，即从垂直方向上压缩和拉伸图表文件。

从 Chart Viewer 工具栏中选择 Translation 按钮 。在图表文件上移动鼠标。

同时也可以使用滚轮工具来平移。

在图表文件的底部点击滚轮，在水平方向上移动鼠标。

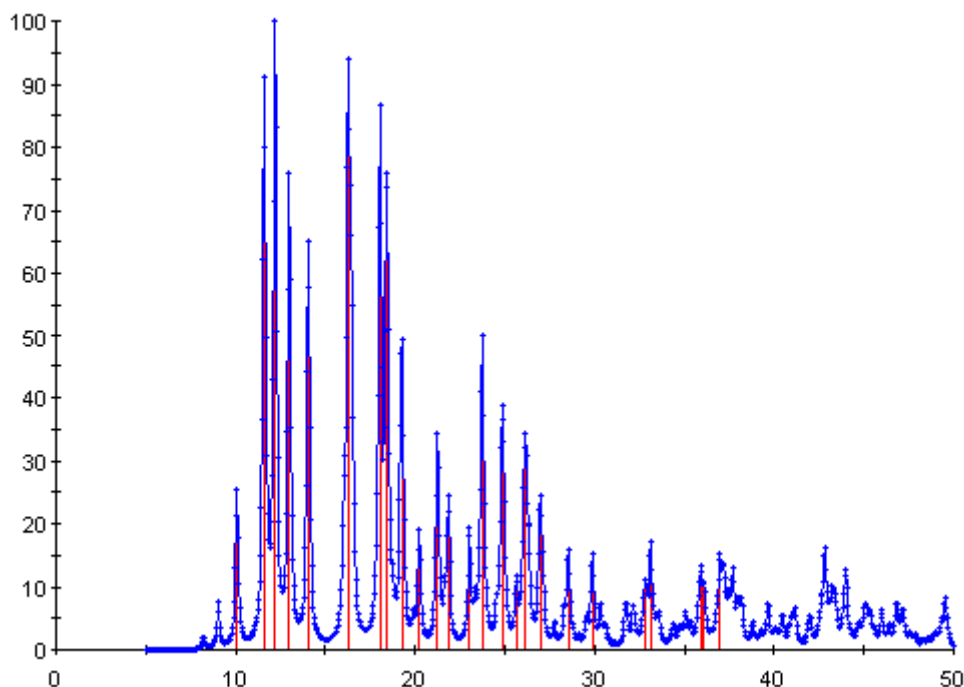
从 Chart Viewer 工具栏中选择 Reset View 工具 。

5、重新计算衍射峰序列

这次将 Low amplitude cutoff 增加到 10%。

在 Peaks 对话框中，将 Low amplitude cutoff 改为 10%。点击 Search 按钮。

新的搜索结果如下所示：



这次峰高低于最高峰的 10% 没有被选上。可以通过点击 DELETE 键来删除选中的标记，也可以使用 Marker 工具来添加。

将 25.63, 32.81, 36.06 位置的小峰删除。在 9.03 位置添加一个峰。

现在准备指标化粉末图。

6、指标化粉末图

选中的衍射峰将被用来指标化粉末图。MS 软件提供了四种指标化算法：TREOR90（一种不彻底的试错法），DICVOL91（一种准确的运算法则，给用户额外控制衍射峰位置错误、晶胞参数限定和密度控制），ITO（通过衍射峰确定下来的空间群来寻找晶胞，这些衍射峰同属于倒空间的同一个面）和 X-Cell（Accelrys 开发的一种新的指标化法则，它利用体系所没有的信息来帮助寻找到可能的指标化解决方法）。

从 Powdering Indexing 对话框中点击 Setup。

在以下的例子中，将使用 TREOR90 方法。在指标化计算之前，首先确定所要检查的晶体体系。

将 Crystal systems to test 中所有的选项选中。按下 Index 按钮。

当任务计算完成后，生成一个包含计算结构的表格文件，如下图所示：

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
	#	F O M	Peaks Found	System	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Program
1	1	16.00000000	22 of 23	Monoclinic	11.34836000	10.80500000	10.33294000	90.00000000	108.74000000	90.00000000	1.199850e+003	TREOR90

TREOR90 方法只报告了一种解决方案。为了便于比较，其他的指标化方法通常可以找到多种的可能晶胞，这些解决方案将列入一个表格文件中。这些将根据其 Figure of Merit (FOM) 来评估。每一行都包括晶体体系，晶胞的大小 a,b,c，晶胞的角度 α , β , γ 和晶胞的体积。

将你所计算的数据填入下表：

#	FOM	Peaks Found	System	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume	program

指标化程序中的最后一步是用新的晶胞参数来生成一个空的晶胞。

点击表格文件中的第一行的标记“1”，在 Powder Indexing 对话框中点击 Create Cell 按钮。

一个名为 dihydrate1.xsd 的空的晶胞的 3D 模型呈现在 Visualizer 中。


当然，你可以设置不同的参数来重复指标化过程。

neotrident

指标化一个无机化合物的粉末图

1、新建一个文件夹并导入数据。

首先新建一个文件夹。


在 Project Explorer 中点击  图标。点击右键选择 Folder | New。重新命名为 fin31。

现在可以将粉末衍射数据导入到 fin31 文件夹中。

选中 fin31 文件夹。点击 Import  按钮。从 Files of type 的下拉菜单中选择 Common Chart Files。导入 fin31.3cam 文件。

数据文件的格式为 .3cam，但是当数据导入了以后将会更改成 .xcd 格式。如果此时对数据进行修改，则将以 .xcd 文件格式保存下来。

2、删除背底噪音


从菜单栏中选择 Modules | Reflex | Pattern Processing，或者从 Modules 工具栏中选择 Reflex  按钮。从下拉菜单中选择 Pattern Processing，在打开的 Pattern Processing 对话框中选择 Pattern Preparation，在 Background 选项中点击 Calculate 按钮。

图表文件中的背底噪音以红色标示出来。

在 Pattern Preparation 对话框中的 Background 选项中选择 Subtract。

3、使用表格文件加标记

在第一个例子中，当添加标记时，可以直接在图表文件中画出。然而，在这节里有些变化。比如，如有有一份衍射峰位置序列，并且想精确复制它们到一个图表中时，可以将数值列入到一列表格文件中，然后复制、粘贴到图表文件中即可。

点击工具栏上的  按钮上的箭头，从下拉菜单中选择 Grid Document。

现在在 Visualizer 中打开了一个空的表格文件。将衍射峰的位置输入到表格中。

在 A 列中输入：16.82, 21.84, 22.89, 25.81, 28.08, 29.04, 31.86, 32.20, 33.04, 34.08, 35.58, 39.26, 39.98, 42.16, 43.84, 46.82, 48.22, 49.52

这些都是标记的 2θ 值。同样也可以输入标记的高度值，但是这些对于指标化计算来说是没有区别的。因此，可以让 B 列为空。标记的高度将被默认为最高峰的 50%。现在可以将 A 列数值复制、粘贴到图表文件中。

点击 A1 单元格，按住鼠标并移动到 A18。A 列所有的单元格均被选中。打开 Edit 菜单，选择 Copy。激活 fin31 (Background removed).xcd，打开 Edit 菜单并选择 Paste Markers。

标记及被添加到图表文件中。

4、指标化粉末图

如果需要，可重新打开 Powder Indexing 对话框。选择 Experimental Data，并双击 fin31 (Background removed).xcd。

点击 Powdering Indexing 对话框中的 Setup 条目。全选 Crystal systems to test 的选项。点击 Index 按钮。

几秒钟后，生成一个包含解决方案的表格文件。可以将其与实际晶体结构惊醒比较。

5、比较指标化结构和晶胞结构

点击 Import 按钮 。从 Files of type 的下拉菜单中选择 All Files。打开 Structures | fin31.xsd。

在 Visualizer 中显示一个包含 fin31 晶体结构信息的 3D 模型。可以使用 Properties Explorer 中相关的晶胞数值与早期计算值比较。如果没有打开 Properties Explorer 栏的，需要打开后才可看到。

从菜单栏中选择 View | Explorers | Properties Explorer。

如果要看到 3D 模型中的晶胞参数，需要将 filter 改为 3D Lattice。

点击 Properties Explorer 中 Filter 的选项箭头并选择 3D Lattice。向下滚动可以看到晶胞参数 LengthA, LengthB 等。

晶胞参数 LengthA, LengthB, LengthC, AngleA, AngleB 和 AngleC 与表格文件中的 a, b, c, α , β 和 γ 相对应。这些数值是相似的。

本教程结束。

无机物的 Rietveld 精修

目的：介绍粉末精修工具，并根据粉末衍射谱应用此工具来精修某种结构。

模块：Materials Visualizer, Reflex

耗时：🕒🕒

先决条件：无

简介：

此教程主要介绍如何使用粉末精修工具来精修某个实验晶体结构。MS 软件中支持两种不同的精修工具。此文将使用 Rietveld 精修，此方法将反复地改善某个近似结构，最大限度地扩大模拟值及实验值的吻合度。

在此教程中，将使用实验上的 X 射线衍射数据来精修镁黄长石矿石的实验结构。

内容包括：


- 导入及计算镁黄长石的粉末衍射谱
- 设置 Rietveld 精修方法
- 精修结构

1、导入及计算镁黄长石的粉末衍射谱

首先，导入镁黄长石的结构。此结构在 Examples\Reflex\Structures 文件夹中。

点击  按钮。确保 Files of type 的选项为 All Files。打开 Examples\Reflex\Structures 文件夹。导入 ak100.xsd 文件。

在计算粉末衍射谱之前，先导入实验粉末谱。

点击 Import 按钮。从 Files of type 的下拉菜单中选择 Common Chart Files。点击  按钮，回到上级目录。双击 Experimental Data 文件夹，然后导入 ak100.3cam 文件。

数据文件的格式为 .3cam，当输入以后格式变为 .xcd。如果进行修改，文件将以 .xcd 格式进行保存。

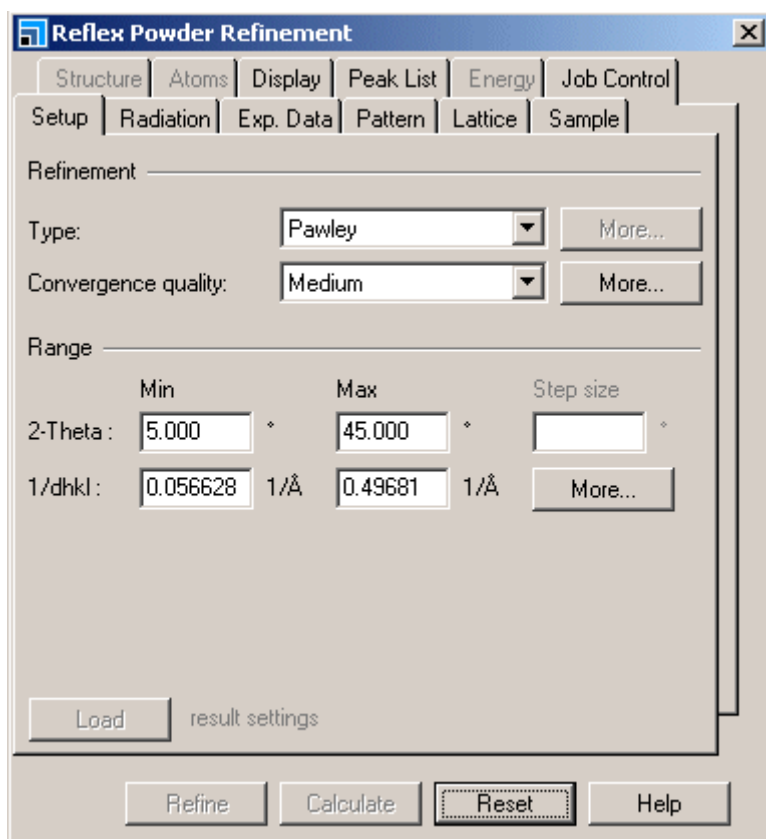
其次，计算粉末衍射谱并将它与实验数据显示在同一张图上。

注意：在这个阶段已经可以开始精修，但是此篇教程的目的是首先简单的比较一下模拟值和实验值，从而决定 R_{wp} 的开始值。

从工具栏中选择 Reflex 工具 ，然后选择 Powder Refinement，或者是从菜单栏上直接选

择 Modules | Reflex | Powder Refinement。

粉末精修对话框如下所示：



在计算衍射谱前，需要更改某些默认值。首先就是扫描参数的设置。

在 Setup 对话框中将 Min 2-Theta 的值从 5.00 改为 10.00，Max 2-Theta value 的值从 45.00 改为 90.00。

同样也可以改变模拟的放射源类型。

点击 Radiation 条目。

默认的 λ_1 和 λ_2 的值分别为 1.540562 和 1.54439。这些是对铜靶的修正。

现在需要更改图形的显示设置。图表中已经包含很多相关信息，可以将通常随计算结果同时出现的 observed markers 删除。

点击 Display 按钮，不选择 Show observed reflection markers。然后选择 Exp. Data 条目并选择 ak100.xcd，这表明这个数据将被用来计算。确保已激活 ak100.xsd 的 3D 模型，然后点击 Calculate 按钮。

此时，生成一张包括镁黄长石的模拟和实验粉末谱的图表。默认的计算类型是 Pawley 精修方法，因此计算结果给出的是 Pawley 精修结果。然而，在这篇教程中，是学习使用 Rietveld

精修，所以现在将精修类型改成 Rietveld 并重新计算一遍初始的衍射谱。

在 Setup 对话框中，将精修类型 Type 从 Pawley 改为 Rietveld。确保已激活 ak100.xsd。再一次点击 Calculate 按钮。

这次将显示 Rietveld 精修的计算结果，你会发现 Structure 和 Atoms 按钮处于激活状态。因为 Rietveld 精修方法允许对结构和原子参数进行修改，这跟 Pawley 方法是不同的。




注意：在这一步中进行的不是一个精修计算，而仅仅是这个过程的第一步。就相当于只是计算了一次单点能而不是能量最小化过程。

可以通过缩放和平移工具来更仔细的比较分析所选中的区域。

在图表上同时按住 R 键和鼠标左键。在需要分析的区域拖拽鼠标画出一个方框。放开鼠标。

图表上将显示所选的区域。可以通过点击 Chart Viewer 工具栏上的 Reset View 来重置画面。这里有很多可用的 chart viewer 工具，比如选择、缩放、平移、添加标记和重置画面。Chart Viewer 工具栏如下显示：



使用 Zoom  和 Translation  操控图表文件。点击 Reset View  按钮。

仔细检查拟合细节。尽管计算谱和实验谱吻合的较好，但是两者之间还存在偏移量。图表上方显示 Rietveld R_{wp} 和 R-factors 值。

R-factor 是用来决定结构质量的价值值，P 代表 pattern，W 代表 weighted。

$$R = 100 \left[\frac{\sum_l^n |I_{obs^l} - I_{calc^l}|}{\sum_l^n |I_{obs^l}|} \right]$$

I_{obs}^i 指实验的强度； I_{calc}^i 指计算的强度。n 指范围内的数据点的个数。

R_{wp} -factor 对于高角度的拟合非常重要。

$$R = 100 \left[\frac{\sum_l^n w_l (I_{obs^l} - I_{calc^l})^2}{\sum_l^n w_l I_{obs^l}^2} \right]^{1/2}$$

2、设置 Rietveld 精修参数

在这部分，为精修设置精修计算参数。

从工具栏中选择 Reflex  按钮，然后选择 Powder Refinement。或者是直接从菜单栏中选择 Modules | Reflex | Powder Refinement。

首先，将 2θ 的范围设置为 10-50。

注意: Reflex 模块中的某些部分是相关联的, 如果在 Powder Diffraction 对话框中改变 2θ 值, 那么 Powder Refinement 中相应的值也会改变。放射源类型也是全局性的设置。

在 Setup 对话框中，将 Max 2-Theta 最大值从 90 改成 50。

下一步，检查放射源类型是否设置正确。

点击 Radiation。

确认 λ_1 和 λ_2 的对于铜靶的默认值分别为 1.540562 和 1.54439。设置已经全部完成，现在准备进行第一步的精修。

3、精修结构

在这部分，将设置所有的精修变量。首先，通过 background 功能来设置 Rietveld 精修变量，并修改晶胞尺寸。测量因子由 Reflex 自动调整。

选择 Setup 对话框，点击 Convergence quality 旁的 More... 按钮，来显示 Refinement Convergence Options 对话框。确认 Number of cycles 是否为 2，然后点击 OK。

默认的循环值为 2。如果需要可以增加循环，但是在这个案例中 2 次循环已经足够了。

Convergence quality 选项提供了一种快捷，单击选择所有参数的方法，这项能够控制模拟的速度和精确度。有四个选项：

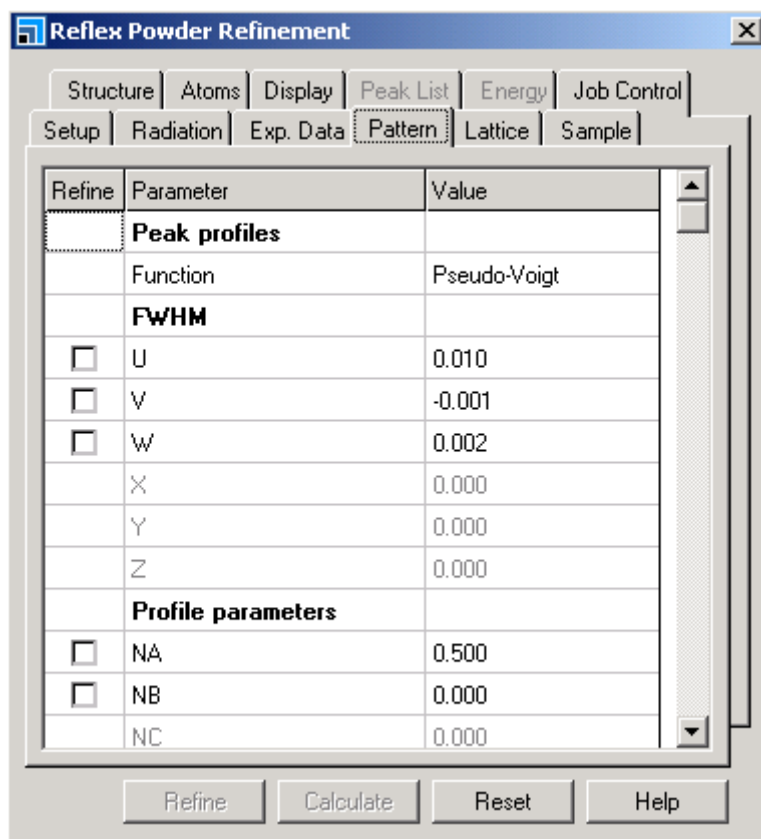
- Coarse
- Medium
- Fine
- Ultra-fine

四种级别的设置中，随计算机时的增加准确度也随之增加。每项设置参数都是经过优化的。所以，理想地说，选择其中一组参数比单独地手动设置更好。

下一步，进行背底设置。

选择 Pattern 对话框。

Pattern 对话框如下所示：

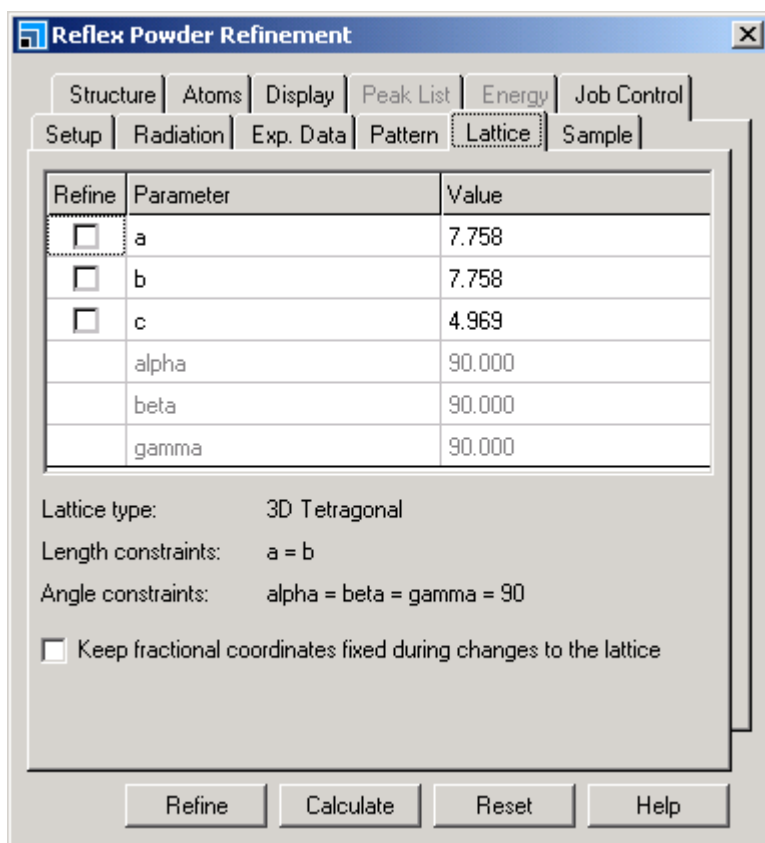


注意：在这个案例中，正在调整的并不是零点。就像在例子中看到的那样，零点的错误将导致体系峰的改变。然而，峰的改变也有可能是由于错误的晶胞尺寸。因为这个原因，粉末衍射技术方面细心的技术人员通常确保衍射计校准在 0.05° 范围内。因此，零点设置比前者更重要是受怀疑的。无论如何，在每次晶胞大小修正后应该进行零点修正。

下一步，修正晶胞参数。

选择 Lattice 条目。

Lattice 对话框如下所示：



在 Project Explorer 中双击 ak100.xsd。

检查将要修正的晶胞参数。

检查 a 和 c 值。

在进行下一步计算之前，确保计算过程中使用的都是分数坐标。

选中 Keep fractional coordinates fixed during changes to the lattice。

现在对峰形进行修正。Rietveld 精修方法提供了 9 种峰形选项。默认的为 Pseudo-Voigt。Pseudo-Voigt (pV)峰混合了 Gaussian (G)和 Lorentzian (L)峰的形式。

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G$$

$$\eta = A + B(2\theta)$$

A、B 为可更改的混合参数。

打开 Pattern 对话框。向下滚动到 FWHM 部分并选择 W。将值改为 0.2。在 FWHM parameters 中选择 U 和 V，将它们的值改为 0.00。在 Profile Parameters 部分，选择 NA 和 NB 混合参数。

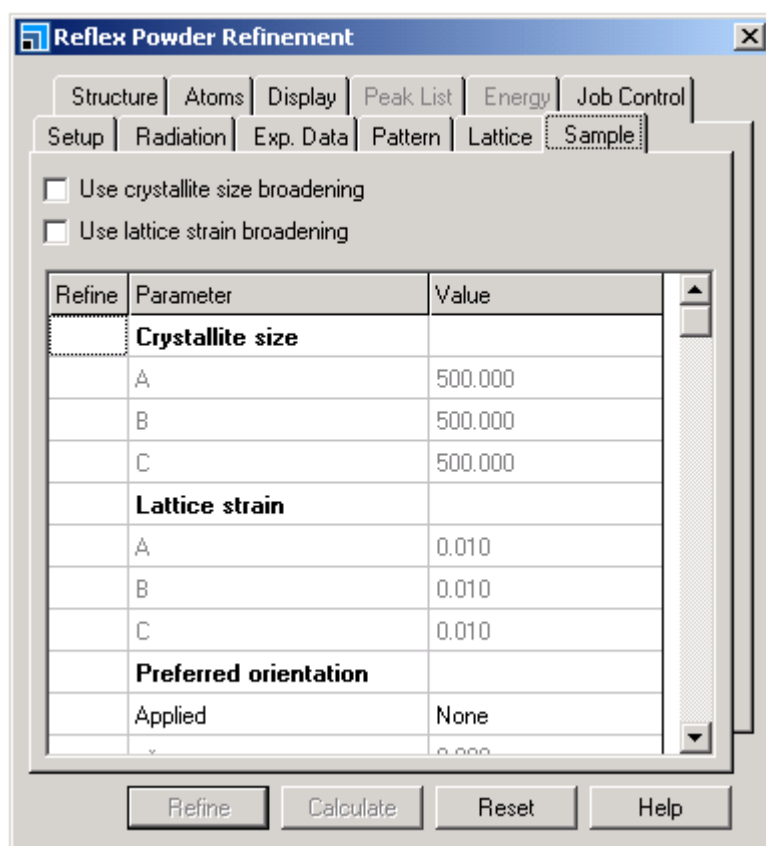
现在准备进行精修。

在 Project Explorer 中双击 ak100.xsd，使其激活。在 Powder Refinement 对话框中点击 Refine 按钮。

R_{wp} 值精修到 10%左右， R_p 精修到 7%左右。这些都非常低，表明了这个结构很可能就是正确结果。

最后一步，精修优先取向参数。这些在 Sample 对话框中。

点击 Sample 条目。



滚动到 Preferred Orientation

点击 Applied 旁边的单元格并选择 March-Dollase。点击 RO。

确保 ak100.xsd 已激活，点击 Refine 按钮。

这次拟合的效果有所提高。 R_{wp} 值减小到 8%。

使用缩放和平移工具来查看图表。

现在已经完成了结构的精修过程。

本教程结束。

neotrident

使用 Reflex Plus 来解析 3-氯-反-苯丙烯酸的结构

目的：介绍 Powder Solve 工具，并举例说明是如何从实验粉末衍射数据来解析晶体结构。

模块：Materials Visualizer, Reflex Plus, Discover

耗时：🕒🕒🕒

先决条件：无

背景

MS 软件中的 Reflex Plus 是一个从粉末衍射数据中来解析结构的模块。使用 Reflex Plus 来确定结构需要四个步骤，分别是指标化，Pawley 拟合，解析结构和 Rietveld 精修。

简介

教程中介绍到在 MS 软件中如何使用 Powder Solve 工具从粉末衍射数据中来解析一个晶体结构。从中可以学习到如何指标化一个粉末谱，完成 Pawley 精修，选择一种空间群，提供一种分子模型，解析晶体结构并完成最后的 Rietveld 精修。


本教程将介绍如何使用实验上的粉末衍射数据来解析反-3-氯苯丙烯酸（CTCA）的结构。

内容包括：


- 启动
- 指标化
- Pawley 精修及选择空间群
- 搭建并优化分子
- 解析晶体结构
- Rietveld 精修

解析反-3-氯苯丙烯酸（CTCA）的结构

1、启动

从桌面上双击 MS Modeling ，打开 MS 程序。选择 Create a new project 并点击 OK。在 New Project 对话框中，输入文件名 structure_solution，点击 OK。

现在导入 CTCA 的粉末衍射谱。

点击 Import  按钮。从 Files of type 的下拉菜单中选择 Common Chart Files。双击 Examples 文件夹，依次打开 Reflex | Experimental Data。导入 3-Chloro-trans-cinnamic_acid.3cam 文件。

在 Project Explorer 中，右键单击 3-Chloro-trans-cinnamic_acid.xcd 并选择 Rename，将文件名改为 CTCA。文件扩展名.xcd 自动显示出来。

2、指标化

下一步，确定用来进行指标化的衍射峰。为了便于自动进行衍射峰搜索，首先将粉末衍射谱背底噪音减去并使其变平滑。

在 Modules 工具栏中点击 Reflex 按钮 ，从下拉菜单中选择 Pattern Processing，弹出 Reflex Pattern Processing 对话框。

选择 Pattern Preparation 条目。在 Background 部分，点击 Calculate 然后选择 Subtract。

选择 Pattern Processing 条目。在 Smoothing 部分，将 Gaussian width 值设为 0.05 并点击 Smooth。关闭 Reflex Pattern Processing 对话框。

生成两个新的图表文件，激活的窗口为 CTCA (Background Removed) (Smoothed).xcd。现在来选择衍射峰。

从菜单栏中选择 Modules | Reflex | Powder Indexing，打开 Reflex Powder Indexing 对话框。选择 Peaks 条目。将 Low amplitude cutoff 改为 1，点击 Search。

对于指标化过程来说，在衍射谱的低角度范围内选择所有的衍射峰是非常重要的。同时还须避免选择那些与衍射峰不相关的峰形。因此，须经常检查自动搜索衍射峰的结果。

从 Chart Viewer 工具栏中，使用 Zoom  和 Translation  工具，来检查粉末衍射谱在 4° 到 20° 的区域。

如果需要更改，可以通过 Peak Marker  工具来添加或删除。然而，这个例子中不需要进行修改。

现在准备指标化粉末衍射谱。

从 Powder Indexing 对话框中选择 Setup 按钮。indexing program 选为 TREOR90，并选上全部的 Crystal systems to test。

衍射谱是通过铜靶来测量，所以不需要更改波长的默认值。

在 Powder Indexing 对话框的底部点击 Index。

当 TREOR90 完成后，指标化结果的表格文件将弹出。检查结果，列出的晶胞参数的优劣通过 figure of merit (FOM) 来判断。

给出得到的结果：

crystal	volume	a	b	c	α	β	γ
system							

使用从 TREOR90 得到的结果，产生一个空的 3D 晶胞。

激活指标化结构的表格文件。在 Powder Indexing 的底部点击 Create cell。

生成一个名为 CTCA (Background Removed) (Smoothed)1.xsd 的文件。

在 Project Explorer 中，右键单击 CTCA (Background Removed) (Smoothed)1.xsd，并重命名为 CTCA。文件的扩展名.xsd 是自动显示出来。

关闭 Powder Indexing 对话框。

3、Pawley 精修方法及选择空间群

从菜单栏中选择 Modules | Reflex | Powder Refinement，打开 Powder Refinement 对话框。

选择 Setup 条目并点击 Convergence quality 右侧的 More...按钮，打开 Refinement Convergence Options 窗口。将 Number of cycles 值从 2 改为 5，点击 OK。

Convergence quality 选项提供了一种快捷的，单击选择所有参数设置的方法，它控制着模拟的速度和精确度。包括四个选项：

- Coarse
- Medium
- Fine
- Ultra-fine

Convergence quality 的默认值为 Medium。改变 Number of cycles 后，系统将自动地将 Convergence quality 从 Medium 改为 Customized。

选择 Radiation 条目，关闭 λ_2 选项。因为实验数据仅仅通过铜的 λ_1 放射线来测量。

选择 Pattern 条目，确保从 Peak Profiles 的下拉菜单中选择 Pseudo-Voigt。关闭精修 profile parameters: U, V, W, NA, NB 和 Zero Point Line Shift。将 Asymmetry Correction 从 None 改成-Baldinozzi，允许 P1, P2, P3 和 P4 参数的精修。20 个背底系数的精修在默认状态下都处于打开状态。

激活包含空的晶胞的 3D 模型文件，在 Lattice 对话框中选择精修全部晶胞参数。

选择 Display 对话框，选中 Display simulation/experiment difference。

在 Exp. Data 对话框中，从图表文件 CTCA.xcd 中选择 Pattern 1。Pattern 1 是初始数据，Pattern 2 是计算过背底的数据。

在 Powder Refinement 对话框的底部点击 Refine 按钮。

比较模拟和实验上的粉末谱。

两者数据的吻合很好，说明这个晶胞是正确的。

打开 Powder Indexing 对话框，激活 CTCA.xsd。选择 Space Groups 并点击 Search。


生成一个包含单斜空间群的表格文件，这些数据根据 figure of merit 数值排列。得到最高 figure of merit 的空间群是 P 21/c，是单斜晶系中最常见的空间群。现在搭建一个拥有正确空间群的晶胞。

从表格文件中，选择第一行 CTCA.xgd。在 Powder Indexing 对话框的底部点击 Create Cell。

现在使用 Pawley 精修来重新选择空间群。

在 Powder Refinement 对话框的底部点击 Refine 按钮。

保存当前参数设置。

从工具栏中选择 Reflex  工具，然后选择 Save Settings... 或者直接从菜单栏上选择 Modules | Reflex | Save Settings...

在 Save Reflex Settings 对话框中，输入 CTCA 点击 OK。

在进行本教程下一部分时，需要保存至今为止的数据结果。

关闭 Powder Indexing 和 Powder Refinement 对话框。从 MS 程序的 File 菜单中选择 Save Project，然后从 Window 菜单中选择 Close All。

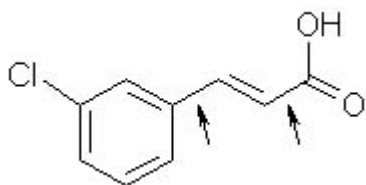
4、搭建及优化分子

在解析结构过程中需要创建一个分子模型。

在 Project Explorer 中，右键点击 structure_solution，从 New 下拉菜单中选择 3D Atomistic Document。将此文件重命名为 molecule。

使用 Sketch 工具来绘制 CTCA 分子。

CTCA 的分子模型如下图所示：



从工具栏中选择 Discover  工具，然后选择 Minimizer。或者直接从菜单栏中选择 Modules | Discover | Minimizer。

系统将自动选择 COMPASS 力场，不需要对默认设置进行修改。


在 Discover Minimization 对话框的底部点击 Minimize。

计算结果保存在 molecule Min 文件夹中。

关闭 Discover Minimization 对话框和文本文件 molecule Min\molecule.out。

从 Sketch 工具栏的 torsions  上选择 Measure/Change 工具。点击 C-O 键旁边的 O-H 键，产生一个 torsion monitor。

在 Properties Explorer 中，Filter 选择 Torsion，将扭转角度调为 180° 或 0°，依赖于哪个值更适合。

点击 Selection 按钮 ，在模型窗口中选择 torsion monitor，用 DELETE 键删除。

关闭 Properties Explorer。


5、解析晶体结构

首先将 CTCA 分子放入到空的单胞中并选择自由度。

点击包含优化后的 CTCA 分子模型的窗口，并按下 CTRL-C。

在 Project Explorer 中，双击 CTCA1.xsd 打开空的晶胞的模型。点击 CTRL-V，将分子复制到晶胞中。

因为体系空间群的作用，在晶胞中产生四个分子。现在将每一个分子定义为一个运动组。一个运动组是一组，在结构解析搜索过程中，通过相同的平移和转动自由度来描述的原子。

从工具栏中选择 Reflex  工具, 然后选择 Powder Solve。或者直接从菜单栏中选择 Modules | Reflex | Powder Solve。

在 CTCA1.xsd 原子模型中, 选择其中一个原子。单击右键从下拉菜单中选择 Select Fragment, 从而选择整个分子。

在 Powder Solve 对话框中, 选择 Structure Params 条目, 点击 Create。

在模型窗口内任意点击一次, 取消上一步的选择。

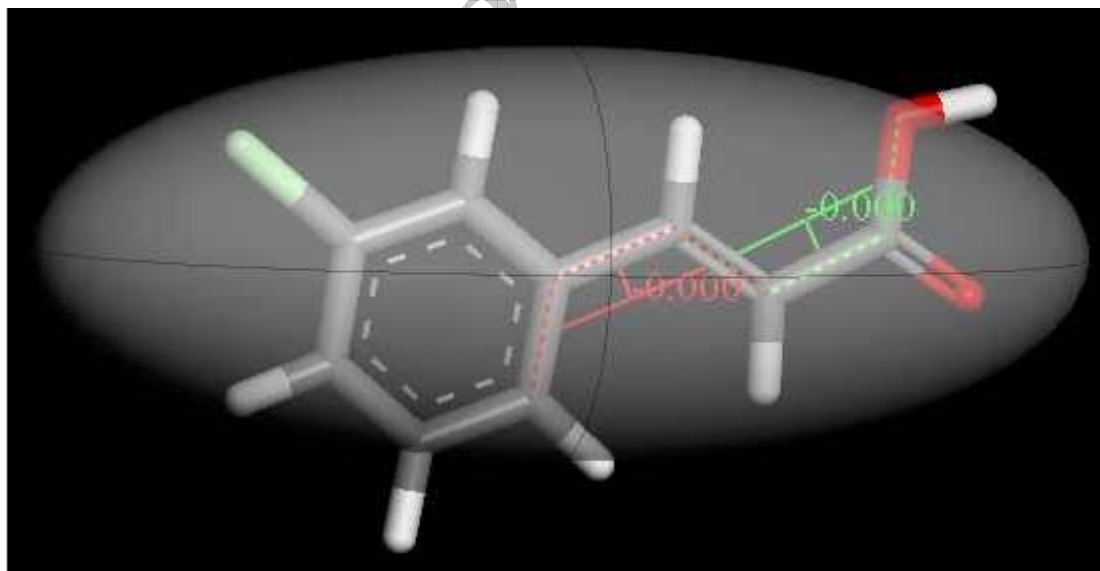
每一个运动组都有内在的转动自由度。这可以通过 torsion monitors 工具很容易地定义出来

从 Sketch 工具栏中的 torsions  工具中选择 Measure/Change 工具。

从晶胞中选择一个分子用 torsion monitors 来定义转动自由度。

选中 CTCA 分子结构中用箭头标明的其中一个键。在这个键的周围将出现 torsion monitor。同样的方法来选中另一个用箭头标记出来的键。

当定义好两个键以后, 分子将如下图所示:



所有的自由度都总结在 Structure Params 中。

确保选中 Structure Params 栏中所有的精修选项。

每一步 Monte Carlo 计算所耗的 CPU 时间与原子数目成比例。X 射线在氢原子上的散射相对于其他元素来说相当小。通过忽略氢原子的散射, 将会很明显地提高计算速度。另一方面,

忽略氢原子散射的对总的散射强度的微小贡献, 这个小的额外的误差将会增加解析结构过程的难度。并没有明确的规则说明是否应该计算氢原子上的散射。在本教程中, 将会在结构解析过程中忽略氢原子的散射。

不选择 Use Hydrogen。

在 Pawley 精修步骤中已经选择了实验上的粉末衍射谱。然而, 有时希望能够使用正确的数据设置来检验。

从 Powder Solve 对话框中选择 Exp. Data 条目。同时选择 CTCA.xcd 图表的 Pattern 1 和实验粉末衍射数据。

从 Powder Solve 对话框中选择 Setup 条目。

在 Solve 部分从 Method 的下拉菜单中选择 Simulated Annealing, 将 Number of cycles 值设为 10。

激活 CTCA1.xsd 模型文件。检查所提议的步数。

点击 Setup 条目上的 More...按钮, 检查 Powder Solve Options 对话框。

系统将自动设置起始温度、结束温度和步数的多少。在 Monte Carlo 模拟退火过程开始计算后, 这些参数才会显示出来。关闭 Powder Solve Options 对话框。

从 Powder Solve 对话框中选择 Job Control 条目。

激活 CTCA1.xsd 文件, 在 Powder Solve 对话框的底部点击 Solve 按钮。

在 Job Explorer 一栏中, 会告知计算的进程。一段时间后, 显示出两张图表文件。在计算还在运行时, 可以重新整理已经打开的文件或者是关闭其中的一部分。

从 MS 软件的 File 菜单中选择 Save Project。

除了那些以 CTCA1 Reflex PSolve开头的文件, 关闭其他所有的文件。

如果愿意, 可以使用 MS 软件的 Window 菜单来重新排列所打开的窗口。

计算完成后, 最佳的晶体结构将保存在 CTCA1 Reflex PSolve\CTCA1.xsd 模型文件中。

在进行下一步计算之前, 首先需要比较计算及实验粉末衍射谱。

在 Project Explorer 中, 双击打开 CTCA1 Reflex PSolve\CTCA1 Solution.xcd。从视觉上比较计算及实验粉末衍射谱。

在 Project Explorer 中, 双击打开文本文件 CTCA1 Reflex PSolve\CTCA1.txt, 并查看其内容。

经过几步循环以后，将找到解析出来的最低 R_{wp} 值。0.1% 的差异是可以忽略不计的。因此，可以假定全局最优已经找到。

最后，检查最佳解决方案的晶体结构，这些集中到原子的重叠及氢键的分配。

在 Project Explorer 中，双击打开 CTCA1 Reflex PSolve\CTCA1 Solution.xsd。

从 Atoms & Bonds 工具栏中点击 Calculate Hydrogen Bonds 按钮 。检查晶胞结构。

在 3D 模型中点击右键，从下拉菜单中选择 Display Style。

在 Lattice 对话框中更改 a, b 和 c 的值。

现在来查看在结构搜索过程中产生的其它结构。

在 Project Explorer 中，双击打开轨迹文件 CTCA1 Reflex PSolve\CTCA1.txt。

从 Powder Solve 对话框中选择 Analysis 对话框，点击 Analysis 按钮。

生成一个表格文件，其中显示出在轨迹文件中所包含的晶体结构的 R_{wp} 值。在每一个有较高 R_{wp} 值的新的循环中， R_{wp} 值在循环过程中单调递减。

确保 R_{wp} 值和轨迹文件 CTCA1 Reflex PSolve\CTCA1.txt 同时显示在工作区域。

从 Chart Viewer 工具栏中选择 Selection 工具 。点击图表上的数据点，将会在轨迹文件中显示相关的晶体结构。

在结束这部分之前，需要关闭一些窗口，并且准备一个 3D 模型文件进行 Rietveld 精修。

从 MS 软件的 File 菜单中选择 Save Project。

除了 CTCA1 Reflex PSolve\CTCA1.xsd 和 CTCA.xcd，关闭其它窗口。

在 Project Explorer 中，右键单击 structure_solution，从 New 的下拉菜单中选择 3D Atomistic Document。将新文件重命名为 CTCA_Rietveld。


激活 CTCA1 Reflex PSolve\CTCA1.xsd 文件，点击 CTRL-C，将上面的内容复制到剪切板中。

双击激活 CTCA_Rietveld.xsd 文件并按下 CTRL-V，将剪切板上的内容复制过来。

从 MS 软件的 File 菜单中再一次地选择 Save Project。

6、Rietveld 精修

在 Rietveld 精修中，各种各样的参数将同时被优化，来提高计算和实验的粉末衍射谱的吻合度。可以从精修轮廓参数、背底参数、晶胞参数、衍射谱零点值得改变、运动组的位置和方向以及扭转角。

从工具栏中选择 Reflex 工具 ，然后选择 Powder Refinement。或者直接从菜单栏中选择 Modules | Reflex | Powder Refinement 来显示 Powder Refinement 对话框。

选择 Setup 条目并点击 Convergence quality 旁的 More...按钮，弹出 Refinement Convergence Options 对话框。确认 Number of cycles 值为 5，然后点击 OK。

在 Setup 对话框中，将精修 Type 从 Pawley 改为 Rietveld。

在 Powder Refinement 对话框中查看不同的复选框。

在 Structure 对话框中，选中 Use Hydrogens。

在 Lattice 对话框中，选中 Keep fractional coordinates fixed during changes to the lattice。

激活 CTCA_Rietveld.Xsd，并且点击 Powder Refinement 对话框底部的 Refine 按钮。

Rietveld 精修将会使 R_{wp} 值降低 2%。通过增加精修参数，能够更进一步地改良 R_{wp} 值。然而，CTCA 的晶胞结构的确定已经基本结束。

本教程结束。

无机化合物 FIN31 的结构确定

目的：图解怎样用粉末溶解工具来解决无机化合物的晶体结构。

模块：Materials Visualizer, Reflex Plus, VAMP。

介绍

在本教程中，你将定出无机化合物 FIN31($\text{Ca}_3\text{F}(\text{PO}_4)_3$)的晶体结构。在正在进行的认证研究中，FIN31 是用 Reflex Plus 确定的几种无机晶体结构之一。


确定 FIN31 的结构

1. 开始。

首先，打开 Material Studio 程序，新建一个工程。

双击桌面上的 MS Modeling  图标开始建模。选中 Create a new project 并点击 OK。在 New Project 对话框输入文件名 FIN31 并点击 OK。

现在可以调取 FIN31 的粉末衍射图样。


点击 Import 按钮 ，从 Files of type 下拉列表选中 Common Chat Files, 双击 Examples 文件夹，然后是 Reflex, 接着是 Experimental Data。选中并调用 fin31.3cam。

注：被调用后，数据文件的扩展名会自动从.3cam 变为 .xcd。

2. 指标化

在本部分中，将会对衍射图样进行处理并且自动得到衍射峰。用这些选定的峰值可以通过检索算法 TREOR90 来确定晶格常数。

粉末衍射图样将用铜 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 来测量。为了推进衍射峰的自动搜索，要把背底给减掉，将粉末衍射图样弄平滑，并去掉 $K\alpha_2$ 的衍射峰。

点击 Modules 工具条上的 Reflex  按钮并从下拉菜单中选取 Pattern Processing，将会出现 Reflex Pattern Processing 对话框。

选取 Pattern Preparation 条目。在 Background 部分，先点击 Calculate 然后点击 Subtract。



选取 Pattern Processing 条目。在 Smoothing 部分，把高斯宽度设为 0.05 然后点击 Smooth。

选取 K alpha 2 条目。在 $K\alpha_2$ stripping 部分，点击 Strip。关闭 Reflex Pattern Processing 对话框。

这样就创建了三个新的图表文档。当前激活的文档是 FIN31 (Background Removed) (Smoothed) (Stripped).xgd。现在可以自动获取峰值。

从菜单栏中选中 Modules | Reflex | Powder Indexing 来显示 Reflex Powder Indexing 对话框。选取 Peaks 条符，把 Low amplitude cutoff 改成 2 然后点击 Search。

对于指标化来说重要的是选择衍射图样在低角度区的所有衍射峰并且要把非衍射特征的峰排除在外。你要时时检查自动峰值搜索的结果。当要去掉 $K\alpha_2$ 的辐射峰时，你必须确认强 $K\alpha_1$ 峰附近残留的次要 $K\alpha_2$ 峰都已经被清除掉。

用 Chat Viewer 工具条上的 Zoom  和 Translation  工具来检查在 5°到 50°范围内的粉状衍射图样。

如果要知道更多关于图表操作的信息，请参阅主题 Chart mouse and keyboard actions 。

如果要作改变的话，你可以通过 Peak Marker  工具来添加或移动峰。不过在本例中，我们不需要这样做。

现在你已经准备好检索粉状衍射图样了。

在 Powder Indexing 对话框中选取 Setup。选定 TREOR90 作为检索程序，把 Crystal 系统中的所有框都钩成 test section。本例中，衍射图样是用铜射线来测量的，因此你不用改变默认的波长。

点击 Powder Indexing 对话框底部的 Index 按钮。

当 TREOR90 完成以后，会在一个带网格的窗口中显示检索程序的结果。检查这一结果。得到的原胞的品质是由优值(FOM)来衡量的。在 FIN31 的例子中，正确的原胞是六角晶系的，体积是 526 \AA^3 ， $a=b\sim 9.4 \text{ \AA}$ 而 $c\sim 6.9 \text{ \AA}$ 。

用 TREOR90 得到的结果，可以在一个空的原胞中生成 3D 模型。

点击包含检索结果的网格文档来激活它。在 Powder Indexing 对话框底部点击 Create Cell 按钮。

一个新的名叫 FIN31 (Background Removed) (Smoothed) (Stripped)1.xsd 的文档就创建好了，这个文档里包含了与 TREOR90 搜索结果相匹配的一个空的原胞。

在 Project Explorer 中，右键点击 FIN31 (Background Removed) (Smoothed) (Stripped)1.xgd 并从 context 菜单中选取 Rename。把文件名改成 empty_cell。文件扩展名 .xsd 会自动赋予。关闭 Powder Indexing 对话框。

从菜单栏中选取 File| Save Project。

3. Pawley 精修

在 Pawley 精修中，所有的峰值强度被当成变量随背底参数，波形参数，晶胞参数和衍射图

样的零点偏移作调整以尽最大可能使衍射图样的模拟和实验一致。

Pawley 精修的主要目的是提供确定结构要用的背底参数，波形参数，晶胞参数和零点偏移。另外，这也可以用来检验检索结果，因为如果结果不正确的话粉状图样模拟和实验的结构会有明显的差别。在这个过程中，原胞的空间群应该不变。因此，可以默认设定这个六角原胞的对称性为 P3。

从工具栏中选取  工具，接着在菜单栏中选中 Powder Refinement 或者选择 Modules|Reflex|Powder Refinement。
选择 Setup 条目并保证 Refinement Type 被设为 Pawley。

Pawley 精修是循环进行的。在每个循环中，首先是峰值强度和背底参数被优化，其它的参数保持不变。第二步，峰值强度和背底参数固定，其它参数精修。默认的循环圈数是 2。通常这个值太小了不足以运行一次程序就能收敛，因此要增大它。

选择 Setup 条目，点击与 Convergence quality control 相关的 More... 按钮来显示 Refinement Convergence Options 对话框。把 Number of cycles 从 2 改成 5 并点击 OK。

Convergence quality option 提供了一种快捷的，只要点击一下的方法来选择所有的控制模拟速度和精度的参数。这里有 4 个选项：

- Coarse
- Medium
- Fine
- Ultra-fine

这四个渐进增加的精度等级会延长计算时间。每个参数集都被优化了，理想的状况，你要选择一组参数而不是手动地区设定个别参数。默认情况下，Convergence quality 是被设为 Medium。改变循环圈数将自动把 Convergence quality 从 Medium 变为 Customized。

2 θ 的范围也要调成与粉状衍射图样匹配。

在 Setup 条目中，把 2-Theta 范围从 5°-45° 改成 15°-85°。当输入新范围以后，按下 TAB 键。不要按 RETURN，不然会立即运行 Pawley 精修。

由于默认的辐射设置与实验中用来测量粉状衍射数据的设置相同，因此不必作任何改动。

选中 Exp. Data 条目，从图表文档 fin31.xcd 中选择 Pattern 1。Pattern 1 是原始数据，Pattern 2 则是计算结果。

在 Pattern Parameters 条目中，选上精修波形参数 U, V, W, NA, NB 和零点线偏移。20 个背底参数的精修是默认选上的。

如果 empty_cell.xsd 不是当前激活文档的话，在 Project Explorer 中双击它。

在 Lattice Parameters 条目中，选择精修所有的晶格常数。

最后，修改显示选项，开始 Pawley 精修。

当进行 Pawley 精修时，循环圈数和当前的 R_{wp} 值会在 Materials Visualizer 窗口的底部显示。五次循环后， R_{wp} 值应该在 7.8% 左右。计算结束时，会打开一个图表文档。

对比模拟和实验的图样。

计算和实验的结果应该符合得很好，这证明原胞是正确的。最终的 R_{wp} 值显示在图表文档的顶部。 $R_{wp}(w/o\ bck)$ 是减去背底后计算得到的加权 Rietveld 参数。

为了确保精修已经收敛了，需要再运行一次。


在 Project Explorer 中，双击激活 empty_cell.xsd。

点击位于 Powder Refinement 对话框底部的 Refine 按钮。

当第二次运行五个循环以后， R_{wp} 值应该差不多是 7.75%。

注：Pawley 精修或 Rietveld 精修是默认在你的 MS Modeling 用户中同步运行的。不过，如果把 Job Control 条目中的 Run synchronously 关闭掉，那么这些工作可以在远程服务器上运行。

现在，Pawley 精修完成了，把参数保存下来。

从工具条中选择 Reflex  工具，然后选取 Save Settings...，或者从菜单栏中选择 Modules | Reflex | Save Settings...。

在 Save Reflex Settings 对话框中，输入文件名 empty_cell 并点击 OK。

设定文档 empty_cell-Powder Refinement 就被添加到 Project Explorer 的文件列表中去了。双击这个文档，就可以调取最近一次的精修参数。

保存工程，然后开始下一部分。

在菜单条中选取 File | Save Project。

4. 空间群的选取

现在你要鉴定这个晶体结构是属于什么空间群。对给定晶格，Reflex 提供了估测所有空间群可能性的功能，这是基于 Pawley 精修所得到的强度的 ([Markvardsen et al., 2000](#))。

打开 Powder Indexing 对话框，确认 empty_cell.xsd 已经被激活。选择 Space Groups 条

目，点击 Search。

随后生成了一个带格子的文档，按优值列出了所有六角和三方的空间群。3 个空间群 P63/m, P63 和 P6322 拥有最高的优值，在一般情况下，可以一个个地尝试空间群直到晶体结构被确定。不过，本教程中只需考虑正确的空间群，即 P63/m。


现在要生成一个包含正确空间群设置的 3D 原子文档。

选择网格文档 empty_cell.xgd 的第一行。点击位于 Powder Indexing 对话框底部的 Create Cell。重命名这个新的 3D 原子文档为 empty_cell_P63m_refined.xsd。

在选定的空间群下重复 Pawley 精修。

在 Powder Refinement 对话框中，点击 Refine。

最后，保存精修参数和工程。

从工具条中选取 Reflex  工具，然后选择 Save Settings...，或从菜单条中选取 Modules|Reflex|Save Settings...。

在 Save Reflex Settings 对话框中，输入文件名 empty_cell_P63m 并点击 OK。

从菜单条中选取 File|Save Project。

5. 准备初始模型

这部分中，你要准备一个初始模型来确定结构。你要确定在这个非对称的晶胞中要用多少个原子来建模，原子的一般位置和特殊位置怎样分布。

提示：当你构建时犯了错误，你可以通过选择 MS Modeling 菜单条中的 Edit|Undo 来取消所作的修改。

在上一个部分的最后，你把空间群设为了 P63/m，并在此之下进行了 Pawley 精修。现在，你需要把这个空的晶胞复制一份。你可以通过改变一个选项来确认原子没有被自动放置在特殊位置上。

在 Project Explorer 中，双击激活 empty_cell_P63m_refined.xsd 文档。从 MS Modeling 菜单条中选取 File|Save As 并将文件保存为 empty_cell_P63m。扩展名 xsd 将自动添加上去。

从 MS Modeling 菜单条中选取 Build|Crystals|Rebuild Crystal。

选择 Options 条目，钩上 Ignore special positions。



点击位于 Rebuild Crystal 对话框底部的 Rebuild 按钮。

FIN31 的化学成分是 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ，它的密度接近于 3.2 g/cm^3 。为了知道要在这个非对称晶胞中放置多少个均匀单位，需要加一个规则单位，然后比较计算和实验的密度。

先从 Ca 离子开始。首先，生成一个包含一个 Ca 离子的模型。

在 Project Explorer 中，右键点击 project 名字 FIN31，并从下拉菜单中选择 New | 3D Atomistic Document。

右键点击 Project Explorer 中的新建文件，从下拉菜单中选择 Rename 并改名为 Ca。

从 Sketch 工具条中选取 Sketch Atom  工具。在 Sketch 工具条上点击 Sketch Atom to Use  上的选项箭头。从下拉菜单中选择 Periodic Table, 选择 Ca 并点击 OK。
左键在 3D 原子文档 Ca.xsd 中间点击一下, 然后按下 ESC 键。

在空的 P63/m 原胞中复制五个 Ca 原子。

从 MS Modeling 菜单条中选择 Edit|Copy。
在 Project Explorer 中, 双击激活 empty_cell_P63m.xsd。
从 MS Modeling 菜单条中选择 Edit|Paste 五次。


下一步, 在这个非对称原胞中添加上一个 F 离子。

创建一个包含 F 的 3D 原子文档。把 F 离子复制到 P63/m 原胞中。

最后, 把三个 PO₄ 离子放置到这个非对称原胞中。这一步有点复杂, 因为在复制和粘贴之前你要先构建一个 PO₄ 离子。

在 Project Explorer 中, 右键点击项目名 FIN31 并从 context 菜单中选择 New|3D Atomistic Document。
右键点击 Project Explorer 中的新文档, 从 context 菜单中选择 Rename 并把文件名改为 P04。

从 Sketch 工具条中选取 Sketch Atom  工具。

从 Sketch 工具条中选取 Sketch Atom 工具。在 Sketch 工具条上点击 Sketch Atom to Use  上的选项箭头。从下拉菜单中选择 Periodic Table, 选择 P 并点击 OK。
左键在 3D 原子文档 P04.xsd 中间点击一下, 然后按下 ESC 键。
把原子从 P 变为 O。点一下 P 原子旁边的 P04.xsd 文档, 再点一下 P 原子。P 原子和 O 原子之间会出来一个键。把这一过程再重复 3 次。

在 Sketch 工具条中, 点击 Clean  工具。确保 PO₄ 离子是四面体构型。

现在要用 VAMP 来优化几何结构。

从菜单条中选取 Modules|VAMP|Calculation。在 Setup 条目中把 Task 从 Energy 变为 Geometry Optimization, 把 Hamiltonian 改为 MNDO/d。把 Charge 设成 -3。选择 Job Control 条目, 点击 More..., 确保所有的 Update 框已被钩上, 图表和文本结果都已选上。在 VAMP 对话框底部点击 RUN。

这样, 在 Project Explorer 中, 就打开了一个新的名叫 PO4 VAMP GeomeOpt 的文件夹。计算过程中工作进程以图表和文本文档的形式出现。整个计算过程需要 3 分钟, 跟你的计算机 CPU 速度有关。优化结构会放置在新文件夹的 PO4.xsd 文档中。

你可以通过从不同角度观看 PO_4 离子来检查结果的正确性。

在 3D Viewer 工具条中选择 Fit to View 。

用指针键来旋转模型。

确保模型中置包含一个四面体的 PO_4 离子。

构建好 PO_4 离子后，把它复制到 P63/m 原胞中去。

从 MS Modeling 菜单中选择 Edit|Copy。在 Project Explorer 中，双击激活 empty_cell_P63m.xsd 文档。

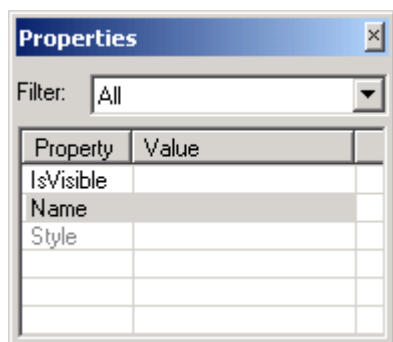
从 MS Modeling 菜单中选择 Edit|Paste。将这一步重复两次。

按下 CTRL-D，这样就取消选定的东西。

注：本教程中，你已经用 Clean 工具来优化了 PO_4 离子的几何结构。Clean 工具用标准键长和键角的表来优化分子结构。对于比 PO_4 更复杂的分子或离子，用 Clean 工具得到的结果的精度不足以确定结果。这种情况下，就要通过力场或量子化学计算来优化分子或离子。

现在要检验计算得到的密度。

从 MS Modeling 菜单中选择 View|Explorers|Properties Explorer 来打开 Properties Explorer。



选择 Symmetry System 条目，拉下属性列表的滚动条，直到找到密度为止。

在非对称晶胞中的一个规则单位的密度是 $19.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。这个值是实验值的六倍，实验值是 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。因此，这个非对称晶胞是规则单位的 $1/6$ ，即 $5/6\text{ Ca}$ ， $1/6\text{ F}$ 和 $1/2\text{ PO}_4$ 。由于这些数都小于一，所有离子都应该占据特殊位置。

注：本教程中，我们假设晶体结构全都是有序的。

根据国际结晶学表，P63/m 中的特殊位置有重数 2, 4, 6，而一般位置有重数 12。如果一个原子占据了重数为 m_s 的特殊位置，那么非对称晶胞中的原子分数是 m_s/m_g ，其中 m_g 是一般位置的重数。因此，在 P63/m 中重数 2, 4, 6 分别对应非对称晶胞中分数为 $1/6$, $1/3$ 和 $1/2$ 的离子。用这些分数，可以通过好几种方法来构建非对称晶胞。

Ion	Total content	Decomposition
Ca	5/6	1/6,1/6,1/6,1/6,1/6 (2,2,2,2,2)
-	-	1/6,1/6,1/6,1/3 (2,2,2,4)
-	-	1/6,1/6,1/2 (2,2,6)
-	-	1/2,1/3 (6,4)
F	1/6	1/6 (2)
PO ₄	1/2	1/6,1/6,1/6 (2,2,2)
-	-	1/3,1/6 (4,2)
-	-	1/2 (6)

由于在 P63/m 中只有 4 个特殊位置有重数 2，因此在非对称晶胞中就不可能有 5x1/6 的 Ca 离子。

另一个做法是，把离子放在一般位置上并调整它们的占位使得整个晶胞包含的原子与以 1.0 的占据率占据特殊位置时相同。在结构搜索时，根据全局搜索算法，离子应该移动到特殊位置上去，使得计算能和实验符合得比较好。在最后的结构确定时，离子应该被对称地复制一些并添加上去，这样特殊位置总的占据率是 1。

本教程中将会采用第二种方法。根据以上讨论，应该在非对称晶胞中引入两个 Ca 离子，其占据率分别为 1/2 和 1/3，引入一个 F 离子，占据率为 1/6，引入一个 PO₄ 离子，占据率为 1/2。

首先，把 3D 原子文档 empty_cell_P63m.xsd 中的所有原子都删除掉。

确保 empty_cell_P63m.xsd 已经被激活。

选中模型文档中所有的原子，用 lasso。把鼠标指针放到原子旁边，点击鼠标左键，并按下 Q 键。

用 DELETE 键把所用选定的原子删除掉。

下一步，先把两个 Ca 离子放入非对称晶胞中。为了使 Reflex Plus 能够在结构搜索时优化 Ca 离子的位置，你要把 Ca 离子定义成可移动的。另外，你要设置 Ca 离子的占据率。

在 Project Explorer 中，双击激活 Ca.xsd。

用 CTRL-A 选取 Ca 原子。

从工具条中选取 Reflex  工具，然后选择 Powder Solve 或是从菜单栏中选取

Modules|Reflex|Powder Solve。切换到 Structure Params 条目。在 Motion groups 部分，点击 Create。

在 Properties Explorer 中，切换到 Atom 条目。拉下属性列表的滚动条找到 Occupancy。

双击 Occupancy，在 Edit Occupancy 对话框中把 occupancy 改为 0.5。

从 MS Modeling 菜单栏中选择 Edit|Copy。

在 Project Explorer 中，双击激活 empty_cell_P63m.xsd。

从 MS Modeling 菜单栏中选择 Edit|Paste。

现在添加上第二个 Ca 离子。

在 Project Explorer 中，双击激活 Ca.xsd。

用 CTRL-A 选取 Ca 原子。

在 Properties Explorer 中，确保已经选取了 Atom 条目。拉下属性列表的滚动条找到 Occupancy。双击 Occupancy，在 Edit Occupancy 对话框中把 occupancy 改为 0.333333。

从 MS Modeling 菜单栏中选择 Edit|Copy。


在 Project Explorer 中，双击激活 empty_cell_P63m.xsd。

从 MS Modeling 菜单栏中选择 Edit|Paste。

接着添加上 F 离子。

在 Project Explorer 中，双击激活 F.xsd。

用 CTRL-A 选取 F 原子。

从工具条中选取 Reflex  工具，然后选择 Powder Solve 或是从菜单栏中选取 Modules|Reflex|Powder Solve。切换到 Structure Params 条目。在 Motion groups 部分，点击 Create。

用 Properties Explorer 把 occupancy 改为 0.166666。

从 MS Modeling 菜单栏中选择 Edit|Copy。


在 Project Explorer 中，双击激活 empty_cell_P63m.xsd。

从 MS Modeling 菜单栏中选择 Edit|Paste。

最后添加上 PO₄ 离子。

在 Project Explorer 中，双击激活 P0i.xsd。

用 CTRL-A 选取所有原子。

从工具条中选取 Reflex  工具，然后选择 Powder Solve 或是从菜单栏中选取 Modules|Reflex|Powder Solve。切换到 Structure Params 条目。在 Motion groups 部分，点击 Create。

用 Properties Explorer 把 occupancy 改为 0.5。这个改变将自动对所有选中的原子生效。

从 MS Modeling 菜单栏中选择 Edit|Copy。

在 Project Explorer 中，双击激活 empty_cell_P63m.xsd。

从 MS Modeling 菜单栏中选择 Edit|Paste。

在进入下一部分之前，验证一下初始模型的密度是否正确。你还要更改初始模型的名称，并保存工程。

用 CTRL-D 取消选中的东西。

在 Properties Explorer 中，选择 Symmetry System 条目来核查 Density。

把初始模型的名称从 empty_cell_P63m.xsd 改为 FIN31.xsd。

从 MS Modeling 菜单栏中选取 File|Save Project。

模型的密度应该是 3.2 g/cm^3 。

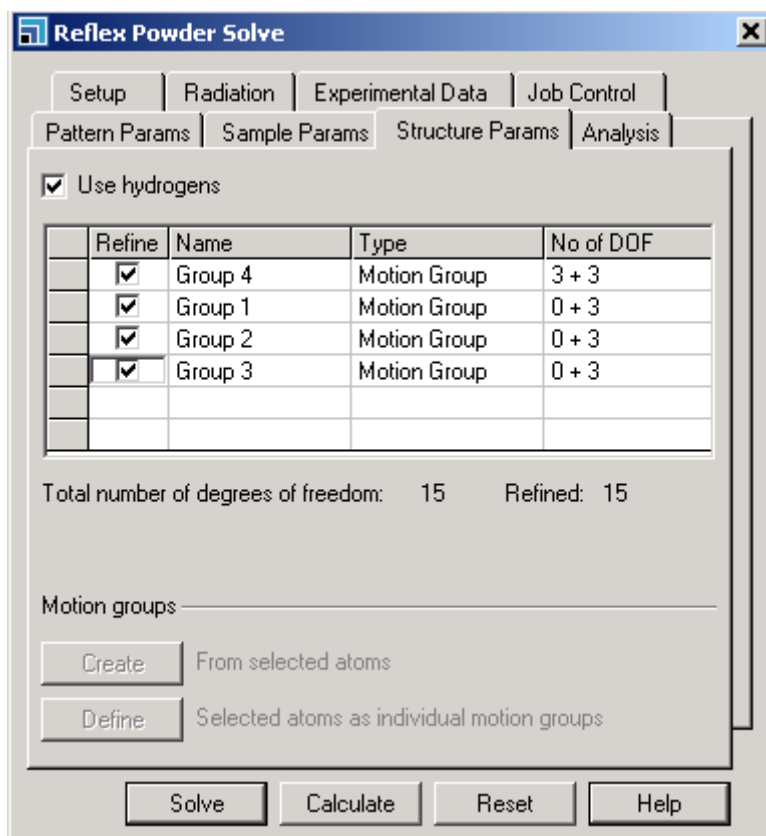
6. 确定结构

本部分中，你将确定 FIN31 的晶体结构。

当要确定一个结构时，选取系统的自由度，确定全局温度因子，选择一个全局优化算法，在计算机上运行。

首先，确认已经选取了优化相关的所有的结构自由度。

在 Powder Solve 对话框中选择 Structure Params 条目。钩上精修的所有 Motion Groups。这一步做好以后，Structure Params 条目应该和下面显示的一样：



Powder Solve 可以利用 MS Modeling 构建的服务器来运行。如果你的个人电脑是通过网络和其它计算机相连的话，那就可以设置网关，并远程运行计算，这样就不会占用你个人电脑上的资源。如果你是在 Windows 2000 或 XP 下运行的 MS Modeling，那么你可以把你的电脑设成服务器，默认网关是“My Computer”。

在 Powder Solve 对话框中选择 Job Control 条目。检查一下这个条目中的设置没有任何变动。

在确定结构时温度因子并没有被优化。通常来说，在确定结构时可以采用一个各向同性的全局温度因子，大小选用使被考察的晶体结构近似正确的那个值。就 FIN31 而言，晶体结构是在低温下测量的。那么平均的各向同性的全局温度因子就非常小，可以在确定结构时忽略。

从 Powder Solve 对话框中选择 Sample Params 条目。往下拉滚动条道 Temperature factors 部分，把 Applied 设成 None。

Reflex Plus 提供了两种全局优化算法，Monte Carlo simulated annealing 和

Monte Carlo parallel tempering。大部分模拟参数自动采用默认设置，不过用户要设置循环圈数和 Monte Carlo 的步数。

由于第一步循环不过找到所要得晶体结构，所以要多做几步。只有当几次循环过后得到的都是同一结构你才能说全局的最小值找到了。

默认地, Reflex Plus 会根据自由度的数目来估计所需的 Monte Carlo 的步数。

这个估计使用有机化合物来校验的, 而就无机化合物而言往往过大了。对无机化合物, 用比建议的步数小得多的一个数值是可取的。不过, 如果选取的步数过小, 那么有可能确定不了结构。因此, 检查一种结构是否出现在好几步循环中是一个非常重要的步骤。不然的话, 你要重做一个大步数的过程来验证你的结果。

在 Powder Solve 对话框中选择 Setup 条目。在 Solve 部分, 确保 Simulated Annealing method 已经被选上。

把 Number of cycles 设为 5。

把 Automatic 钩上, 看看建议的 Number of steps。去掉 Automatic 的钩, 把步数设为 300000。

现在已经准备好运行 Powder Solve 了。

在 Powder Solve 对话框的底部点击 Solve。

任务浏览器会给出计算进程的信息。过一些时间, 会出现两个图表文档。计算运行过程中, 你可以随便重排打开的文档或关掉一些。

从 MS|Modeling 菜单栏中选择 File|Save Project。你也可以选取 Window|Tile Horizontal 来重新架构你的窗口, 或者可以改变窗口大小来使它适合屏幕布局。

关闭所有由运行 FIN31 Reflex PSolve 打开的文档。

从 MS Modeling 菜单栏中选取 Window | Tile Vertically。

检查两个新的图表文档中的输出结果。

计算所需的时间取决于你的机器。在 Dell Latitude laptop, CPU 是 500MHz Pentium III 的话, 计算要花 20 分钟。

计算结束后再进行下一步。

在 Monte Carlo 退火程序模拟的最后几步循环中得到的最好的晶体结构并不一定就是要找的结构。找不到正确的晶体结构或者是由于 Monte Carlo 步数不够, 或者是没有在正确的空间群下进行搜索。还有一种可能是确定之前得到的刚性几何体没有估算准确。要仔细检查程序的结果才能知道是否找到了正确的结构。

首先要检查文本输出结果。文本输出结果里包含了每步循环找到的最好 R_{wp} 值。

如果在几步循环中都得到最小的 R_{wp} 值, 你就可以确信已经找到在给定空间群和自由度下的全局的最小值。

在 Project Explorer 中, 双击文本文档 FIN31 Reflex PSolve\FIN31.txt, 打开看一下。

R_{wp} 的最小值 21.7 % 出现了好几次。

R_{wp} 是唯一一个你要经常用模拟和实验图样来对比的值。对以最小的 R_{wp} 值对应的结构，模拟和实验的对比保存在图表文档 FIN31 Reflex PSolve\FIN_P63m Solution.xcd 中。

在 Project Explorer 中，双击图表文档 FIN31 Reflex PSolve\FIN_P63m Solution.xcd。
对比实验和模拟的粉状衍射图样。

在粉状衍射图样中，所有计算得到的峰值强度都与实验符合得很好。

最后，要仔细检查得到的最好结构。

在项目浏览器中，双击 3D 原子文档 FIN31 Reflex PSolve\FIN31 Solution.xsd。用 3D Viewer 工具条上的工具来观察这个结构。

也许在你预想的正确结构中会出现每种离子有某几个对称位的拷贝是重叠的。这种可能性非常小，因此在本例子中可以认为晶体结构已经确定了。

在进入下一部分之前，保存这个工程。

从 MS Modeling 菜单栏中选择 File|Save Project。

7. Rietveld 精修。

本部分中，你将应用 Rietveld 精修来得到一个更加精确的晶体结构。首先，要把得到的结构复制一份，并删除动态组。

在 Project Explorer 中，双击 3D 原子文档 FIN31 Reflex PSolve\FIN31 Solution.xsd。
从 MS Modeling 菜单栏中选择 File|Save As，把文件保存为 FIN31_intermediate.xsd。

选取 Selection  工具。按住 ALT 键，双击 3D 原子文档 FIN31_intermediate.xsd 中的一个动态组（灰色球体）。

按下 DELETE 来删除所有的动态组。

现在你要把所有的原子都精确地放置在特殊位置上。

从 MS Modeling 菜单栏中选择 Build | Crystals | Rebuild Crystal。

选择 Options 条目，选成 Check for atoms on special positions within 1.0 Å。

点击 Rebuild。

所有的原子都已经精确的放置在特殊位置上了。

当原子突然移动到特殊位置时它们的占据率不会自动改变。因此，要手动把所有原子的占据率重新设为 1.0。

按下 CTRL-A 全选。

在 Properties Explorer 中，选择 Atom 条目，下拉属性列表的滚动条直到找到 Occupancy 并把它设为 1.0。

确保 FIN31_intermediate.xsd 已经被激活。从 MS Modeling 菜单栏中选择 File | Save As，把文件保存为 FIN31_refinement.xsd。

现在你可以对晶体结构进行 Rietveld 精修了。首先，只精修原子位置。要精修原子坐标，每个原子都被定义为动态组。

关闭 Powder Solve 对话框，打开 Powder Refinement 对话框。

选择 Setup 条目。在 Refinement 步分钟，把 Type 设成 Rietveld。

确保 FIN31_refinement.xsd 已经被激活。按下 CTRL-A 全选。

选择 Structure Params 条目，点击 Define。

检查自由度列表。

对这个非对称晶胞中的 7 个不等价原子只定义了 12 个自由度，因为在特殊位置上的原子有些变换是对称性所不允许的。

当你开始 Rietveld 精修时，要确保其它参数没有被精修。另外，计算和实验的对比要在一个新的图表文档中显示。

选择 Pattern Params 条目，确保 U, V, W, NA, NB, Zero point 和 Background coefficients 的精修都已经关闭。

选择 Lattice Params 条目，确保 lattice parameters 没有被精修。

选择 Display 条目。在 View management 部分，把 Chart view 从 Replace 改成 New。

点击位于 Powder Refinement 对话框底部的 Refine 按钮。

结果中 R_w 应该在 8.81% 左右。

接着要对其它一些参数进行精修，包括各向同性的全局温度因子。

激活 FIN31_refinement.xsd。

选择 Pattern Params 条目, 打开 U, V, W, NA, NB, Zero point 和 Background coefficients 的精修。

选择 Lattice Params 条目, 打开 a, b, c 精修。把 Keep fractional coordinates fixed during changes to lattice 钩上。

选择 Display 条目。在 View management 部分, 把 Chart view 从 New 改成 Replace。

点击 Refine 按钮。

精修完成后检验各向同性的全局温度因子的值。

结果中 R_w 和各向同性的全局温度因子应该分别在 8.81% 和 0.0045 左右。

最后, 要精修每个原子的各向同性的温度因子。

激活 FIN31_refinement.xsd。

按下 CTRL-A 全选。

选择 Sample Params 条目, 把滚动条拉到 Temperature factors 部分, 把 Applied 设为 Atomic。

选择 Atoms 条目。由于相应模型文档中的所有原子都被选中, 所以表格中所有的行都呈蓝色高亮。在第一行中, 点击 None, 把它改成 Isotropic。把所有 isotropic temperature factors 的精修都打开。

在 Properties Explorer 中, 选择 Atom 条目。下拉属性列表的滚动条直到找到 TemperatureFactor。双击 TemperatureFactor, 把 isotropic atomic temperature factor 设为 0.0045。对所有被选中的原子这一设置自动生效。

点击 Refine 按钮。

增大原子的各向同性的温度因子会稍稍减小 R_w 的值。现在 R_w 的值在 8.54% 左右。这个值遇 Pawley 精修得到的 R_w 值 7.75% 非常接近, 因此在此点上无法对参数作进一步的精修。

在 Pawley 精修中, 所有的峰值强度都是相互独立的可调整的参数。因此 Pawley 精修中得到的 R_w 值可以认为是 Retiveld 精修中得到的 R_w 值的下确界。

现在生成一个 HTML 文档来总结一下 Retiveld 精修的结果。这个文档中给出了所有精修参数的误差条。

选择 Display 条目。在 View management 部分, 钩上 Generate HTML report。

激活 FIN31_refinement.xsd。

点击 Refine 按钮。

在 Project Explorer 中，双击 FIN31_refinement.htm 文档，检查这个 HTML 报告。

最后，画出温度椭球。

激活 FIN31_refinement.xsd。

按住 ALT 键，双击一个动态组来选取所有的动态组。在 Properties Explorer 中，选择 Motion Group 条目，把 IsVisible 改成 No。

按下 CTRL-A 全选。

右键点击文档 FIN31_refinement.xsd。从 context menu 中选取 Display Style。

在 Display Style 对话框中选择 Temperature Factor 条目，钩上 Add。把 Scale factor 增大到 10，再钩上 Add。

按下 CTRL-D，取消选取。检查 3D 原子文档。

从 MS Modeling 菜单栏中选取 File | Save Project。

你已经成功地确定了 FIN31 的晶体结构。

本教程结束。