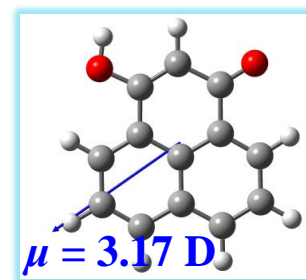


第2章 材料体系的建模

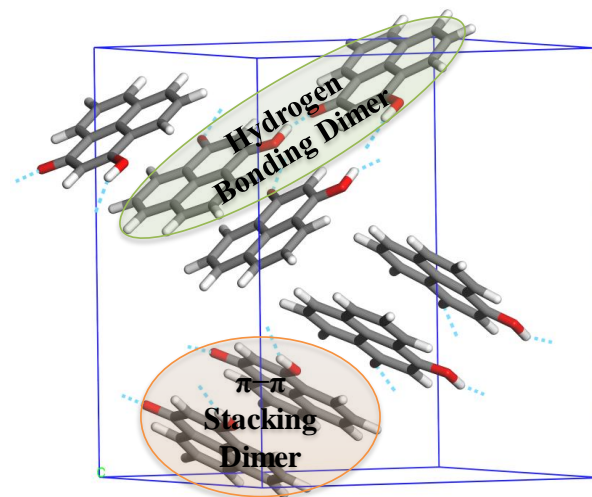


Chem. Commun. **2014**, 50,
8659.

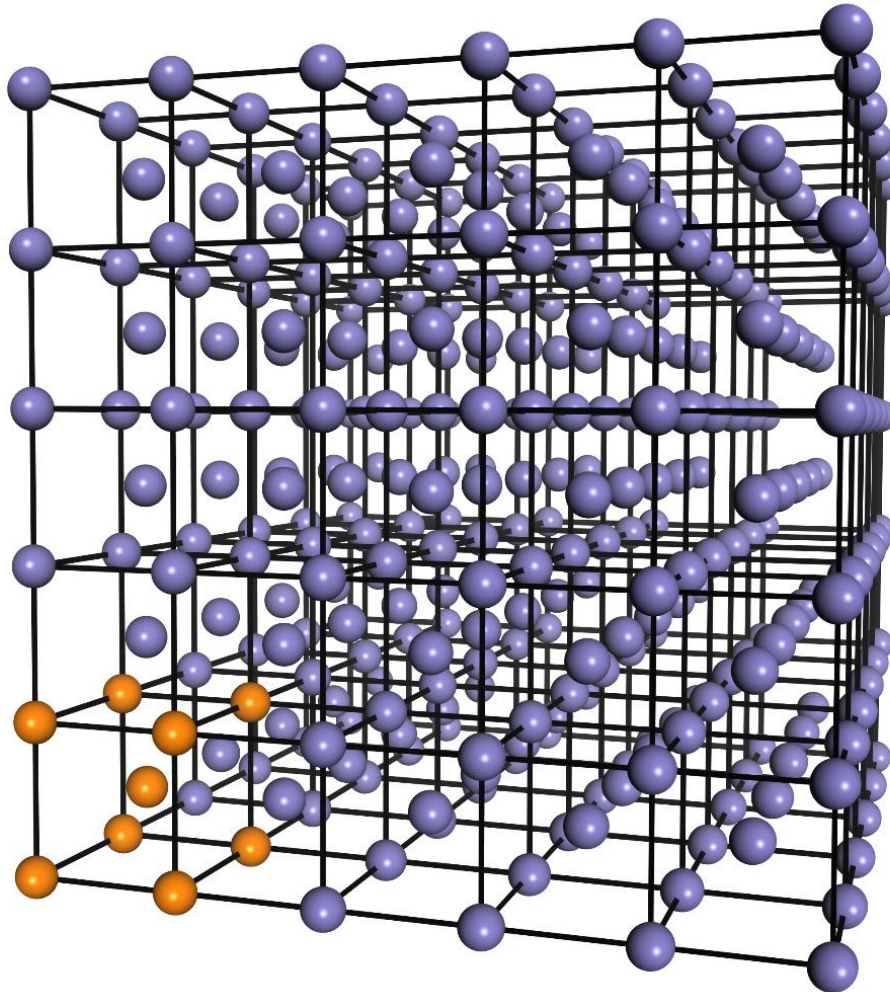
2.1 晶体的对称性

2.2 分子的构建

2.3 晶体和表面的构建

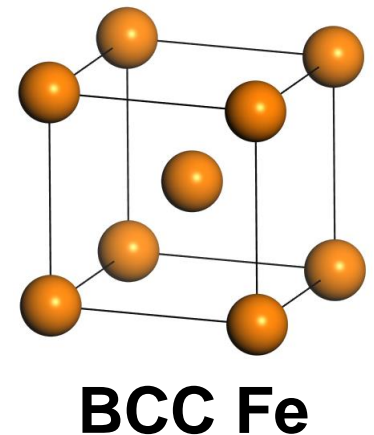


2.1 晶体的对称性



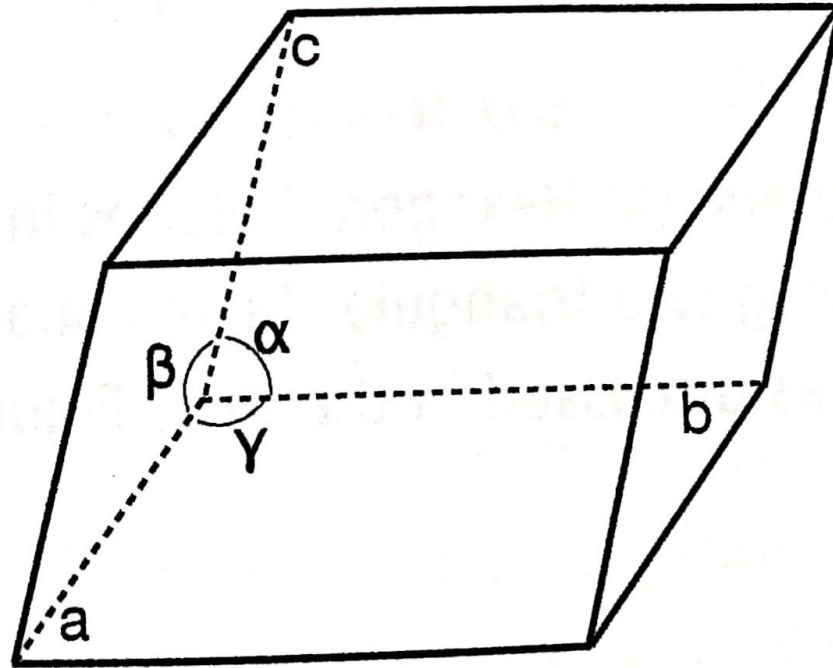
2.1 晶体的对称性

- 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

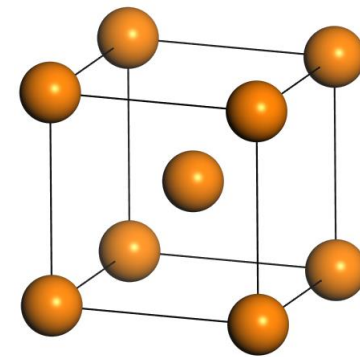
➤ 晶格参数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$



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 等价于旋转反演
- 螺旋轴操作
- 滑移面操作——轴滑移、对角滑移、金刚石滑移



BCC Fe

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

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

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

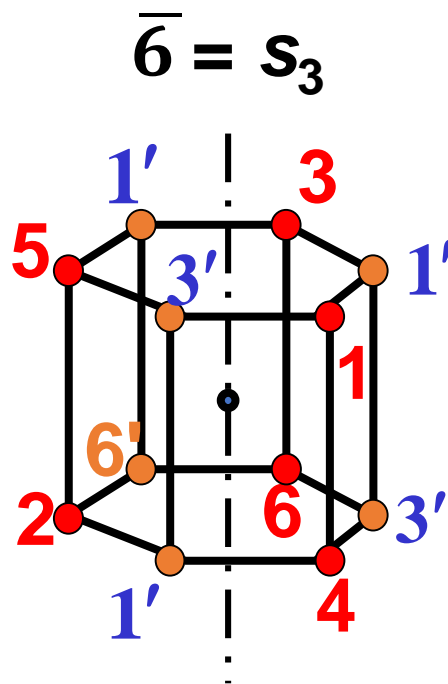
➤ 旋转反射—— s_n ：绕某一固定轴转 $\frac{2\pi}{n}$ 以后，再经过**垂直于**旋转轴的镜面反射，晶体与自身重合。

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

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

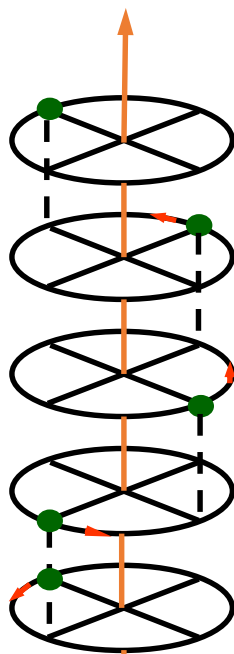
2.1.1 对称元素

➤ 旋转反射—— S_n



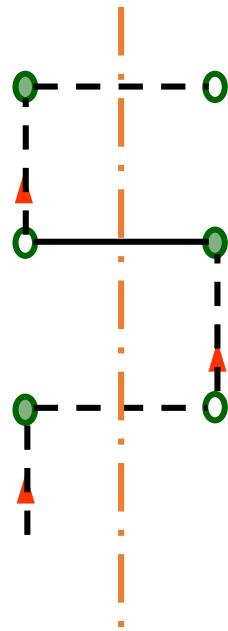
2.1.1 对称元素

- 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

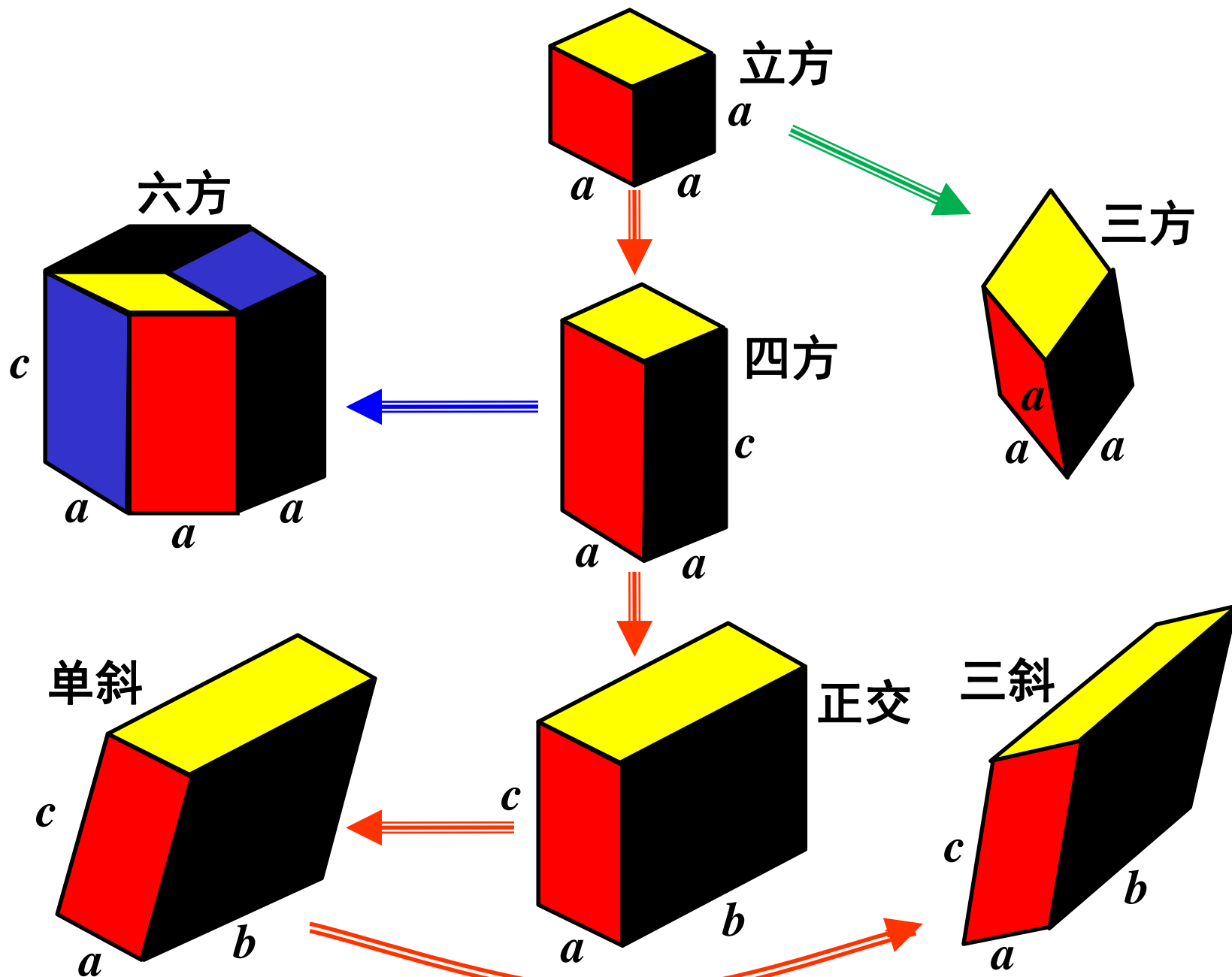
- 滑移面操作：若经过镜面反射后，再沿平行于该面的某个方向平移 $1/n$ 个基矢单位后，晶体能与自身重合。 n 可取2(轴滑移、对角滑移)或4(金刚石滑移)。



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

$$a \neq b \neq c$$

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

三斜简单(1)

2. 单斜晶系

$$a \neq b \neq c$$

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

单斜简单(2) 单斜底心(3)

3. 正交晶系

$$a \neq b \neq c$$

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

正交简单(4) 正交底心(5)

正交体心(6) 正交面心(7)

4. 四方晶系

$$a = b \neq c$$

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

四方简单(8) 四方体心(9)

5. 立方晶系

$$a = b = c$$

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

立方简单(10) 立方体心(11)

立方面心(12)

6. 三方晶系

$$a = b = c$$

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

三方简单(13)

7. 六方晶系

$$a = b \neq c$$

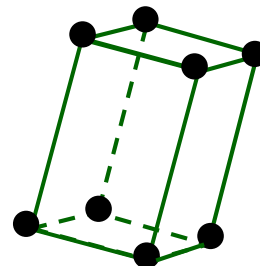
$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

六方简单(14)

1. 三斜晶系

$$a \neq b \neq c$$

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

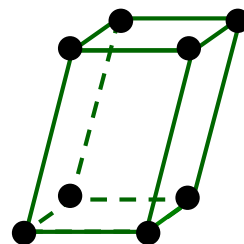


三斜简单(1)

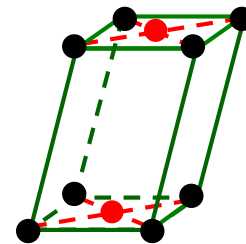
2. 单斜晶系

$$a \neq b \neq c$$

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



单斜简单(2)

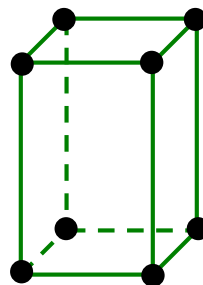


单斜底心(3)

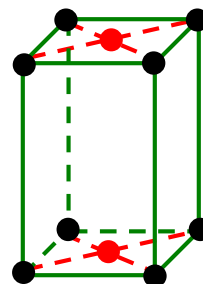
3. 正交晶系

$$a \neq b \neq c$$

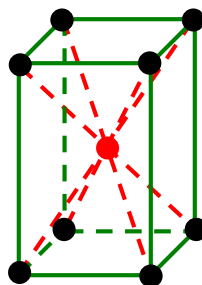
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



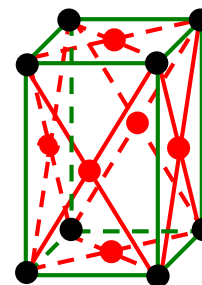
正交简单 (4)



正交底心(5)



正交面心(6)

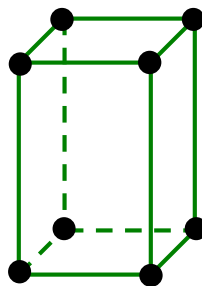


正交体心(7)

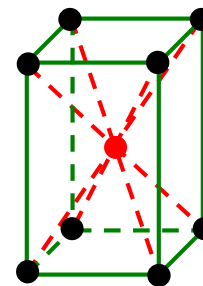
4. 四方晶系

$$a = b \neq c$$

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



四方简单(8)

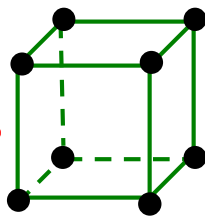


四方体心(9)

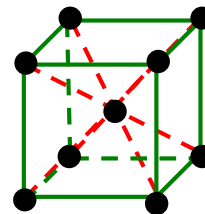
5. 立方晶系

$$a = b = c$$

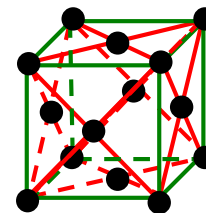
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



立方简单(10)



立方体心(11)

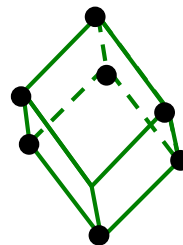


立方面心(12)

6. 三方晶系

$$a = b = c$$

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

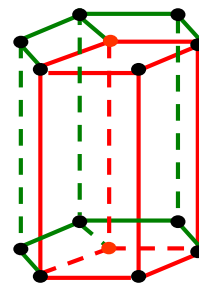


三方简单(13)

7. 六方晶系

$$a = b \neq c$$

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



六方简单(14)

2.1.3 晶体的点群和空间群

- 独立的**点对称操作**有**8种**，即 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_6 、 i 、 σ 、 S_4
- 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8种点对称操作或它们的组合构成的群，称作**点群(point group)**。
- 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**2种非点式操作**，即**螺旋轴**和**滑移面**。
- 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(space group)**，即有230种对称类型。



Rebuild Crystal

Space Group

Lattice Parameters

Options

Enter group: 229 IM-3M

List All

groups

Option: Origin-1

Space group information

Operators

Name	IM-3M
IT Number	229
Option	Origin-1
Long Name	I 4/M -3 2/M
Schoenflies Name	OH-9
Crystal System	Cubic
Crystal Class	m -3 m
Body-Centered	(0,0,0), (1/2,1/2,1/2)
# of Operators	96

1	x	y	z
2	-x	-y	z
3	-x	y	-z
4	x	-y	-z
5	z	x	y
6	z	-x	-y
7	-z	-x	y
8	-z	x	-y

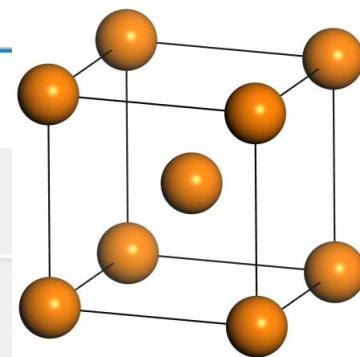
Details...

Rebuild

Apply

Cancel

Help



BCC Fe

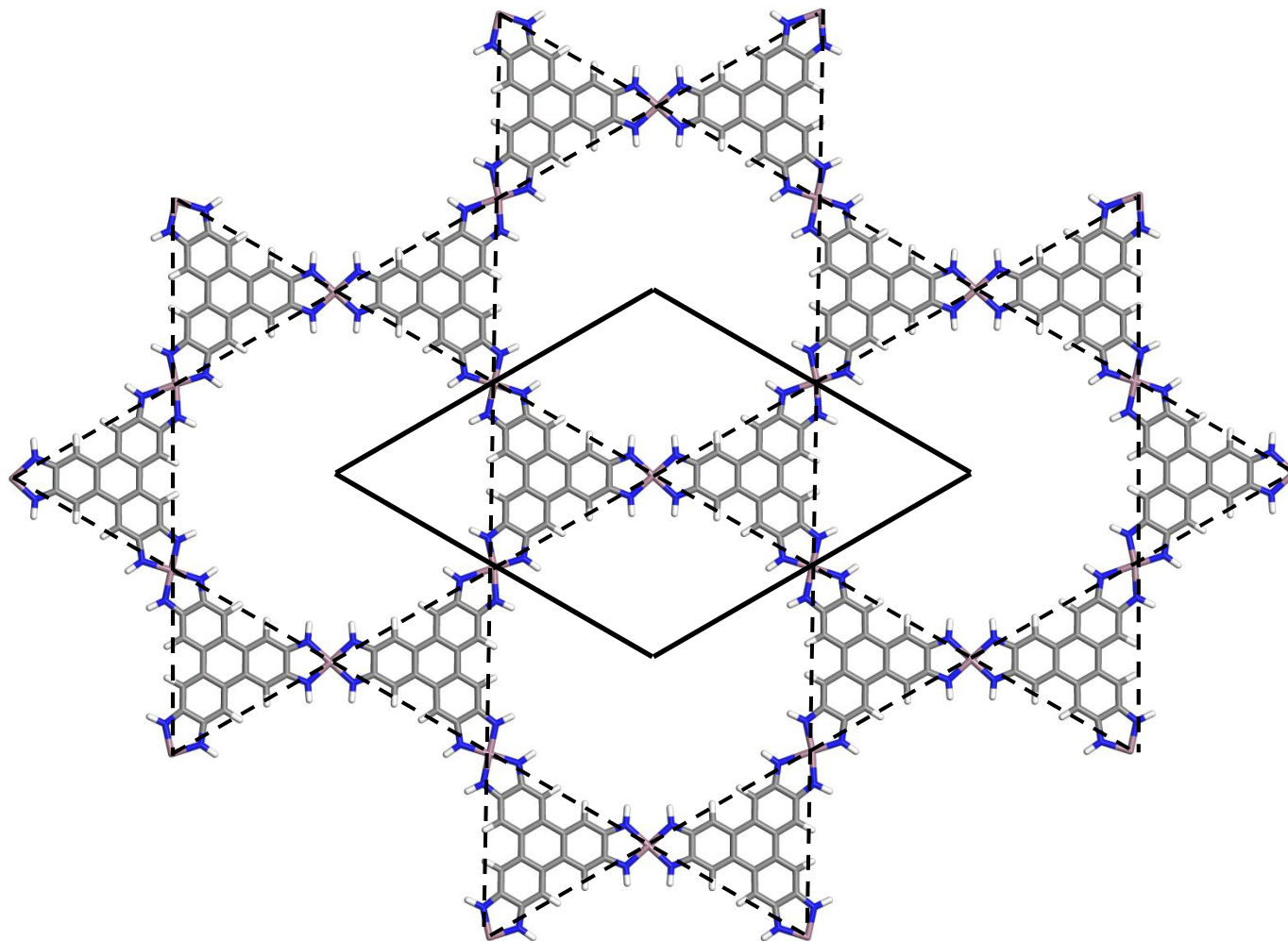
原子、分子



组成→结构→性质



晶体、表面、团簇

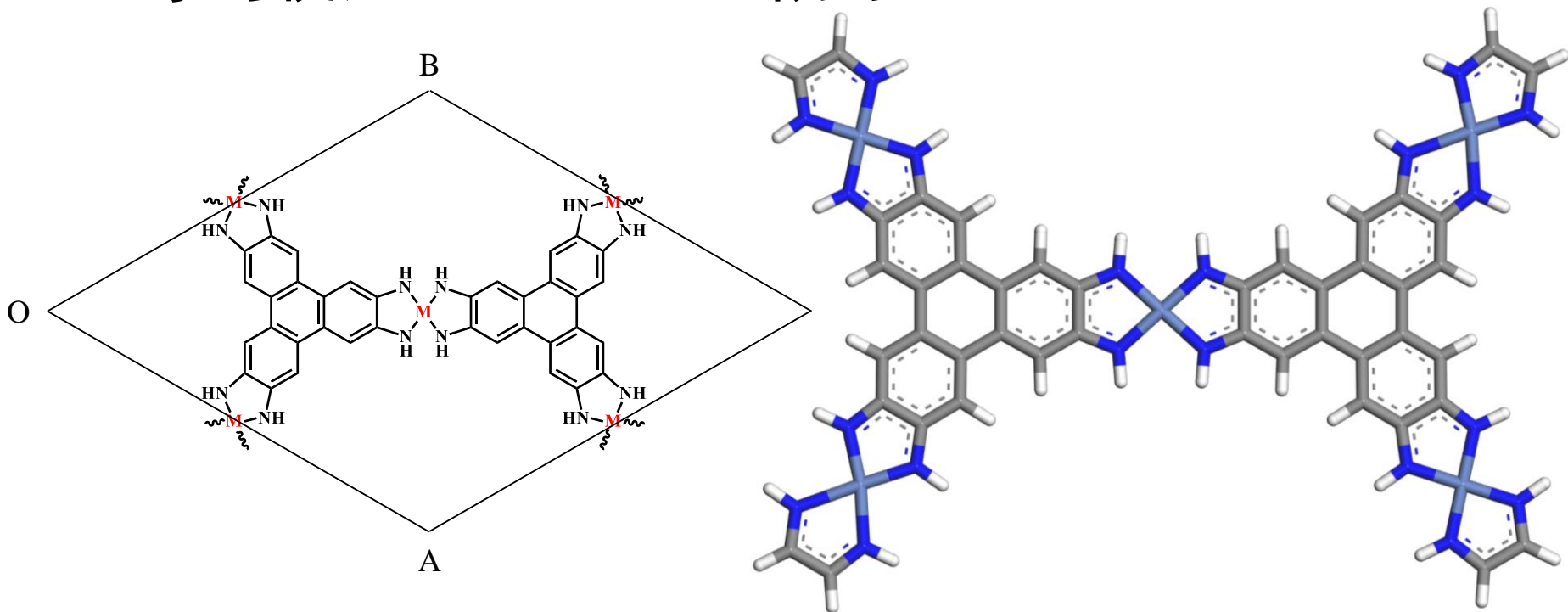


**$\text{Ni}_3(2,3,6,7,10,11\text{-hexaiminotriphenylene})_2$,
 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ Kagome Lattice**

Phys. Chem. Chem. Phys. **2015**, *17*, 5954.

2.2 分子构建

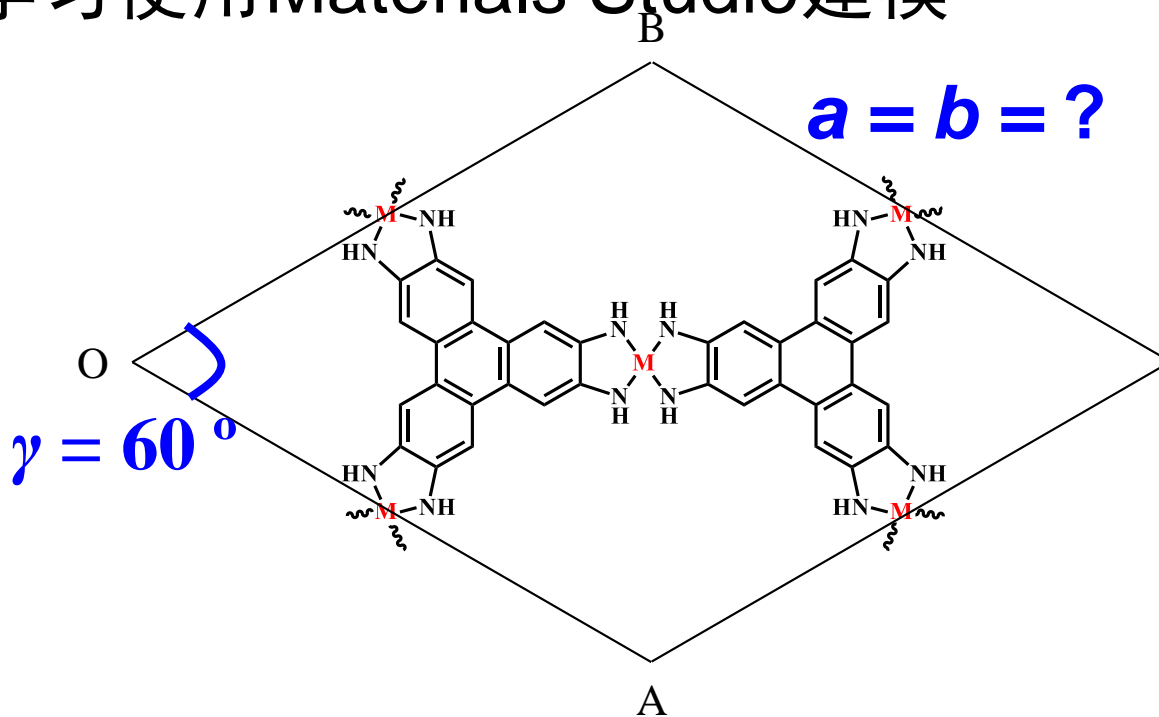
- 以Metal–organic Kagome lattices
 $\text{Ni}_3(2,3,6,7,10,11\text{-hexaiminotriphenylene})_2$ 为例
学习使用GaussView画分子



2.3 晶体和表面的构建

2.3.1 二维表面的建模

- 以Metal-organic Kagome lattices $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 为例学习使用Materials Studio建模



2.3 晶体和表面的建模

2.3.2 金属晶体的建模: Fe BCC crystal

➤ 获得晶体结构的途径

✓ 软件自带

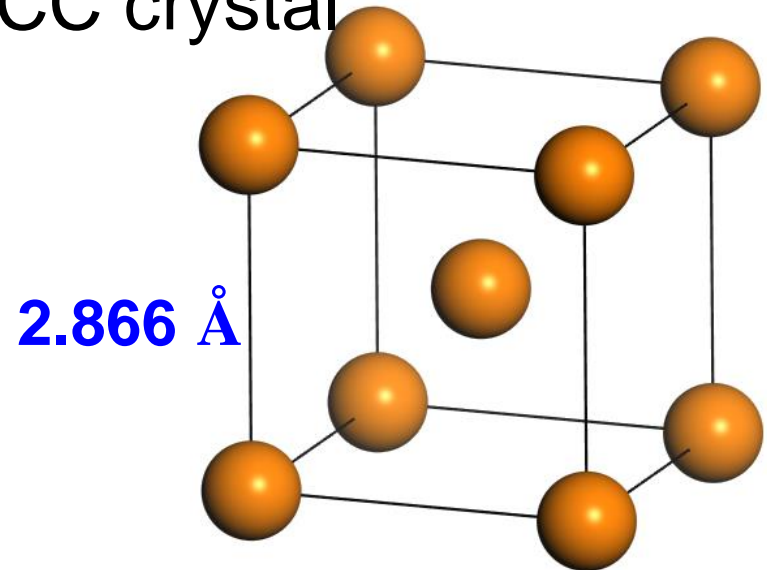
- Materials Studio
- Nanotube Modeler

✓ CCDC

✓ ICSD

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

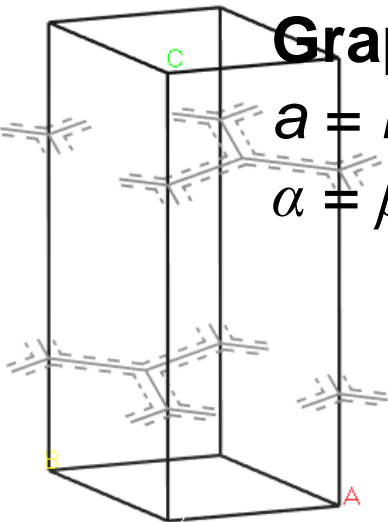
✓ 结合晶体的对称性手动建立



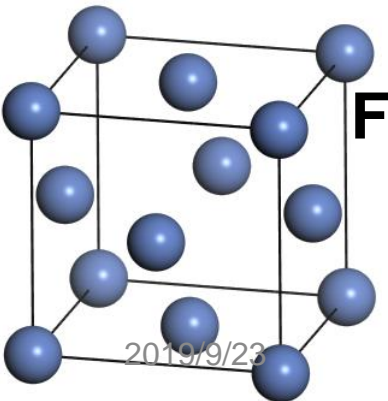
2.3 晶体和表面的建模

2.3.3 表面的建模: graphene@Ni(111)

Import crystal structures



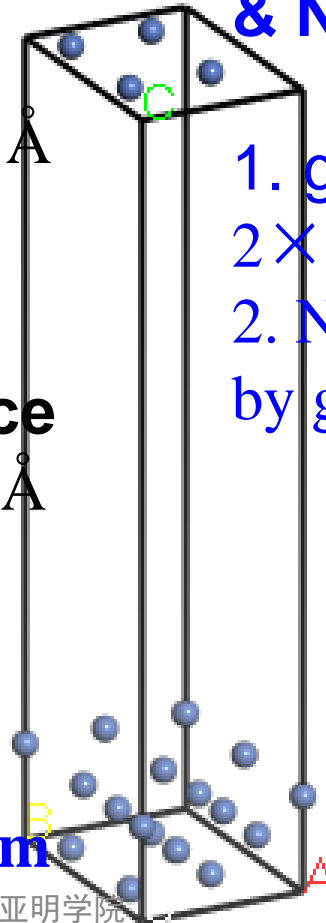
$$a = b = 2.460 \text{ \AA}, c = 6.8 \text{ \AA}$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$



1. Cut Ni(111)
2. Add 30 Å-vacuum layer

Match graphene layer & Ni(111) surface

1. graphene layer supercell 2×2
2. Ni(111) surface covered by graphene

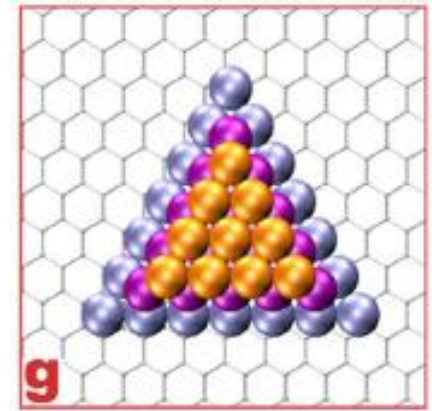
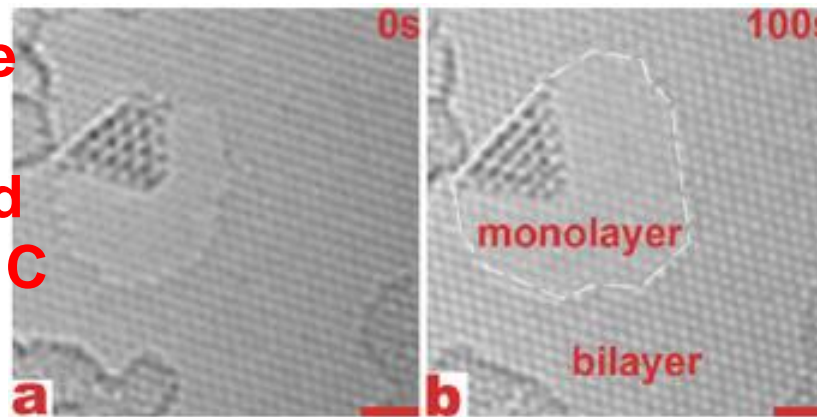


2.3 晶体和表面的建模

2.3.4 团簇的建模：参考晶体结构

Ultrafine Iron Cluster in Graphene Pore

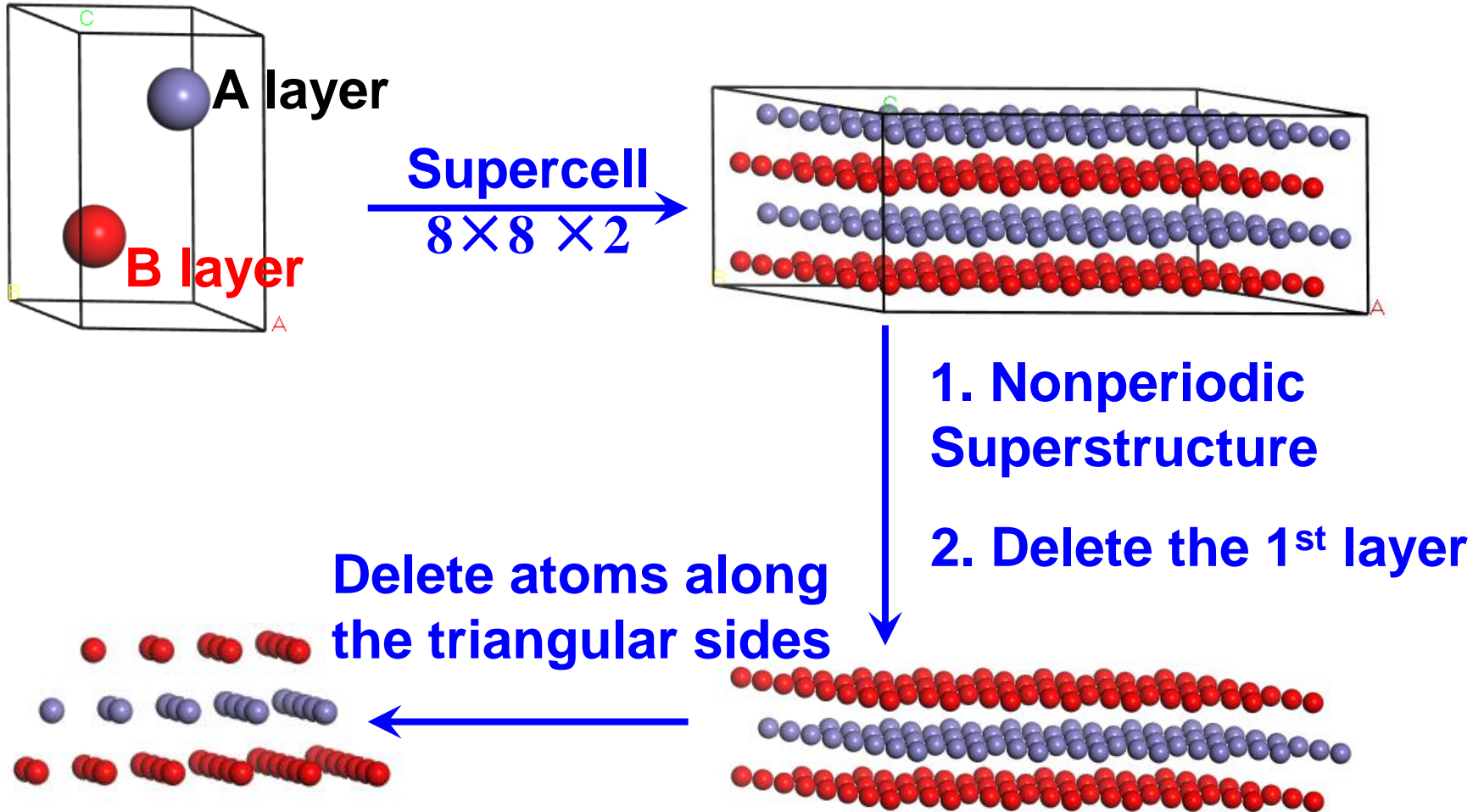
Acceleration voltage
60 kV
Maximum transferred
Energy ~12.4 eV for C
~2.5 eV for Fe



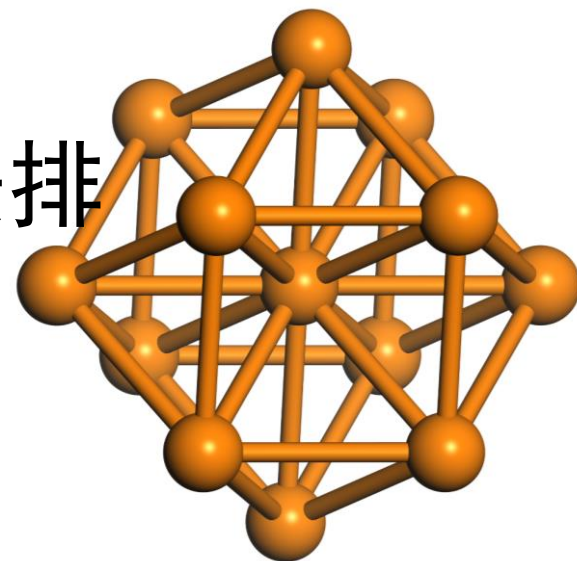
Sci. Rep. **2012**, 2, 995.

2.3 晶体和表面的建模

2.3.4 团簇的建模：参考晶体结构



9月25日上机实习安排



1. 高对称FCC Fe_{13} 团簇的建模
2. 单层石墨烯@Ni(111)表面的建模
3. 用GaussView结合Materials Studio软件进行 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 二维单层膜的建模

余下时间上机操作（同学们、老师一起讨论操作），下课前10 min告之完成情况

Homework

- 有无更简洁的方法产生 $\text{Ni}_3(2,3,6,7,10,11\text{-hexaiminotriphenylene})_2$ 重复单元的分子骨架？
(本科同学的PPT展示)
- 自学材料的缺陷和原子扩散的概念，如何从完美晶体出发根据研究需要实施缺陷结构的建模。
(研究生同学的PPT展示)