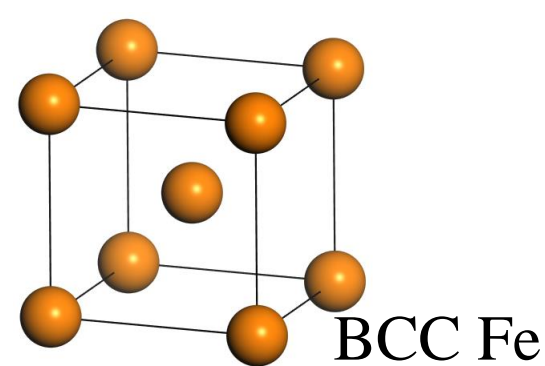


第2章 材料体系的建模

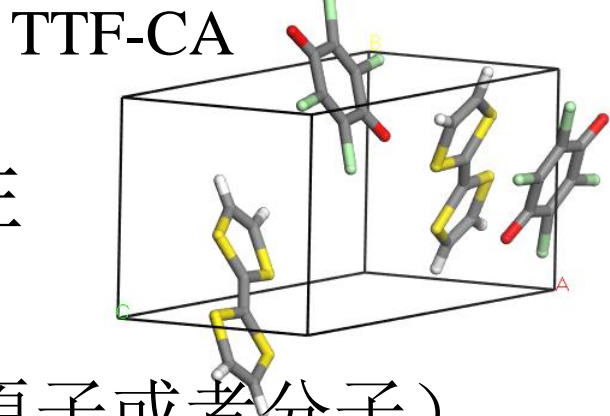
2.1 晶体的对称性

2.2 分子的构建

2.3 晶体和表面的构建



2.1 晶体的对称性



- 晶体最重要的特征：组成单元（原子或者分子）的空间结构存在周期性以及对称性
- 晶体可根据对称性进行分类
- 晶体的对称性决定晶体的光学、力学、电学等性质
- 晶胞选取的原则：
 - ✓ 为平行六面体，尽可能反应材料的对称性；
 - ✓ 晶胞的基矢尽可能互相垂直或接近垂直；
 - ✓ 满足以上条件后，体积尽可能小。

2.1 晶体的对称性

2.1.1 对称元素（对称操作）：分为点式或非点式

➤ 全同操作—— I

➤ 反演操作—— i

➤ 旋转操作—— C_n

➤ 镜面反射—— σ

➤ 旋转反射—— S_n

➤ 螺旋轴操作

➤ 滑移面操作——轴滑移、对角滑移、金刚石滑移

经过某一对称操作，把晶体中任一点 (x, y, z) 变为 (x', y', z')
可以用线性变换来表示。

2.1.1 对称元素

➤ 全同操作—— I

$$I = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix}$$

2.1.1 对称元素

➤ 反演操作—— i

$$i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

2.1.1 对称元素

➤ 旋转操作—— c_n ：若晶体绕某一固定轴转 $\frac{2\pi}{n}$ 以后自身重合，则此轴称为 n 次旋转对称轴。

$$c_n = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

2.1.1 对称元素

➤ 镜面反射—— σ :

以垂直 c 轴的镜面为例给出矩阵表达

$$\sigma = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

2.1.1 对称元素

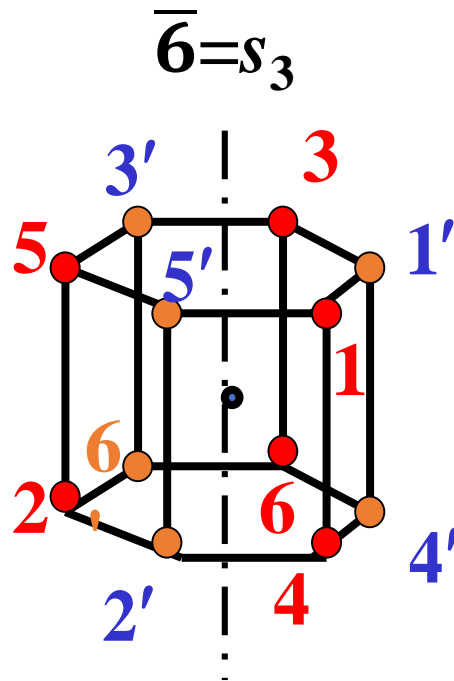
➤ 旋转反射—— s_n : 若晶体绕某一固定轴转 $\frac{2\pi}{n}$ 以后, 再经过垂直于旋转轴的镜面反射, 晶体自身重合。

$$s_n = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Versus 旋转反演对称操作 ($\bar{1}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$)

2.1.1 对称元素

➤ 旋转反射—— s_n

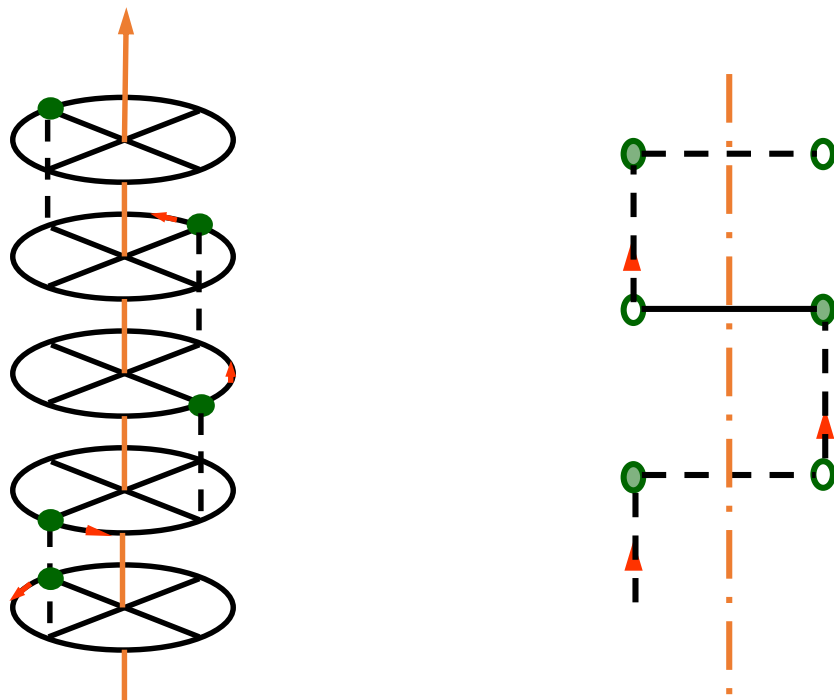


2.1.1 对称元素

➤螺旋轴操作：若绕螺旋轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 角以后，再沿**轴方向**平移 L/n 个**晶格**，晶体能与自身重合，则称此轴为 n 度螺旋轴。 **L 是小于 n 的整数**。 n 只能取1、2、3、4、6。

2.1.1 对称元素

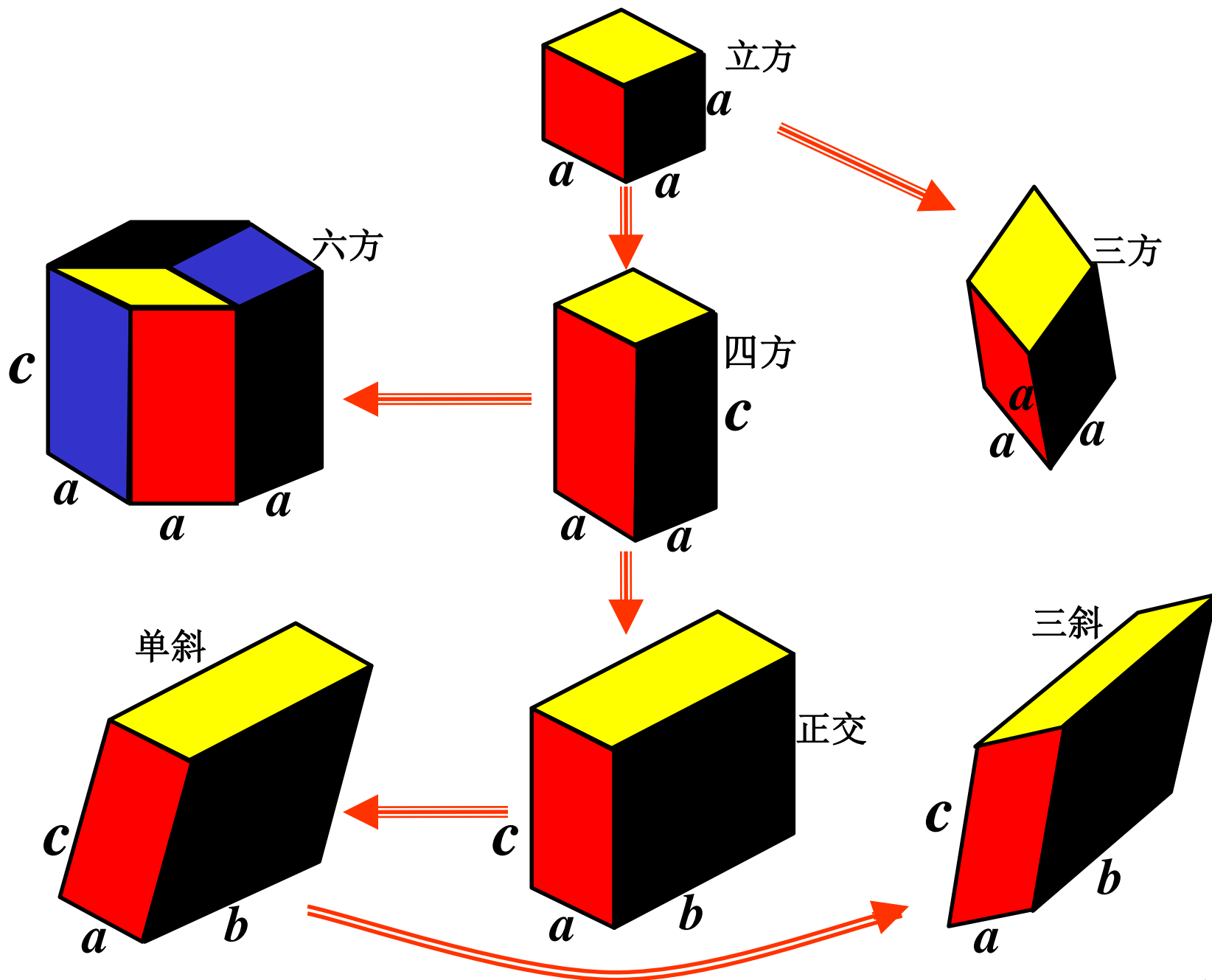
➤ 滑移面操作：若经过某面进行镜象操作后，再沿平行于该面的某个方向平移 $1/n$ 个基矢单位后，晶体能与自身重合，则称此面为滑移反映面。 n 可取2或4。



2.1 晶体的对称性

2.1.2 晶系与布拉菲格子

- 根据不同的点对称性，将晶体分为7大晶系，14种布拉菲晶格。
- 14种独立的布拉菲晶格：7大晶系的简单晶胞+复式晶胞
 - ✓ 简单占位(P)
 - ✓ 体心占位(I)
 - ✓ 面心占位(F)
 - ✓ 底心占位(A - bc 面面心、 B - ac 面面心、 C - ab 面面心)



1. 三斜晶系: $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$ 简单三斜 (1)

2. 单斜晶系: $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ 简单单斜 (2) 底心单斜 (3)

3. 三方晶系: $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$ 三方 (4)

4. 正交晶系: $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 简单正交 (5), 底心正交 (6)
体心正交 (7), 面心正交 (8)

5. 四方系: $a = b \neq c$
(正方晶系) $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 简单四方 (9), 体心四方 (10)

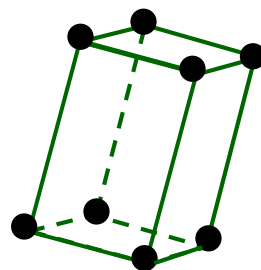
6. 六方晶系: $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$ 六方 (11)

7. 立方晶系: $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 简单立方 (12) 体心立方 (13)
面心立方 (14)

1. 三斜晶系:

$$a \neq b \neq c,$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma$$

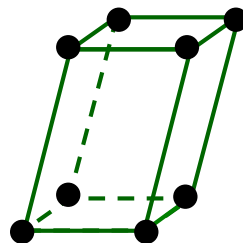


简单三斜(1)

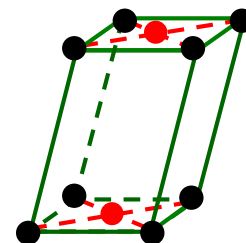
2. 单斜晶系:

$$a \neq b \neq c,$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$



简单单斜(2)

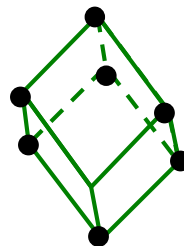


底心单斜(3)

3. 三方晶系:

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$$

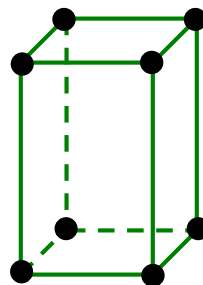


三方(4)

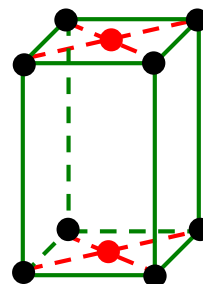
4. 正交晶系:

$$a \neq b \neq c,$$

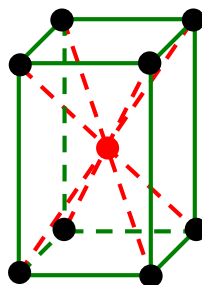
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



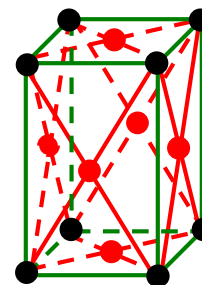
简单正交(5)



底心正交(6)



体心正交(7)

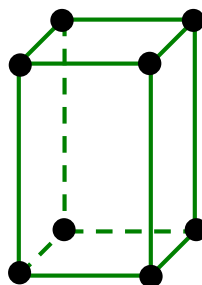


面心正交(8)

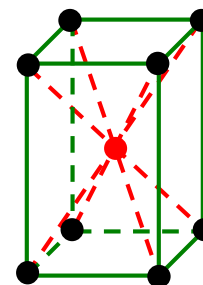
5. 四方系: (正方晶系)

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



简单四方(9)

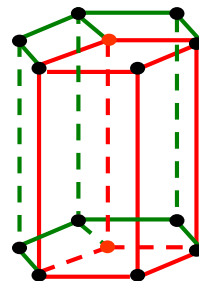


体心四方(10)

6. 六方晶系:

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

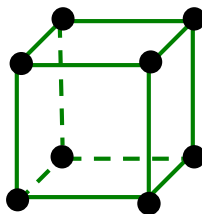


六方(11)

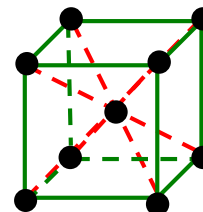
7. 立方晶系:

$$a = b = c$$

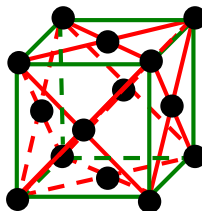
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



简单立方(12)



体心立方(13)



面心立方(14)

2.1.3 晶体的点群和空间群

- 独立的对称操作有8种，即 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_6 、 i 、 σ 、 S_4
- 所有点对称操作都可由这8种操作或它们的组合来完成。一个晶体的全部对称操作构成一个群，每个操作都是群的一个元素。对称性不同的晶体属于不同的群。由旋转、中心反演、镜象和旋转反射点对称操作构成的群，称作点群。
- 理论证明，所有晶体只有32种点群，即只有32种不同的点对称操作类型。这种对称性在宏观上表现为晶体外形的对称及物理性质在不同方向上的对称性。所以又称宏观对称性。
- 如果考虑平移，还有两种情况，即螺旋轴和滑移反映面。
- 点对称操作加上平移操作构成空间群。全部晶体构有230种空间群，即有230种对称类型。

对称性的 高低	晶 系	特征对 称元素	晶胞类型	点 群			对称元素
				序 号	熊夫里 斯记号	国际记号	
低	三 斜	无	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1	C_1	1	—
				2	C_i	$\bar{1}$	i
	单 斜	$\underline{2}$ 或 m	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	3	C_2	2	$\underline{2}$
				4	C_s	m	m
				5	C_{2h}	2/m	$\underline{2}, m, i$
	正 交	两个互相垂 直的 m 或三 个互相垂的 $\underline{2}$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	6	D_2	222	$3\underline{2}$
				7	D_{2v}	$mm2$	$\underline{2}, 2 \ m$
				8	D_{2h}	$\frac{222}{\bar{m}\bar{m}\bar{m}}$	$3\underline{2}, 3 \ m, i$
中	四 方	$\underline{4}$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	9	C_4	4	$\underline{4}$
				10	S_4	$\bar{4}$	$\bar{4}$
				11	C_{4h}	$\frac{4}{m}$	$\underline{4}, m, i$
				12	D_4	422	$\underline{4}, 4 \ \underline{2}$

对称性的 高低	晶 系	特征对 称元素	晶胞类型	点 群			对称元素
				序 号	熊夫里 斯记号	国际记号	
中	四方	$\underline{4}$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	13	C_{4v}	$4mm$	$\underline{4}, 4m$
				14	D_{2d}	$\bar{4}2m$	$\bar{4}, 2\underline{2}, 2m$
				15	D_{4h}	$\frac{422}{m\bar{m}m}$	$\underline{4}, 4\underline{2}, 5m, i$
	三方	$\underline{3}$	菱面体晶胞 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$	16	C_3	3	$\underline{3}$
				17	C_{3i}	$\bar{3}$	$\bar{3}, i$
				18	D_3	$3 \ 2$	$\underline{3}, 3\underline{2}$
			六方晶胞 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	19	C_{3v}	$3m$	$\underline{3}, 3m$
				20	D_{3d}	$\bar{3}\frac{2}{m}$	$\underline{3}, 3\underline{2}, 3m, i$

对称性的 高低	晶 系	特征对 称元素	晶胞类型	点 群			对称元素
				序 号	熊夫里 斯记号	国际记号	
中	六 方	$\underline{6}$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	21	C_6	6	$\underline{6}$
				22	C_{3h}	$\bar{6}$	$\bar{6}(\underline{3}, m)$
				23	C_{6h}	$\frac{6}{m}$	$\underline{6}, m, i$
				24	D_6	622	$\underline{6}, \underline{6}\underline{2}$
				25	C_{6v}	6mm	$\underline{6}, \underline{6}m$
				26	D_{3h}	$\bar{6}m2$	$\bar{6}(\underline{3}, m), 3\underline{2}, 4m$
				27	D_{6h}	$\frac{\underline{6}\underline{2}\underline{2}}{mmm}$	$\underline{6}, \underline{6}\underline{2}, 7m, i$
高	立 方	$\underline{4} \underline{3}$ 在 立方的 体对角 线方向	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	28	T	$\underline{2} \underline{3}$	$4\underline{3}, 3\underline{2}$
				29	T_h	$\frac{\underline{2}}{m} \bar{3}$	$4\underline{3}, 3\underline{2}, 3m, i$
				30	O	$\underline{4} \underline{3} \underline{2}$	$4\underline{3}, 3\underline{4}, \underline{6}\underline{2}$
				31	T_d	$\bar{4}3m$	$4\underline{3}, 3\underline{4}, \bar{6}m$
				32	O_h	$\frac{\underline{4}}{m} \bar{3} \frac{\underline{2}}{m}$	$4\underline{3}, 3\underline{4}, \underline{6}\underline{2}, 9m, i$

原子、分子



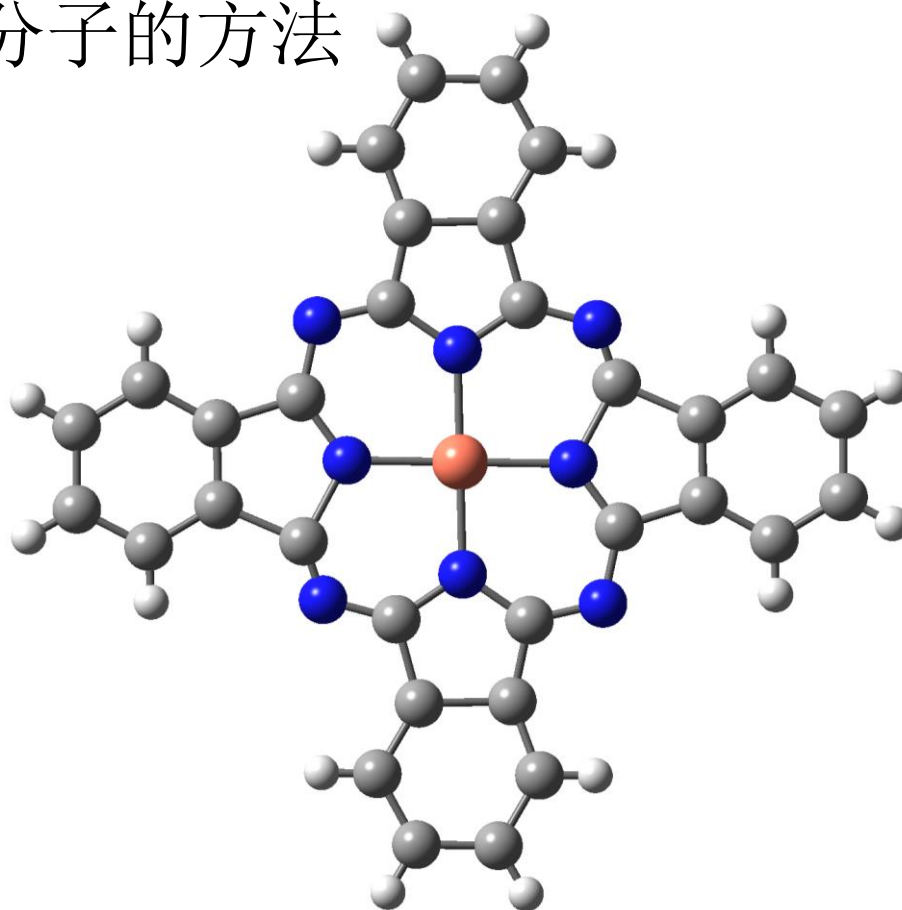
组成→结构→性质



晶体、表面、团簇

2.2 分子构建

➤ 以CuPc分子为例了解GaussView和Materials Studio画分子的方法



2.3 晶体和表面的建模

➤2.3.1 晶体的建模

➤获得晶体结构的途径

✓软件自带

- Materials Studio
- Nanotube modeler

✓CCDC (How to use it in NJU?)

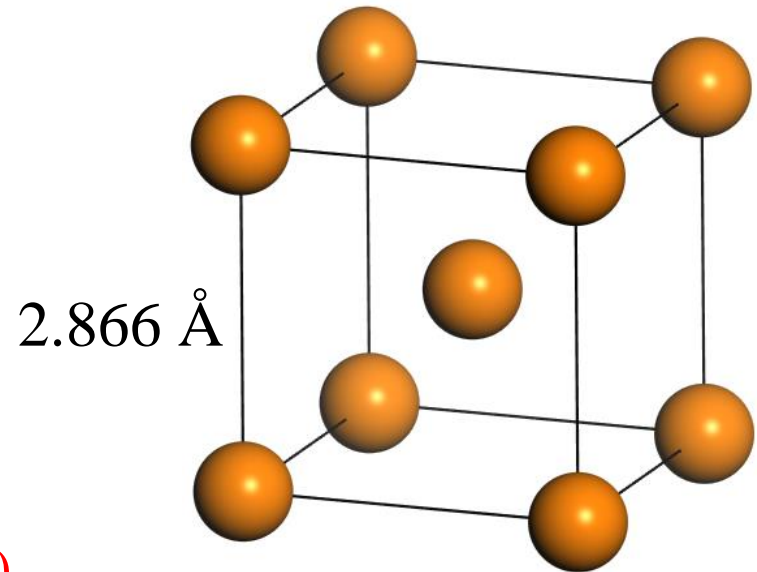
✓ICSD (inorganic crystal structure database)

✓PDB (protein data bank)

✓COD (free, <http://www.crystallography.net/cod/>)

✓结合晶体的对称性手动建立

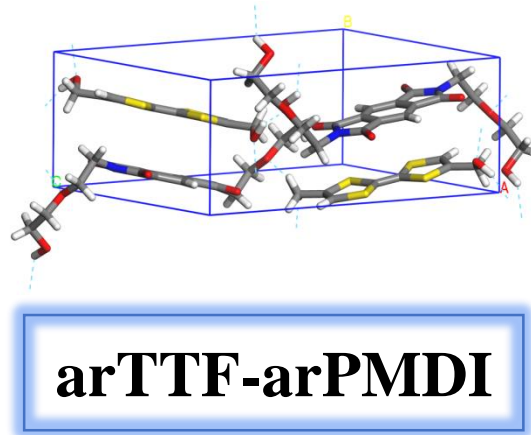
- 已知实验参数建立Fe BCC crystal
- Polymorph模块



2.3 晶体和表面的建模

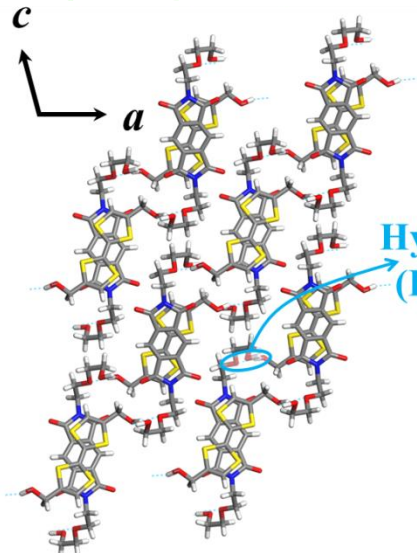
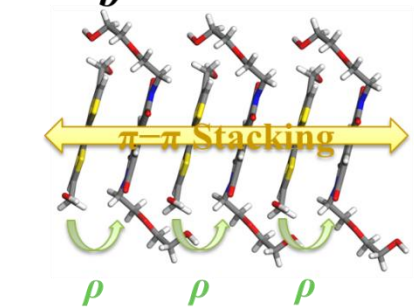
➤2.3.1 晶体的建模

- Polymorph模块



Design of Molecular Crystals

→ *b* *Nature* **2012**, 488, 485.

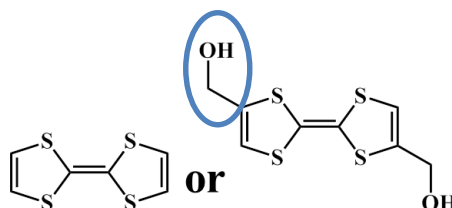


Hydrogen-Bonded CT Complex

μ_{tot} (D)

Electron Donor
(ED)

“Arm”

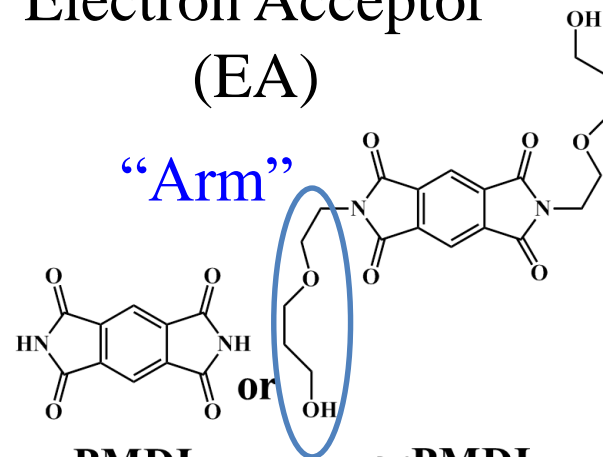


TTF
0.53

arTTF
2.68

Electron Acceptor
(EA)

“Arm”



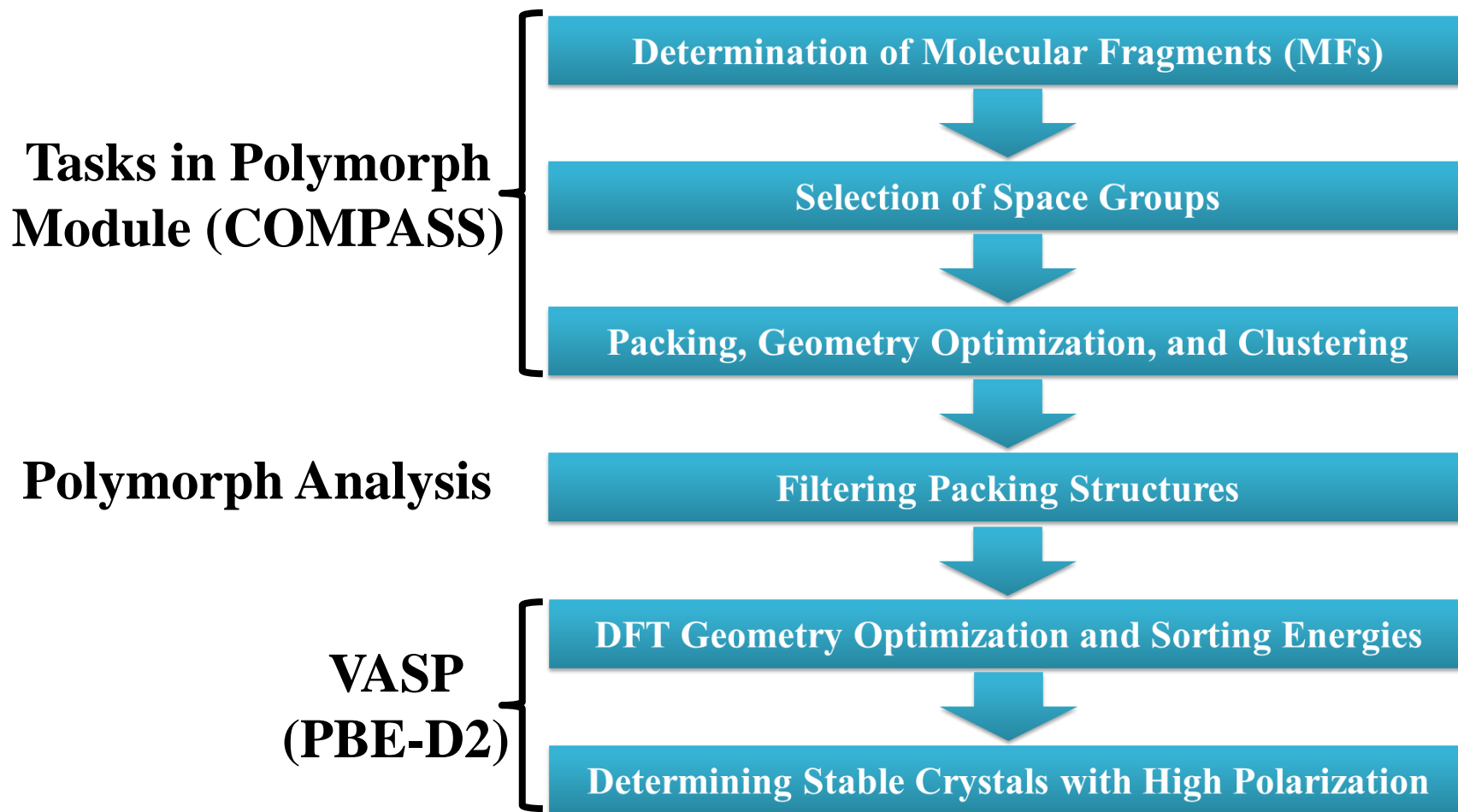
PMDI
0.00

arPMDI
0.01

Question:

1. Influence of complicated interplay between supramolecular interactions on ferroelectricity?
2. How to obtain stable crystals with room-temperature ferroelectricity?

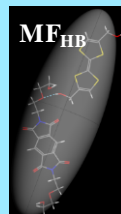
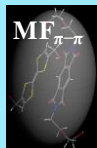
Hybrid Method for Crystal Search



Chen, S. and Zeng, X. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6428.

Determination of Molecular Fragments (MFs)

arTTF-arPMDI
(experimental data available)



Selection of Space Groups

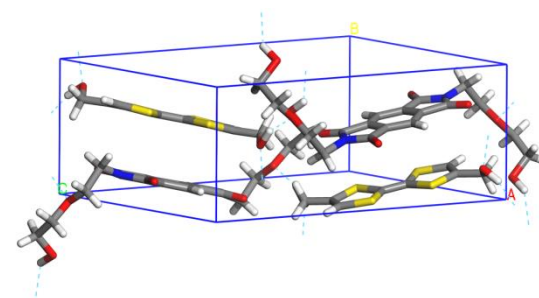
arTTF-arPMDI
(experimental data available)
P2₁

Packing, Geometry Optimization, and Clustering

Filtering Packing Structures

arTTF-arPMDI
(experimental data available)

1. Lattice parameters: $a \pm 2\text{\AA}$, $b \pm 2\text{\AA}$, $c \pm 2\text{\AA}$, and $\beta \pm 10^\circ$
2. Crystal similarity



arTTF-arPMDI

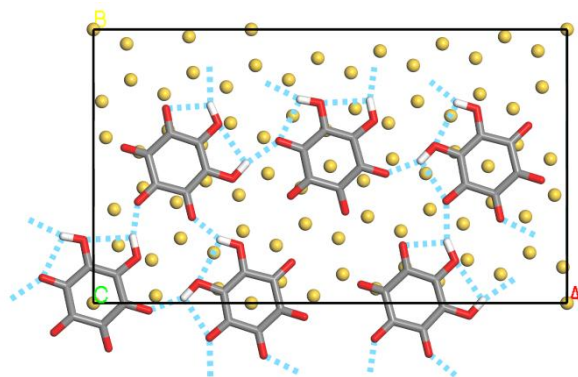
COMPASS Force Field
MC simulated annealing
procedure

Hundreds of
Packing Structures

2.3 晶体和表面的建模

➤ 2.3.2 表面的建模：参考晶体结构

RA Monolayer on Au(111) Surface



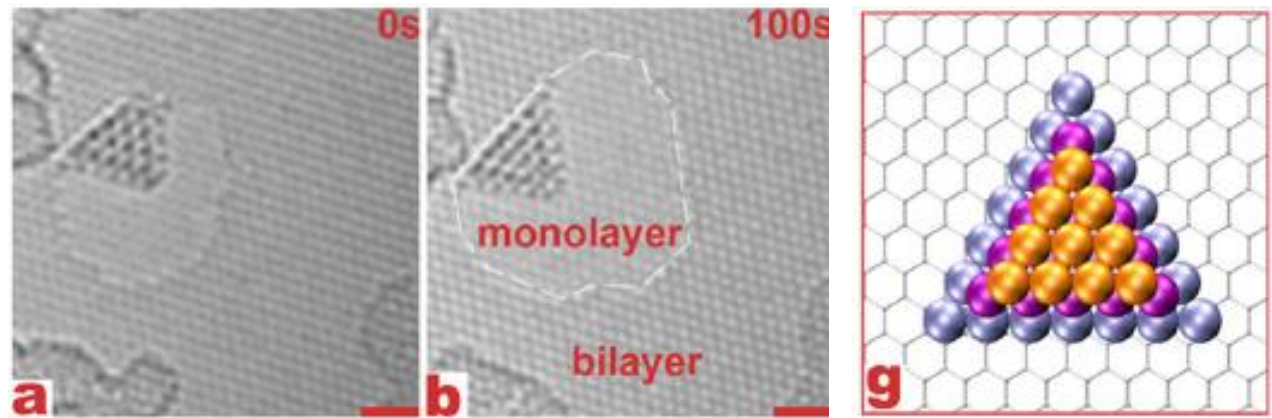
J. Phys. Chem. Lett. **2013**, 4, 3413.

2.3 晶体和表面的建模

➤2.3.3 团簇的建模：参考晶体结构

Ultrafine iron cluster in graphene pore

Acceleration voltage
60 kV
Maximum transferred
Energy ~12.4 eV for C
~2.5 eV for Fe



Sci. Rep. 2012, 2, 995.

HCP close packing

9月18日上机实习安排

1. 用GaussView或者Materials Studio软件画CuPc分子
 2. FCC Fe晶体的建模
 3. FCC Fe₁₃团簇的建模
 4. 单层石墨烯@Ni(111)表面的建模
- ✓开始上课前20 min可以有2~3名同学针对课上遗留问题或上机实习题目进行PPT展示！
 - ✓尽量带自己的笔记本电脑，课前安装好GaussView&MS
 - ✓余下时间上机操作（同学、老师一起讨论操作），4项作业自由选择完成或者类似建模问题的自由发挥，下课前10 min告之完成情况