

## 基于科研案例的计算材料学实验设计

陈显飞<sup>1,\*</sup>, 张文涛<sup>1</sup>, 杜海英<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 成都理工大学材料与化学化工学院, 成都 610059

<sup>2</sup> 成都理工大学生态环境学院, 成都 610059

**摘要:** 创新教育是培养高素质创新型人才的内在需要。将前沿的科学研究成果和研究方法纳入到课堂教学中, 可为学生提供更为丰富、实践性和前瞻性的教育体验。本实验设计涵盖计算材料学中的晶体结构模型建立、晶体结构优化、能带结构计算、化合物催化分解等操作步骤, 帮助学生掌握第一性原理计算的基本原理、流程和分析方法, 将理论结合实际的工程问题, 培养学生使用现代工程工具和新型技术工具识别、分析、解决复杂工程问题的能力。

**关键词:** 第一性原理计算; 计算材料学; 材料学实验; 计算模拟软件

**中图分类号:** G64; O6

## Experimental Design of Computational Materials Science Based on Scientific Research Cases

Xianfei Chen<sup>1,\*</sup>, Wentao Zhang<sup>1</sup>, Haiying Du<sup>2</sup>

<sup>1</sup> College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China.

<sup>2</sup> College of Environment and Ecology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China.

**Abstract:** Innovative education is essential for cultivating highly skilled innovative talents. Integrating cutting-edge scientific research findings and methodologies into classroom teaching can offer students a more comprehensive, practical, and forward-looking educational experience. This experimental design encompasses the steps of constructing crystal structure models, optimizing crystal structures, calculating band structures, and catalyzing compound decomposition in computational materials science. It aims to help students grasp the fundamental principles, processes, and analytical methods of first principles calculations, connect theory with practical engineering problems, and nurture their ability to employ modern engineering tools and novel technologies to identify, analyze, and resolve intricate engineering problems.

**Key Words:** First principles calculations; Computational materials science; Materials science experiments; Computational simulation software

计算材料学是一门借助理论和计算手段, 通过建模、模拟和数据分析等技术, 探索和优化材料性能的学科。它与传统的实验材料科学相辅相成, 在实验学科的基础上, 依靠先进的计算工具, 如密度泛函理论、分子动力学等方法, 深入研究材料的结构、性质和行为, 为新材料的设计和开发提供理论支持。随着计算理论和机器算力的不断提升, 计算材料学在解决材料科学中的难题和挑战方面逐渐发挥着关键作用, 加速了新材料的创制, 推动着材料科学和工程的不断进步。

收稿: 2024-03-12; 录用: 2024-04-22; 网络发表: 2024-05-16

\*通讯作者, Email: chenxianfei2014@cdut.edu.cn

基金资助: 教育部产学研合作协同育人项目(220904429224016); 成都理工大学中青年骨干教师资助计划(10912-JXGG2023-04384)

作为材料科学与工程和新能源材料与器件专业的本科生、研究生，学习并掌握一定的计算模拟方法、模拟实验操作技能已经成为开展新材料研究的必然要求。当前，国内许多高校在制定培养方案的过程中，已经将计算材料学纳入材料科学与工程专业的本科生、研究生教学体系，也相应地配套开展了一系列计算模拟实验实践课程。计算材料学课程实验的开展虽然具有操作方便、实验安全性高、实验结果高度可重复的特点，但受限于各高校配套计算机硬件计算能力和课程时长的限制，国内多数计算材料学的实验课程均聚焦于模拟简单分子体系的电子结构性质、化学反应过渡态等性质<sup>[1-3]</sup>。而在能源材料第一性原理计算实验教学设计方面鲜有案例报道。

高等学校是人才培养的主阵地，高水平大学肩负着面向世界科技前沿、面向国家重大需求，培养自主创新人才的使命，这也是事关科技强国建设的大事。因此，将教师科学研究成果与教学实践相结合，将最新的科学发现和研究方法纳入到课堂教学中，可为学生提供更为丰富、实践性和前瞻性的教育体验。将能源材料的前沿研究成果转化为计算材料学实验的教学案例，不仅使学生接触到最前沿的科学思想，还可以培养他们在实际问题解决中的能力和创新意识。

## 1 实验背景

在碳达峰和碳中和的双重背景下，发展高效且经济的新能源存储技术有助于促进清洁能源的使用，推动我国新能源汽车及相关产业的健康发展，减少对传统化石能源的依赖。与商业化的锂离子电池相比，锂硫电池(Li-S)具有更高的理论比容量和能量密度( $1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ )，被认为是高能量电池的理想替代方案<sup>[4]</sup>。然而，锂硫电池的商业化进程仍面临一些重要挑战，如多硫化物转化动力学过程缓慢以及可溶性多硫化物溶解引发的穿梭效应。在计算材料学实验课程中，以新型二维材料 $\text{B}_2\text{S}$ 为研究对象，探索其作为锂硫电池正极，在改善硫正极对可溶性多硫化物的锚定能力，加速锂硫中间产物的转化方面的作用<sup>[5]</sup>。通过实际的研究案例(包含模型建立、结构优化、电子结构计算、吸附能计算、锂离子迁移、多硫化物分解等)，帮助同学深入理解第一性原理计算方法、计算思路以及核心物理化学概念，同时培养学生利用所学理论知识分析、识别、解决复杂工程的能力，夯实创新思维。

## 2 实验目的

- (1) 了解第一性原理方法的基本原理、特点及其局限性；
- (2) 掌握Material Studio软件中各参数的含义及设置方法；
- (3) 掌握特殊零维(锂多硫化物团簇)、二维( $\text{B}_2\text{S}$ )材料的结构构建方法；
- (4) 熟练掌握第一性原理计算的主要步骤，掌握吸附能的计算方法及其物理意义；
- (5) 运用第一性原理计算方法对材料进行电子结构分析。

## 3 实验原理

第一性原理方法是一种基于量子力学的计算工具，用于研究物质的基本性质，如能量、结构和电子分布，而无需实验数据。其核心原理是通过解决薛定谔方程，描述材料中电子和原子核的相互作用，计算出系统的总能量和电子密度。这种方法的优势在于不依赖实验参数，通过从头计算可以提供高精度的材料性质预测，为新材料设计和理解提供了有力的工具。

Materials Studio是由Accelrys开发的一款分子模拟和材料建模软件，包含多个模块如：CASTEP、DMol3、GULP、Forcite和Amorphous Cell等。这些模块提供了各种材料建模和分子模拟方法，例如密度泛函理论(DFT)、分子动力学(MD)和巨正则蒙特卡罗模拟(GCMC)，可以模拟材料的结构、热力学性质、电子结构、磁性、振动和光学性质等多种属性。

与其他二次电池相同，锂硫电池也由正极、负极、隔膜和介于两者之间的有机液体电解质组成。不同的是，锂硫电池是基于硫正极与锂金属之间的16电子氧化还原反应进行工作的，而非传统锂离子

子电池中的“摇椅”运行机制。因此，锂硫电池在整个充放电过程中经历了多个氧化还原步骤和中间产物的复杂相变演化(固相 $\leftrightarrow$ 液相 $\leftrightarrow$ 固相)。在放电过程中， $S_8$ 与Li反应转化为硫化锂( $Li_2S$ )；而在充电过程中 $Li_2S$ 分解为Li和 $S_8$ 。在放电过程中：负极的锂金属失去电子，发生氧化反应并生成 $Li^+$ ； $Li^+$ 在浓度梯度的作用下穿过隔膜向正极迁移；电子由外电路从负极流向正极；负极的 $S_8$ 得到电子，S—S键断裂并与 $Li^+$ 反应生成一系列的多硫化物(LiPSs)，如 $Li_2S_8$ 、 $Li_2S_6$ 、 $Li_2S_4$ 、 $Li_2S_2$ 和 $Li_2S$ 。该反应被称为硫还原反应(SRRs)。

## 4 实验内容

$B_2S$ 是北京大学应用物理与技术研究中心王前课题组预测的一种具有各向异性狄拉克锥的二维单层材料，属于正交晶系，具有与石墨烯类似的蜂窝状结构<sup>[6]</sup>。由于其与石墨烯结构的相似性，可在石墨烯结构的基础上构建 $B_2S$ 的晶体结构。

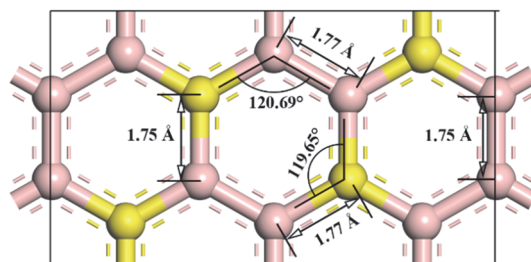
### 4.1 $B_2S$ 晶体结构模型建立

打开Materials Studio软件，新建一个Project，重命名为“Li-S electrode”。在Project下新建一个名为“ $B_2S$ ”的文件夹，选中文件夹点击工具栏中的“import”，选择“structure-ceramics-graphite.msi”文件并打开。

点击菜单栏“Build-Symmetry-make P1”，然后用鼠标选择两层石墨中的一层，按Delete键删除；继续点击菜单栏“Build-Symmetry-redefine lattice”，将A中的数字更改为“2 1 0”，然后电极Redefine；再次点击菜单栏Build，在下拉菜单中选择Symmetry，选择Supercell，对话框中A、B和C分别键入1、3和1，即完成对晶胞进行 $1 \times 3 \times 1$ 扩胞处理；在模型外，单击鼠标右键，将其晶格常数更改为文献中的数值“ $a = 5.26 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.24 \text{ \AA}$ ,  $c = 20 \text{ \AA}$ ”。依据文献结构，将对应的C原子更改为B和S原子。将文件改为 $B_2S.xsd$ ，至此完成二维单层 $B_2S$ 的晶体结构构建(图1)。 $B_2S$ 的结构信息见表1所示。

表1  $B_2S$ 空间群、晶格常数、原子坐标等结构信息

空间群	晶格常数/ $\text{\AA}$ ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ )		
	$a$	$b$	$c$
PBAM (55)	5.26	9.24	20.00
原子种类	原子坐标		
	$x$	$y$	$z$
S1	4.2724	7.6772	10.0000
S2	1.6424	6.1372	10.0000
S3	3.3957	3.0572	10.0000
S4	0.7657	1.5172	10.0000
B1	3.3957	9.2172	10.0000
B2	1.6424	9.2172	10.0000
B3	0.7657	7.6772	10.0000
B4	3.3957	6.1372	10.0000
B5	4.2724	4.5972	10.0000
B6	0.7657	4.5972	10.0000
B7	1.6424	3.0572	10.0000
B8	4.2724	1.5172	10.0000
B9	3.3957	-0.0227	10.0000
B10	1.6424	-0.0227	10.0000

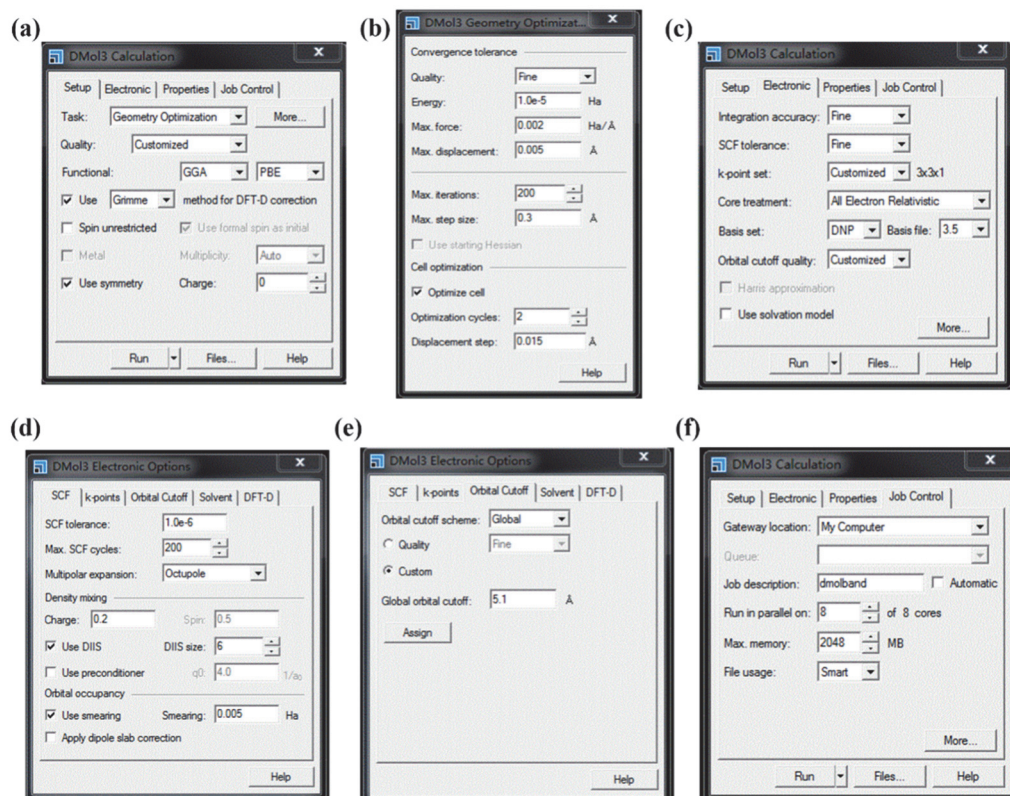
图1 二维单层B<sub>2</sub>S的原子结构示意图

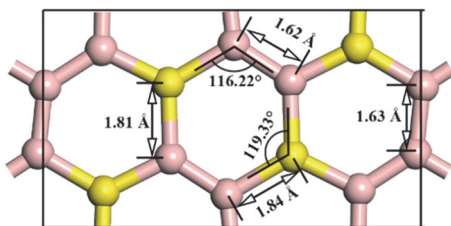
## 4.2 B<sub>2</sub>S晶体结构优化

打开B<sub>2</sub>S.xsd, 点击菜单栏“Dmol3 tools-calculation”。点击set up选项卡, 在Task的下拉列表中选择Geometry Optimization, 在Functional的下拉列表中选择GGA-PBE交换关联泛函, Quality选择Fine精度, 勾选use Grimme method for DFT-D correction (图2a), 点击task中的more, 并勾选optimize cell (图2b)。

点击Electronic选项卡, 在Integration accuracy和SCF tolerance的下拉列表中选择Fine。Core treat的下拉列表中选择All Electron Relativistic (图2c)。点击Electronic中的more, 打开SCF选项卡, 勾选Use DIIS和use smearing, 并将smearing的值设置为0.005 Ha (图2d)。点击k-points选项卡, 勾选Custom grid parameters, 将a、b、c的值分别设置为3、3、1。点击Orbital cutoff选项卡, 勾选Custom, 并将global orbital cutoff的值设置为5.1 Å (图2e)。

进入Job Control栏, 选择所有CPU核心都参与计算, 其他设置参数采用软件默认值(图2f)。优化后的B<sub>2</sub>S的晶体结构如图3所示。

图2 (a-f) B<sub>2</sub>S结构优化计算参数设置

图3 经过结构优化的二维单层B<sub>2</sub>S的原子结构示意图

#### 4.3 B<sub>2</sub>S能带结构、能态密度及电荷差分密度图计算

点击菜单栏“Dmol3 tools-calculation”点击set up选项卡，在Task的下拉列表中选择energy (图4a)。点击Properties选项卡，勾选band structure，并将k-point set设置为fine。勾选density of states，并将k-point set的值设置为fine (图4b)。

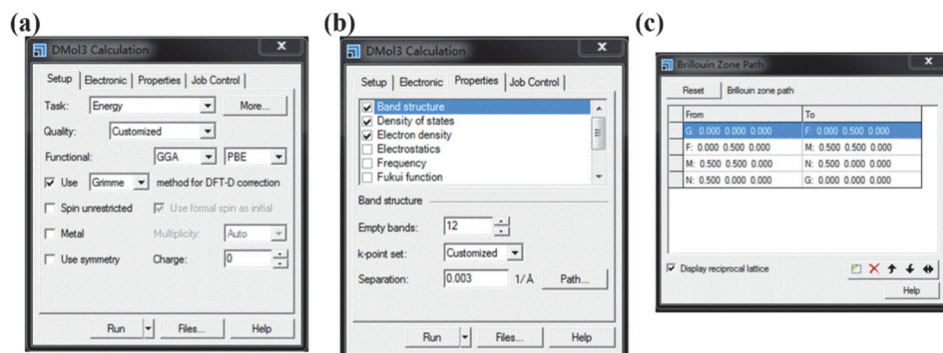
双击打开结构优化后的B<sub>2</sub>S.xsd，点击菜单栏Build，在下拉菜单中选择Symmetry，选择Supercell，对话框中A、B和C分别键入1、2和1，即完成对晶胞进行1 × 2 × 1扩胞处理；点击菜单栏中的“Tools - brillouin zone path”出现brillouin zone path对话框，点击create。将N值改为0.500 0.000 0.000，M值改为0.500 0.500 0.000，F值改为0.000 0.500 0.000 (图4c)。

其他设置参数与结构优化(第5.2节)相同，再次执行计算。

计算结束后，打开B<sub>2</sub>S.xsd，点击菜单栏中的Dmol<sup>3</sup> tools-analysis，点击Band structure，energy units选择eV，勾选Show DOS和Full DOS，点击view，即可出现B<sub>2</sub>S的能带结构(图5a)；再点击Density of states，energy units选择eV，点击view，即可出现B<sub>2</sub>S的分波能态密度图(图5b)。点击Electron density，点击view，即可出现B<sub>2</sub>S的电荷差分密度图(图5c)。

#### 4.4 多硫化物在B<sub>2</sub>S表面的吸附

首先，构建Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>和S<sub>8</sub>的结构。本次实验通过输入团簇的原子坐标来构建Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>和S<sub>8</sub>的原子结构模型。以Li<sub>2</sub>S为例，新建一个文件夹，将其改名为LiPSs，右键选择NEW-3D atomistic document，将其改名为Li<sub>2</sub>S.xsd。打开Li<sub>2</sub>S.xsd，点击菜单栏上的Add Atoms，Element选择Li，按照Li<sub>2</sub>S中各原子的坐标添加相应的原子(表2)。例如：*a*、*b*和*c*分别键入10.1388、7.1175和8.6655 (对应表1中Li元素的*x*、*y*、*z*原子坐标值)，点击add，即完成Li原子添加；同理，完成剩下的Li和S原子添加，然后点击菜单栏上Sketch Atom，连接Li原子和S原子，最后得到Li<sub>2</sub>S结构。点击菜单栏“Dmol3 tools-calculation”。点击set up选项卡，取消勾选use symmetry，点击task中的more，取消勾选optimize cell。其他设置参数与结构优化(第4.2节)相同，再次执行计算。计算结束后打开Li<sub>2</sub>S.outmol文件。找到最后一步的Total Energy，将其记录下来，记为*E*<sub>adsorbate</sub>，然后依次创建Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (表3)、Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (表4)、Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (表5)、Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub> (表6)和S<sub>8</sub> (表7)的结构并优化结构和记录能量。优化后的各团簇结构如图6所示。

图4 (a, b) B<sub>2</sub>S能带结构、能态密度计算参数设置；(c) 布里渊区参数设置

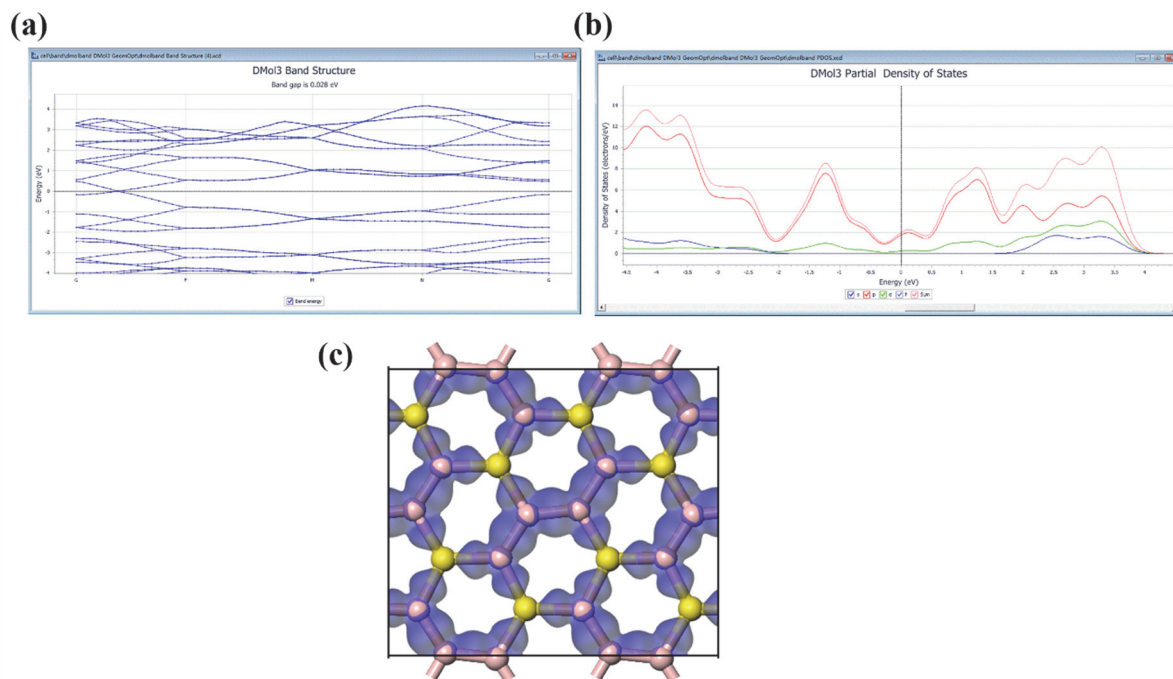


图5 (a, b) B<sub>2</sub>S能带结构、分波能态密度图；(c) B<sub>2</sub>S电荷密度差分图

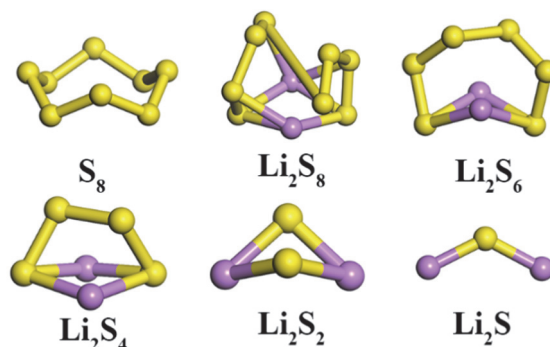


图6 Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>和S<sub>8</sub>团簇的最稳定构型

表2 Li<sub>2</sub>S的各原子坐标

原子种类	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Li	10.1388	7.1175	8.6655
Li	12.7253	9.7429	8.6662
S	12.1491	7.7236	8.6658

表3 Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>的各原子坐标

原子种类	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Li	9.6253	6.4429	8.0571
Li	11.9980	8.6913	8.0569
S	10.0451	8.3738	9.1457
S	11.5783	6.7603	9.1457

表4 Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub>的各原子坐标

原子种类	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Li	-2.8950	-1.2671	-3.1072
Li	-0.2055	-1.2903	-2.0565
S	-2.0956	-2.4953	-1.1950
S	-0.9028	-0.5604	-4.2431
S	-0.9632	-3.5368	-2.6510
S	-1.4092	-2.5980	-4.5201

表5 Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>的各原子坐标

原子种类	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Li	6.9260	6.7386	9.0805
Li	8.3017	9.0497	9.0856
S	6.0263	8.8583	8.2301
S	5.8873	9.4921	10.2121
S	6.4666	7.9198	11.4417
S	8.6854	7.9068	11.4807
S	9.2999	6.3119	10.2975
S	9.2289	6.9134	8.3024

表6 Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub>的各原子坐标

原子种类	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Li	9.6592	7.2265	10.4621
Li	9.6744	8.9231	8.0988
S	7.7207	7.7304	9.1076
S	7.5240	8.5512	10.9689
S	8.3579	10.5845	10.8674
S	8.6775	11.0646	8.9796
S	10.8155	8.1167	12.4369
S	11.0338	9.9048	11.6164
S	11.7518	9.6785	9.5369
S	11.6424	7.7104	9.0551

表7 S<sub>8</sub>的各原子坐标

原子种类	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
S	10.4788	4.2265	9.0233
S	11.9926	5.2982	9.9824
S	12.2822	7.1153	8.9767
S	11.1792	8.6077	9.9327
S	9.3514	8.8316	8.9342
S	7.8646	7.8096	9.9928
S	7.5394	5.9462	9.1038
S	8.6811	4.5005	10.0774

然后确定吸附前衬底 $B_2S$ 的结构。打开4.2节中结构优化后的 $B_2S.xsd$ 文件，点击菜单栏“Build - Symmetry - Supercell”，对话框中A、B和C分别键入2、3和1，对晶胞进行 $2 \times 3 \times 1$ 扩胞处理。几何优化后，打开相应的outmol文件，并记录它的能量，记为 $E_{\text{substrate}}$ 。

最后，确定多硫化物吸附在 $B_2S$ 表面的最稳定原子结构。以 $Li_2S$ 为例，打开 $Li_2S.xsd$ ，框选住全部原子，点击鼠标右键，选择copy，再打开经过扩胞的 $B_2S.xsd$ 文件，点击鼠标右键，选择paste。根据衬底的结构对称性和吸附物的结构特点，调整 $Li_2S$ 相对于 $B_2S$ 的吸附位置，尽可能枚举所有可能的吸附位点(每种吸附位点，单独建模)。初始吸附结构中， $Li_2S$ 与衬底的最近距离约为 $2.5 \text{ \AA}$ 。点击菜单栏“Dmol3 tools-calculation”，选择Geometry Optimization。点击set up选项卡，取消勾选use symmetry，点击task中的more，取消勾选optimize cell。其他设置参数与结构优化(第4.2节)相同，再次执行计算，优化后的各团簇吸附结构如图7所示。计算结束后打开对应的outmol文件。找到最后一步的Total Energy，将其记录下来，记为 $E_{\text{total}}$ ，使用公式(1)来计算吸附能。同理对其他位点的结构进行优化，比较不同吸附结构的 $E_{\text{total}}$ ，确定最稳定的吸附位点。随后依次计算出 $Li_2S_2$ 、 $Li_2S_4$ 、 $Li_2S_6$ 、 $Li_2S_8$ 和 $S_8$ 在 $B_2S$ 上的最稳定吸附位点处的吸附能。

$$E_{\text{ad}} = (E_{\text{total}} - E_{\text{substrate}} - E_{\text{adsorbate}}) \times 27.2114 \quad (1)$$

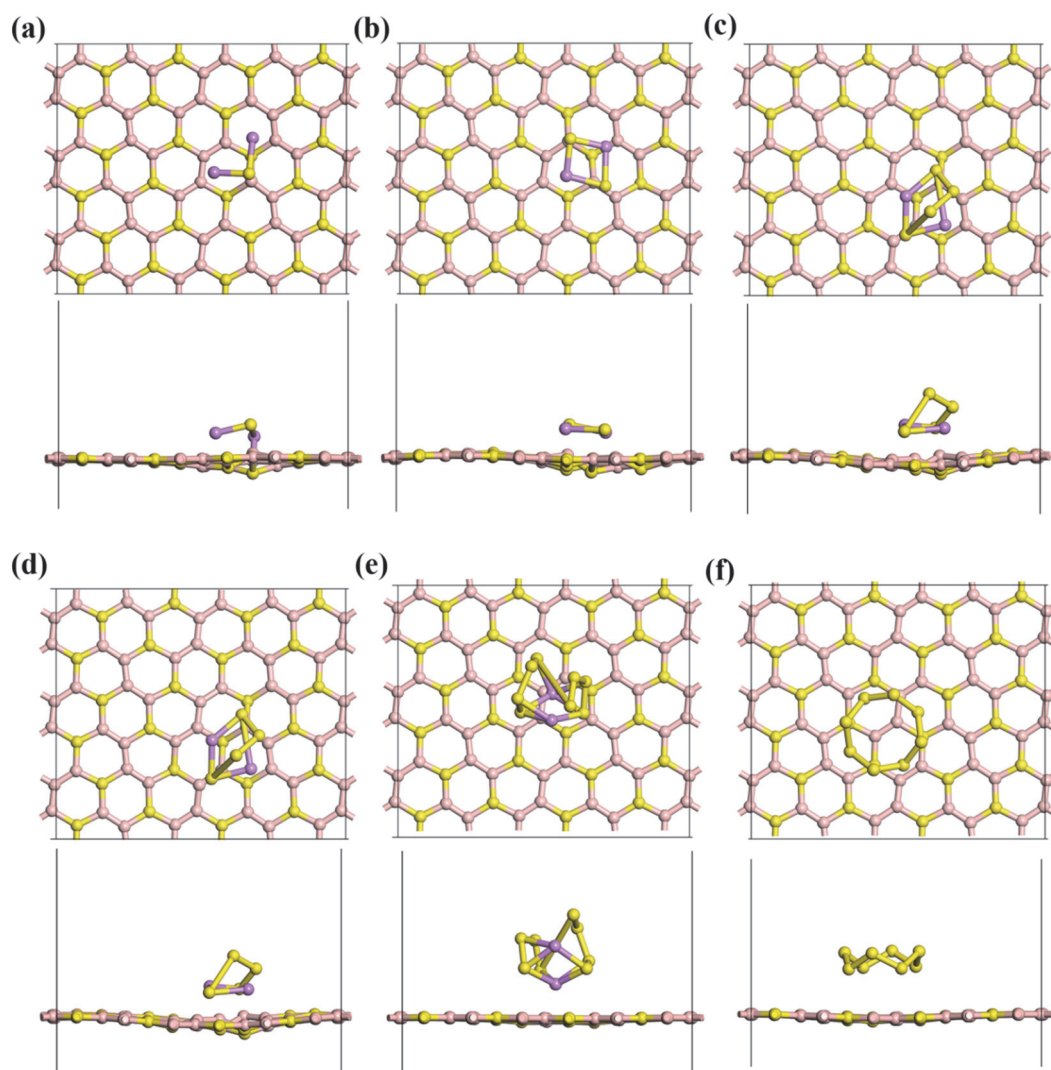


图7  $S_8/Li_2S_n$  ( $n = 8, 6, 4, 2$ 和 $1$ )在 $B_2S$ 表面上最稳定吸附构型的俯视图和侧视图

#### 4.5 $\text{Li}_2\text{S}_2$ 转化为 $\text{Li}_2\text{S}$ 的解离能垒

建立一个文件夹，并改名为TS1，将4.4确定的 $\text{Li}_2\text{S}_2$ 在 $\text{B}_2\text{S}$ 上吸附的最稳定的结构复制到这个文件夹中改名为IS1.xsd(图8a)；再复制一份，改名为FS1.xsd。打开FS1.xsd，将FS1.xsd的S原子移动到如图8b所示的位置，进行几何优化(参数设置与4.4节相同)。同时打开几何优化后的FS1.xsd文件和IS1.xsd文件。点击菜单栏tools-reaction preview。选择reactant为IS1.xsd，product选择为优化后的FS1.xsd，点击Match(图8d)。在出现的Find Equivalent Atoms菜单栏里选中左右两边名称相同的原子，点击set match进行匹配，直到所有原子都匹配成功(图8e)。关闭Find Equivalent Atoms菜单栏。将reaction preview菜单栏中的number of frames设置为20，然后点击preview。生成了IS1-FS1.xtd文件。打开IS1-FS1.xtd文件，点击菜单栏“Dmol3 tools-calculation”，点击Setup选项卡，Task选择TS Search(图8f)。点击More，search protocol选择complete LST/QST，quality选择Fine(图8g)。其他参数设置与4.4节相同，执行计算。计算完成后，打开IS1-FS1.xsd文件，点击菜单栏Dmol3 tools-analysis，选择Energy evolution，点击View，即可生成IS1-FS1 TS Search.xcd文件。打开IS1-FS1.outmol文件，找到最后一步的Energy of barrier的值，该值即为反应能垒值。并将该值单位转化为eV。

建立一个文件夹，并改名为TS2，将经过优化后的FS1文件复制到这个文件夹中，改名为IS2.xsd；再复制一份，改名为FS2.xsd，打开FS2.xsd。将FS2.xsd的S原子移动到图8c所示的位置，进行几何优化。其余步骤与上述相同。即可得到 $\text{Li}_2\text{S}_2$ 转化为 $\text{Li}_2\text{S}$ 的解离能垒。整个过程的能量变化曲线及结果如图9所示。

### 5 思考题

- 1) 实验中所设置的主要参数有哪些？请阐述其基本含义。
- 2) 根据计算的锂多硫化物在 $\text{B}_2\text{S}$ 上的吸附能数据，如何判断 $\text{B}_2\text{S}$ 对锂多硫化物的锚定能力？
- 3) 除了本实验中采用的模型建立方法，还有哪些方法可以用来建立 $\text{B}_2\text{S}$ 和锂多硫化物的原子结构模型？

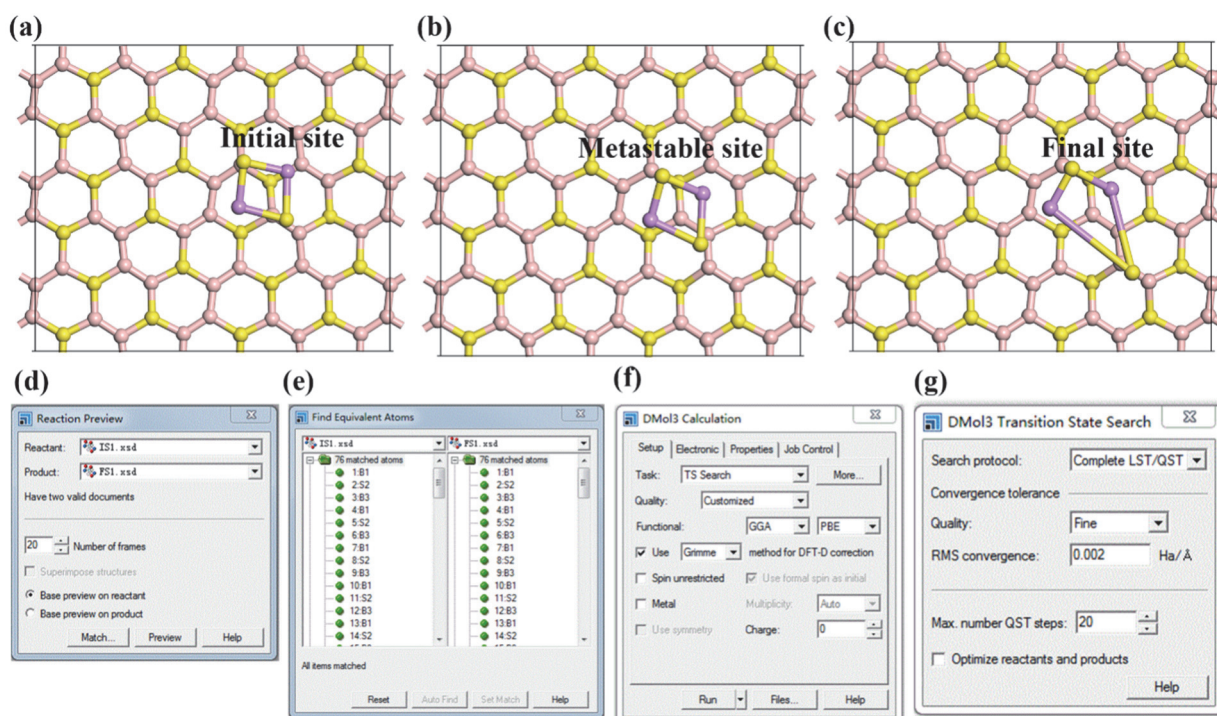
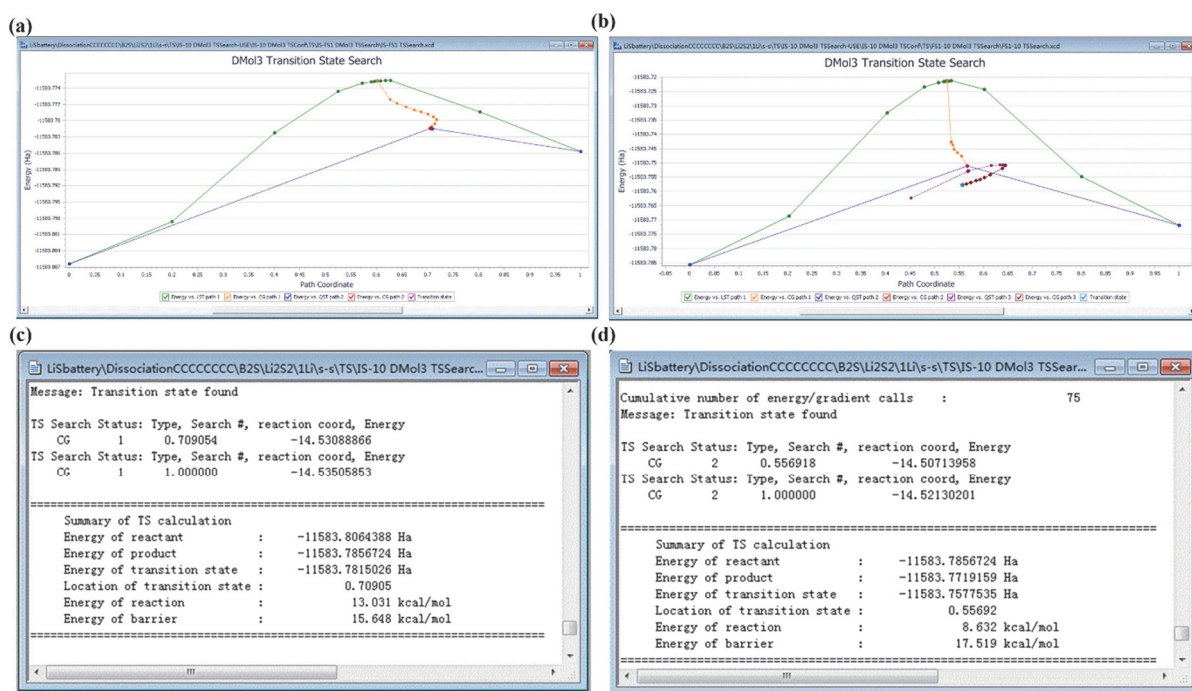


图8 (a-c)  $\text{Li}_2\text{S}_2$ 解离的初态、中间态和末态；(d-f)  $\text{Li}_2\text{S}_2$ 在 $\text{B}_2\text{S}$ 上的解离计算参数设置

图9  $\text{Li}_2\text{S}_2$ 解离过程能量曲线及 $\text{Li}_2\text{S}_2$ 解离过程能垒信息

## 6 结语

本文以新型二维材料 $\text{B}_2\text{S}$ 锚定和催化锂多硫化物为案例，展示了如何利用计算模拟软件Material Studio对材料的基本物性和电化学性能进行研究，探索将科研模拟案例有机融入到计算材料学的理论方法及实践教学过程中，让抽象的理论知识与具体的科学研究案例相结合，增强学生的学习体验和学习兴趣。同时，通过将前沿的科研案例引入到课程实验中，有助于学生增强对复杂工程问题的解析、解决能力，锻炼学生科学素养，提高创新能力，实现科研反哺高质量教学。

## 参考文献

- [1] 许真铭, 刘庆生, 陈江安. 大学化学, **2024**, *39* (1), 332.
- [2] 许真铭, 郑明波, 刘振辉, 陈铎, 刘庆生. 大学化学, **2024**, *39* (4), 140.
- [3] 樊桂兰, 许秀芳. 大学化学, **2018**, *33* (1), 49.
- [4] Zhang, Q.; Wang, Y.; Seh, Z. W.; Fu, Z.; Zhang, R.; Cui, Y. *Nano Lett.* **2015**, *15* (6), 3780.
- [5] Manthiram, A.; Chung, S.-H.; Zu, C. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1980.
- [6] Zhao, Y.; Li, X.; Liu, J.; Zhang, C.; Wang, Q. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (7), 1815.