

学校代码 10530

学 号 201731520072

分 类 号 0469

密 级 公开

湘潭大学

博士学位论文

基于群论和商图的晶体结构随机预测 方法及其应用

学位申请人 师 习 之

指导教师 Rudolf A. Roemer、唐超教授

学 院 名 称 物理与光电工程学院

学 科 专 业 凝聚态物理

研 究 方 向 计算物理

二零二一年五月三十日

Random strategy for crystal structure prediction based on group and graph theory

Candidate _____ XiZhi Shi _____

Supervisor _____ Prof. Rudolf A. Roemer & Prof. Chao Tang _____

College _____ School of Physics & Optoelectronics _____

Program _____ Condensed Matter Physics _____

Specialization _____ Computational Physics _____

Degree _____ Doctor of Philosophy _____

University _____ Xiangtan University _____

Date _____ May. 30. 2021 _____

湘潭大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名： 师习之

日期：2021年 6 月 9 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权湘潭大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

涉密论文按学校规定处理。

作者签名： 师习之

日期：2021年 6 月 9 日

导师签名：

师习之

日期：2021年 6 月 9 日

摘 要

研究和开发具有各种功能的新型材料是解决能源危机、环境问题和信息需求的关键所在。晶体结构作为凝聚态物理学中最基本的一个概念，是对晶体材料的数学描述，它决定了晶体材料几乎所有的物理化学性质，是理论上对材料物性进行预测和性能调控方案探测的基础。随着计算机软硬件能力的提升和凝聚态物理理论的发展，特别是大型高性能计算集群和基于密度泛函理论的第一性原理计算方法的出现，人们已经开始有能力根据实验结果解析出材料的晶体结构，也可以通过计算机模拟来搜索或预测可能存在的新型晶体结构，以加速实验和理论对新型功能材料的研发，从而降低研发成本和缩短研发周期。

经过数十年的发展，目前已经出现不少晶体结构预测理论、方法和软件，它们在帮助理论工作者解析旧物相晶体结构和指导实验工作者进行新物相的研发方面都发挥了重要作用。由于能量计算的耗时性，随着原子数的增多，结构状态空间变得十分巨大，对应的高维能量曲面非常复杂，这导致现有的无论是基于随机采样策略还是基于演化策略的结构预测方法都面临很大困难，大尺寸体系的结构预测仍然充满挑战性。因此，我们仍然有从理论上探索新的晶体结构预测方法的需要。

本论文中我们将传统的随机采样策略和商图穷举策略结合在一起，提出了基于群论和图论的晶体结构随机预测新方法，并开发了相应的晶体结构预测代码 **RG2**；**RG2** 程序根据对称性产生随机初始结构，依据距离矩阵按“就近原则”建立结构的商图，并保持“商图守恒”对结构进行快速整理和优化，可快速高效提供较合理的具有可描述结构特征的晶体结构。在新方法中，我们将坐标实空间中的结构预测问题转换成逻辑空间中的商图预测问题，并提出以商图为判据来剔除采样过程中遇到的不合理初始结构，以“商图守恒”要求作为“几何势”来将初始结构快速优化到近邻局域态势阱中去，实现了能穿越真实势垒的结构演化功能。目前 **RG2** 中支持完全随机、框架随机和素材结构扰动等三种模式帮助用户对新型晶体结构、边缘或表面重构、界面重构或超晶格、缺陷结构或掺杂、结构相变及路径等进行预测，可用于凝聚态物理和计算材料科学中所感兴趣晶体结构求解，晶体结构预测和功能材料设计等课题的研究。利用自主研发的晶体结构搜索代码 **RG2**，我们对基于群论和图论的晶体结构随机预测方法进行可能性和性能测试，取得了丰富的研究成果：

1、三维全 sp^3 碳晶体：我们用 RG2 对 75 至 230 号空间群的结构进行随机搜索，得到 281 个全新的类金刚石结构，其中单胞原子数大于 40 的结构有 129 个，大于 100 的有 35 个，大于 200 的超大结构有 5 个；搜索结果充分展示了 RG2 算法的搜索能力和效率。此外，RG2 还进一步搜索到 3 个全新的三维 4 配位周期拓扑构型，作为第四主族晶体结构是它们都具有良好的稳定性，其中的 I-43d 作为碳晶体是性质超硬透明材料，拥有目前已知碳结构中的最大禁带宽度。

2、二维平面 3 配位 sp^2 碳晶体：借助层群对称性和二维平面限制，我们将 RG2 搜索功能推广到二维对石墨烯异构体进行系统搜索，得到了多种全新的低能量石墨烯异构体，其中包括具有奇特幻数稳定性的狄拉克锥型半金属 SW-graphene 和具有本征 Type-III 型的狄拉克锥型半金属 SW40；在拟合得到具有良好可移植性的紧束缚模型（TB）参数后，我们结合 RG2 产生结构的高效性对二维类石墨烯结构进行高通量搜索，共计发现 1116 种新型二维石墨烯异构体；对这 1116 个新结构和 120 种已知结构进行 TB 计算的结果表明，其中包含 206 个（16 个为旧结构）狄拉克半金属，269 个（28 个为旧结构）半导体和 761 个（76 个为旧结构）金属，其中两个新结构是具有狄拉克节点环的半金属，为首次报导具有此性质的二维 sp^2 碳。

3、二维 sp - sp^2 型石墨炔异构体：通过同时考虑 sp 和 sp^2 两种不同类型的成键，我们利用 RG2 软件搜索到 48 个全新的二维石墨炔异构体，并利用第一性原理方法对它们的稳定性和基本物理性质进行了计算；研究结果表明，其中有 4 个新型石墨炔结构在平均能量上优于实验上已成功制备的 3 种石墨炔，表明它们拥有良好能量稳定性和实验合成的可能性。这些搜索结果进一步验证了 RG2 在混合配位晶体结构搜索中的适用性。

关键词：晶体结构预测；碳同素异构体；电子结构；第一性原理；商图。

Abstract

Functional materials are very important for solving energy crisis, environmental problems and information needs. As the most basic concept in condensed matter physics, crystal structure is a mathematical description for crystal materials. It determines almost all the physical and chemical properties of materials, and is the basis in theoretical predicting of material properties. The development of computer hardware and software, as well as the development of condensed matter physics theory, especially the emergence of large-scale high-performance computing cluster and density functional theory based first principles method, endow people the ability to analyze the crystal structures of materials based on experimental data and predict potential crystal structures with computer, which helps to accelerate the experimental exploring for new functional materials and reduces the development time and costs.

In the past decades, many theories, methods and software have been developed in crystal structure predicting. They play an important role by helping theorists to analyze crystal structure of old phase and guiding the experimenters to explore new possible material phases. Because of the time-consuming of energy calculation, as the atomic number increase, the state space of structure becomes very large, and the corresponding high-dimensional energy surface becomes very complex, which leads to the difficulty for existing structural prediction methods based on random sampling strategy or evolutionary strategy. The structural prediction of large-scale system is still challenging. Therefore, developing new crystal structure prediction methods is necessary.

In this paper, we propose a new method for crystal prediction based on random strategy combining with group and graph theory and develop the corresponding code RG2. RG2 generates random initial structures according to symmetry and establishes its quotient graph according to "proximity principle" with distance matrix. It then optimizes the initial structure by keeping "quotient graph", in which way it can efficiently generate reasonable crystal structure with well-defined structural feature. Our method transforms the structure prediction in real space into quotient graph prediction in logical space. The quotient graph is considered as a criterion to eliminate the unreasonable initial structures, and the requirement of "quotient graph" conservation is used as "geometric potential" to quickly optimize the initial structure, crossing the real barrier, to the nearby low energy

local state. RG2 provides 3 random searching mode: normal random mode, frame random mode and initial structure random mode, and can help users to predict new crystal structure, edge or surface reconstruction, interface reconstruction or super lattice, defect or doping configurations, phase transition and path. RG2 can be used to solve problems in condensed matter physics and computational materials science in crystal structure predicting and functional materials designing. We also studied the possibility and performance of our new method with RG2 in several different systems:

1. Three dimensional all sp^3 carbon crystals: we use RG2 to randomly search the structures in space groups 75 to 230, and get 281 new diamond-like structures, among which 129 are more than 40 atoms per cell, 35 are more than 100, and 5 are more than 200; The search results demonstrate the search ability and efficiency of RG2. In addition, RG2 find three new 3D 4-coordination periodic networks which are all stable as group IV elemental crystals. Among them, I-43d as carbon crystal is a super-hard transparent material with the largest band gap in the known carbon structure.

2. Two dimensional planar all sp^2 carbon crystals: the extended RG2 is used to systematically search for 2D graphene allotropes, and many new low-energy 2D sp^2 carbons were found, including the Dirac-cone semi-metal SW-graphene with “magic-stability”, and the intrinsic type-III Dirac-cone semi-metal SW40 with remarkable stability. We then use RG2 to systematically search 2D sp^2 carbons through a high-throughput searching, and got 1116 new graphene allotropes. Based on optimized TB parameters with excellent portability, we then calculate the band structure of all the new structures and the known old ones. The results show that there are 206 (16 old) semi-metals, 269 (28 old) semiconductors and 761 (76 old) metals. Especially, we find 2 new Dirac-nodal-loop semi-metals, which have never been reported in 2D sp^2 carbons.

3. Two dimensional sp - sp^2 carbon structures: by considering the mixed sp - sp^2 bonds in 2D carbons, RG2 find 48 new 2D graphyne allotropes. We then calculated their stabilities and basic physical properties by first principles method. The results show that there are four new graphyne allotropes possess energetic stability superior than the experimentally synthesized three allotropes, which indicate that they are possible targets for future experiments. These results further verify the applicability of RG2 in searching for mixed coordination crystal structures.

Key Words: Crystal structure prediction, Carbon allotropes, Electronic structure, First-principle, Quotient graph

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 晶体结构及其重要性	2
1.2 晶体结构预测及其意义	2
1.3 晶体结构预测的可靠性	4
1.4 现有晶体结构预测方法	9
1.5 晶体结构预测中的难点	12
1.6 本论文的研究内容及意义	13
第 2 章 基本理论和方法	14
2.1 晶体中的对称性和群论	14
2.1.1 对称操作及其描述	15
2.1.2 晶体学对称操作分类	20
2.1.3 晶体学对称操作符号	24
2.1.4 群论基础知识	26
2.1.5 晶体学点群和空间群简介	31
2.2 晶体结构及其商图	32
2.2.1 图论中的基本概念	32
2.2.2 商图与晶体结构	33
2.2.3 商图在晶体结构预测中的应用	34
2.3 晶体结构稳定性的评估	34
2.3.1 热力学稳定性	34
2.3.2 动力学稳定性	37
2.3.3 弹性力学稳定性	38
2.3.4 热稳定性	41
2.5 晶体结构常见性质计算方法	41
第 3 章 基于群论和商图的晶体结构随机预测方法	44
3.1 基本思想介绍	44
3.2 晶体结构与商图的互映关系	46
3.2.1 晶体结构到商图：同构异商现象	46
3.2.2 商图到晶体结构：同商异构现象	48
3.3 近邻关系和成键列表的提取	50
3.3.1 按元素提取成键列表	50

3.3.2	按非等价原子提取成键列表	51
3.3.3	杂化方式提取成键列表	51
3.4	RG2 程序中的算法	52
3.4.1	算法的基本流程	52
3.4.2	晶格和对称性	53
3.4.3	随机结构的产生	57
3.4.4	成键网络商图的建立	58
3.4.5	几何优化方法	62
3.4.6	结构筛选	65
3.4.7	结构去重复方法	67
3.5	晶体结构商图的稳定性和晶体结构的商图稳定性	69
3.6	“商图守恒”要求的“几何势”本质	73
第 4 章	RG2 使用说明及案例介绍	75
4.1	RG2 程序简介	75
4.2	RG2 程序的功能介绍	76
4.2.1	基础功能	76
4.2.2	特殊功能	76
4.2.3	RG2 中功能命令集	77
4.3	RG2 的启动方式	79
4.4	RG2 的输入	81
4.4.1	搜索流程控制参数	82
4.4.2	晶体结构信息参数	83
4.4.3	成键（商图）参数	84
4.4.4	结构筛选和输出参数	85
4.4.5	素材结构参数	86
4.4.6	结构优化参数	87
4.4.7	随机点参数	88
4.4.8	其他参数	89
4.5	RG2 的输出	90
4.5	经典案例及输入文件解读	91
4.5.1	三维（单质）全 sp^3 碳晶体	91
4.5.2	三维（化合物）全 sp^2 氮化硼	92
4.5.3	二维（层状）磷烯异构体	93
4.5.4	二维（平面）石墨烯异构体	94

4.5.5 二维（平面）石墨相 C_3N_4	95
第 5 章 三维全 sp^3 碳晶体结构的系统搜索	96
5.1 引言	96
5.2 基于 RG2 对 75 到 230 号空间群的系统扫描	97
5.2.1 立方碳	98
5.2.2 六角碳	101
5.2.3 四方碳	102
5.3 三个新型低能量碳晶体	104
5.4 本章小结	105
第 6 章 二维石墨烯异构体的系统搜索	106
6.1 引言	106
6.2 搜索过程及输入文件	107
6.3 具有幻数稳定性的狄拉克锥型半金属石墨烯 SW-graphene	108
6.4 本征 Type-III 型狄拉克锥半金属石墨烯异构体 SW40	112
6.5 两个狄拉克节点线型半金属石墨烯异构体	116
6.6 本章小结	120
第 7 章 二维石墨炔异构体的系统搜索	121
7.1 引言	121
7.2 搜索过程——商图分析	122
7.3 搜索结果与讨论	123
7.4 本章小结	128
第 8 章 总结与展望	129
8.1 RG2 功能及应用总结	129
8.2 RG2 功能及应用展望	131
参考文献	132
致 谢	148
个人简历	149

第 1 章 绪论

现代科技发展日新月异，大量曾经只属于科学幻想的新技术被发展出来，比如载人航天、互联网、基因工程等等，这些科技成果极大地促进了生产力的发展，成为推动经济发展的重要动力。它们的应用成果，比如智能手机、高铁、电子商务等，为我们日常生活提供大量的便利，同时也不断塑造着新时代的社会面貌。然而，仍有许多被期待已久的科技未能实现或仍在研究之中，比如可控核聚变、星际旅行、生物设计、人工智能、虚拟现实等，理论设想仍然走在技术应用的前面。那么，具体是什么限制了这些未来高科技的真正实现呢？事实上，人类所能掌握的科技水平，除了宏观的知识和想象力之外，还严重依赖于更为具体的材料和能源。各种各样的功能材料和充沛的能源储备是人们实现一切高新科技的必要条件，而能源的收集与储存也需要特定性能的材料。所以，人们普遍认为新材料是解决未来各种发展问题（如能源、环境危机等）的关键所在，世界各大国对于新型功能材料的研发都十分重视。为缩短新材料从研发到应用的周期、降低研发成本，美国在 2011 年提出材料基因组计划^[1]，欧盟多国也紧跟步伐。我国在“十三五”规划中提出了材料科学系统工程（中国版的材料基因组计划）^[2]，先后在北京、上海、深圳等地成立材料基因工程研究院和研究中心，旨在实现材料研发的智能化和数字化，为国家安全、教育医疗、清洁能源和环境治理等做出贡献。这其中包含三个基本的任务：构建高通量计算设计平台、搭建高通量实验平台和建立结构数据库平台。

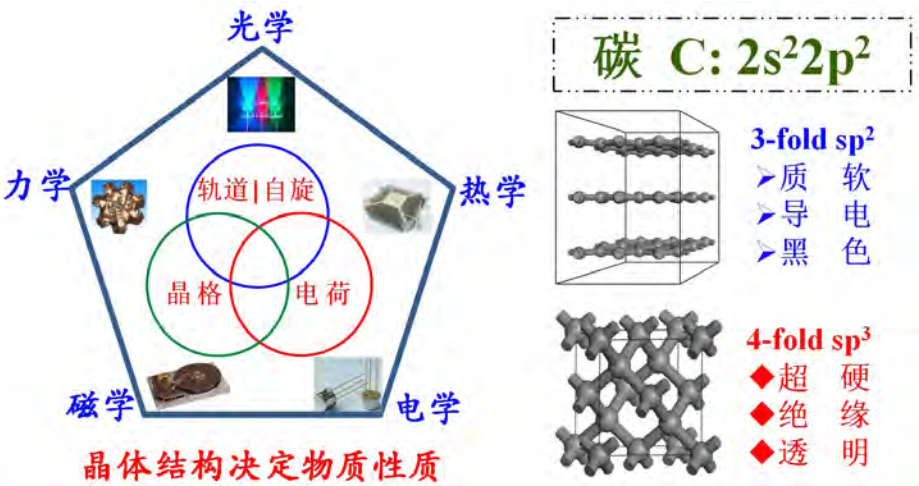


图 1.1 晶体结构的重要性。

1.1 晶体结构及其重要性

人类对材料的开发和利用水平取决于对材料的认知水平，而对晶体材料的认知水平在很大程度上取决于描述晶体材料所用的理论工具和手段。晶体结构是对晶体材料进行描述的重要理论工具和数学模型，在数学、材料科学、凝聚态物理、结构化学等众多领域被广泛接受，并在对材料的认知和应用方面发挥了重要作用。晶体结构决定着材料几乎所有的性质，是理论计算和材料性质预测必不可缺的、最基础和最重要数据信息。不同的材料具有不同的晶体结构，因而具有不同的物理化学性质；它们有些为人类的生存和发展提供能源本身，有些为人类实现各种各样的技术提供功能（材料），而有些则对人类的生存构成危害。因此，人们有必要去研究清楚各种特定环境中可能存在的物质结构。

目前，人们可以通过 X-射线衍射，中子散射，高分辨电镜，能量损失谱，拉曼光谱等实验手段测量给定材料的晶体结构信息，再结合凝聚态物理理论、结构化学知识和计算机软件程序等来敲定具体的晶体结构构型。然而，现阶段实验能提供的晶体结构信息是十分有限的，受制于样品纯度、实验精度、实验成本和实验难度（极高压，超低温和强磁场等）等多方面的因素，很多实验上合成的新型晶体材料的晶体结构仍然处于未知状态，很多极端环境和条件下的物质结构仍然未知。想要弄清楚极端条件下的物质结构和性质，以及解析出那些未知的晶体结构，基于凝聚态物理理论的计算机模拟手段必不可少，因而计算凝聚态物理已经成为凝聚态物理中一个重要分支，在以能源、环境、信息和材料为主要科研话题的时代中发挥着越来越重要的作用。通过计算机程序来模拟和预测^[3-5]材料的晶体结构和性质被人们视为计算机炼金术（Computational Alchemy）而变得越来越流行^[6-20]。

1.2 晶体结构预测及其意义

人们常说的晶体结构预测是一个比较广义的概念，它包含有三个方面的内容：**晶体结构解析**，**晶体结构预测**和**功能材料设计**。**晶体结构解析**主要针对实验上制备和发现的晶体材料中结构未确定的部分进行结构解析。即便有实验信息（如晶体对称性、晶格常数、密度、基本的光电及力学性质、X 射线或拉曼等）提供一定量的约束条件来降低问题的自由度，但要确定出指定材料的晶体结构却是晶体结构预测中最难的任务。因为要从几何构型空间（假设空间大小为 M ）中的众多物理可能的

结构 (N 个) 中找出任意一个其概率为 N/M , 是比较有机会的; 但要从巨大几何结构状态空间中找到确定的一个解, $1/M$ 的概率就显得非常渺小了。晶体结构解析虽然困难但却非常有意义, 因为能确定出材料的晶体结构是理论上进一步研究材料各种性能和性能优化方案的基础; 要知道, 仅通过实验手段研究材料的物性及其调控方案需要消耗大量时间和资源, 存在安全隐患且有环境污染; 通过可靠的计算机程序, 可以以经济, 环保, 安全的方式获取材料的物性及其可能的物性调控方案。

狭义的晶体结构预测, 指的是针对实验层面从未发现和未制备得到的物质材料进行预测, 包括可能存在哪些物相晶体结构 (结构和稳定性), 它们的基本物理化学性质如何, 有没有适合的制备路径和方案等; 这一方面的任务主要针对实验上难以涉足的极端条件和环境中各种可能存在的物质结构进行预测, 例如高温高压的行星内部; 同时还可以针对那些实验可实现但成本较高 (需要多次尝试摸索制备条件) 的各种合成环境和条件下 (例如不同的化学配比, 基底表面, 压强环境, 温度环境等相互制约的多变量环境) 的各种可能产物。相比于晶体结构解析 ($1/M$ 的机会), 晶体结构预测较为容易 (N/M 的机会), 近年来在这一方面涌现出来的研究工作相对较多^[4, 21-23]。在晶体结构预测的研究工作中, 人们更关心的是预测的新型结构是否有机会被合成和是否有价值 (优异的性能) 值得实验去尝试; 因此, 除了结构稳定性外, 所预测新型结构的潜在性质和应用, 以及可能的合成路径, 都非常需要人们去关注。真正优秀的晶体结构预测工作, 可以帮助人们了解极端环境可能存在的物质结构及性质, 可以精确地指导实验对新材料进行合成, 提升新材料研发速度、缩短研发周期、降低研发成本。

功能材料设计通常是指功能导向的晶体结构预测, 它需要人们积累了一定的“构效关系”经验之后才可以开展, 充分体现了人们对于各种新奇功能材料的需求与渴望, 在近十年来变得越来越流行。功能材料设计目前主要依赖于经验, 真正的功能导向的反向设计虽然有了一些初级方法和软件^[24-30], 但仍然还有非常长的路要走。这里面最大的困难在于, 虽然我们都知道晶体结构决定了物质性质, 但并不清楚什么样的晶体结构能提供我们所想要性质。总的来说, 困难在于弄清楚晶体材料性质与其晶体结构的确定性依赖关系。目前我们所采用的基于密度泛函理论的办法, 属于迭代求解办法, 只有在完成迭代求解之后, 才能得出晶体材料的各种性质, 所以, 现阶段的大多数看似功能导向的材料设计, 在本质上仍然是结合晶体结构预测的功

能材料筛选。在功能材料设计这个方向上，机器学习^[31-40]中神经网络势是一个值得关注工具，它可以通过对大量数据的学习，寻找到一种只有机器能“看懂”的“构效关系”来帮助人们避开耗时的迭代过程；基于神经网络势，人们有可能直接通过提供的结构快速算出所关心的性质，进而实现快速高效的功能材料筛选；值得期待的是，在神经网络势发展到足够成熟可靠之后，人们甚至可以直接向计算机软件索要具有指定功能的晶体结构，做到真正功能导向的材料设计。

1.3 晶体结构预测的可靠性

根据能量最小原理，能量越低的晶体结构构型在自然界出现的概率越大，被人们发现或制备得到的可能性也就越大；物理上能够存在的晶体结构通常都应该处于能量曲面上的局域稳定极小值处（势能一阶导数为零；二阶导大于零），这些位置的晶体结构拥有抗衡微小振动的回复力，能够在微小热扰动下保持自己的晶体结构构型而不发生相变；晶体结构预测，就是要从巨大的几何结构状态空间中寻找出那些物理上可能存在的各种全局最稳定基态或局域亚稳定状态，需要涉及到晶体能量和晶格振动谱的计算。因此，能够正确计算给定晶体结构的能量和晶格振动谱是进行晶体结构预测的前提条件。早期人们发展了众多经验势模型来计算晶体结构的能量，例如 Tersoff 势^[41]，Lennard-Jones 势^[42]，brenner 势^[43]和 EAM 嵌入势^[44]等；这些经验势模型在参数拟合得好的情况下，能在很大程度上帮助人们计算给定材料的晶体能量和晶格振动谱。然而，绝大多数经验势模型的经验参数都没有良好的几何可移植性，而且几乎没有化学可移植性，这使得其实际应用十分受限。

我们需要一种不依赖于任何经验参数和实验输入的普适原理来计算给定体系的能量，基于密度泛函理论的第一性原理计算就是这样的一种方法，其底层是著名的量子力学基本原理，在计算过程中只需要知道给定体系的几何构型（坐标信息）和元素（原子质量，核电荷数目和价电子数目等）填充情况，即体系的晶体结构。由于第一性原理计算是在电子层次考虑问题的，它比仅考虑原子层次因素的经验势包含了更多的自由度，因而在计算速度上会更慢，但却能在计算精度上更为可靠。大量研究结果表明，第一性原理方法在处理原子层次的问题时（如晶体结构的能量，晶格振动谱，力学性质，热输运性质等），要比仅基于原子层次的经验势更加可靠，所得到的计算结果也更接近实验的测量结果。

量子力学和相对论是二十世纪人类取得的两项伟大成就，被认为是现代物理的两大支柱。量子力学为人们提供了认知微观世界的先进思想和基本原理；其核心思想在于，微观体系的状态可由波函数描述，状态演化遵循著名的薛定谔方程。经典力学知识曾告诉我们“知拉格朗日则知天下”，说的是如果能够知道一个宏观系统的拉格朗日函数，就能准确预测它接下来的一切运动情况；在量子力学的观点里，如果我们能获取微观体系的波函数，原则上就可以求解出体系的所有物理性质。也就是说，经典力学可以预测宏观事物的运动规律，量子力学可以帮助我们对微观物质的存在形态及物性进行预测。然而，在复杂的现实世界面前这一切都只是人类美好的愿望，绝大多数多体问题通常都寻求不到严格的解析解。在无法获得解析解的情况下用量子力学解决现实世界中的问题，寻找数值解是一个可选且有效的方案；然而，通过数值模拟来寻找到真实体系的数值解仍然要面临许多的困难；所幸的是，经过一些顶级理论工作者多年的努力，在做出一些合理的简化和近似（包括实现核电分离的绝热近似，实现单电子方程的 Hartree-Fock 近似和 Hartree-Slater 近似）后取得了不少成功，这其中最引人注目的成就要属目前被应用得最为广泛的密度泛函理论。考虑到密度泛函理论在绝大多数硕士博士毕业论文中都有详细陈述，在本人的博士论文中就只作简单介绍。

在密度泛函理论中人们（P. Hohenberg 和 W. Kohn）提出了以电荷密度代替波函数来描述给定体系的状态和计算其基本性质^[45, 46]，并通过 Hohenberg-Kohn 定理^[47]严格证明这对于体系基态情况是完全可靠的；随后，Kohn 和 Sham 两人又提出了 Kohn-Sham 方程，解决了电子与电子相互作用中的交换关联项未知的问题，使得自洽迭代求解方案变成了可能。在局域密度近似^[48]（LDA）和广义梯度近似^[49]（GGA）的基础上，大量包含各种版本关联项的第一性原理计算软件被人们开发出来，如 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函^[50]（PBE），Perdew 泛函^[49]（P86）、Becke 泛函^[51]和 Perdew-Wang 泛函^[52]（PW91）等，被广泛应用于对周期性体系的基态电荷密度和波函数进行求解，在量子计算化学，计算凝聚态物理和计算材料科学中发挥了重要作用。目前，被人们广泛应用的第一性原理计算软件种类有几十种之多；在量子计算化学中常用的软件有 Gaussian, ADF 和 MolPro 等；在计算凝聚态物理和计算材料科学中常用的则是 VASP, CASTEP, PWscf 和 Wien2k 等；这些软件在晶体材料的结构和物性计算方面发挥了重要作用。近三十年来，基于第一性原理的晶体结构预测方

法在对晶体材料的结构求解，对新型材料的发现和对功能材料的设计方面取得了众多研究成果^[21, 22, 53]。在此，我们将通过一些文献报导中的经典案例来说明基于第一性原理方法的晶体结构预测的魅力和可靠性。

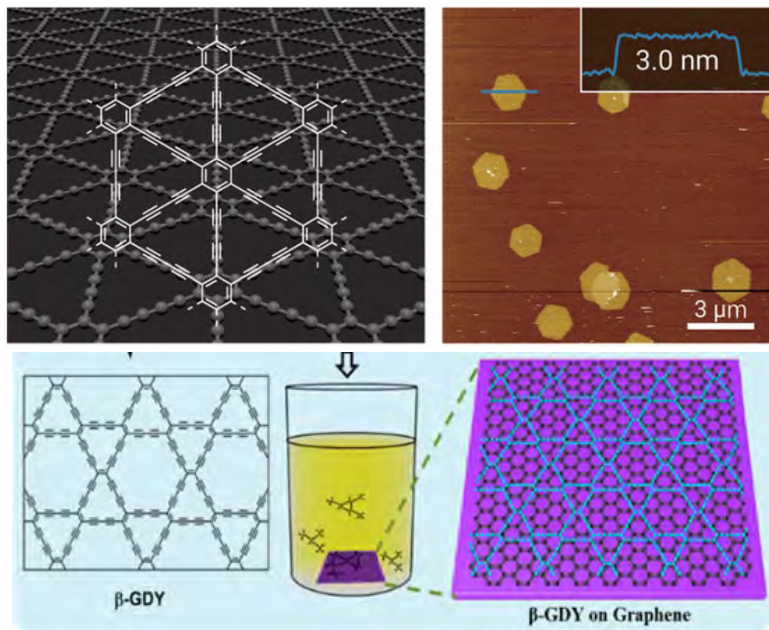


图 1.2 实验上合成的 γ -石墨丁炔（上图）和 β -石墨丁炔（下图）以及它们的结构模型图。

第一个例子是关于石墨炔的：早在 1987 年，人们就从理论上对各种可能的二维石墨炔异构体进行了预测^[54]，这一具有超前和先见性的工作却直到 2010 年左右才在实验上以石墨丁炔的制备成功而得到证实^[55]。时至今日，能够在实验上被制备出的二维石墨炔异构体也有多种^[56-59]，它们都是在早期理论工作中预测的结构^[54, 60, 61]。第二个案例也与碳有关，它是利用第一性原理对二维石墨烷异构体的预测，相关论文发表在 2003 年的《物理评论 B》上^[62]，这一时间节点甚至早于二维石墨烯的成功制备^[63]；有趣的是，直到 2009 年，科学家才通过氢化石墨烯的办法成功合成了 chair 型石墨烷^[64]。第三个成功案例是二维蓝磷烯结构的理论预测和实验制备：2014 年的时候，人们通过高压合成黑磷单晶、再通过机械剥离获得了少层或单层的黑磷烯（stirrup-型）^[65, 66]，引起了大家对磷基二维材料的研究兴趣；这里面有一个非常有趣的问题，几何上存在众多满足磷原子几何成键特征的二维网络结构，那么如果在制备黑磷烯时，采用自下而上的自组装方式（如物理气相沉积法、化学气相沉积法、分子束外延生长法等）制备磷烯时，在不同基底、温度、压强等条件下可能得到什么样的晶体结构构型呢？为回答这一问题，朱震等人利用第一性原理方法预测了符合磷原子几何成键特征的几种磷烯异构体，它们是 chair-型，boat-1 型，boat-2 型和

twist-boat 型磷烯^[67-71]；值得注意的是，在 2016 年的时候 chair-型的蓝磷烯就在实验上被成功制备^[72]。第四个成功案例与我们的生活非常接近，它是关于食盐晶体 NaCl 的：在 2013 年的时候，中国农业大学张葳葳教授与其合作 Artem Oganov 教授等人通过第一性原理方法预测了两种高压条件下可能合成的新型化合物 NaCl_3 和 Na_3Cl ，并通过实验成功制备了它们^[73]。

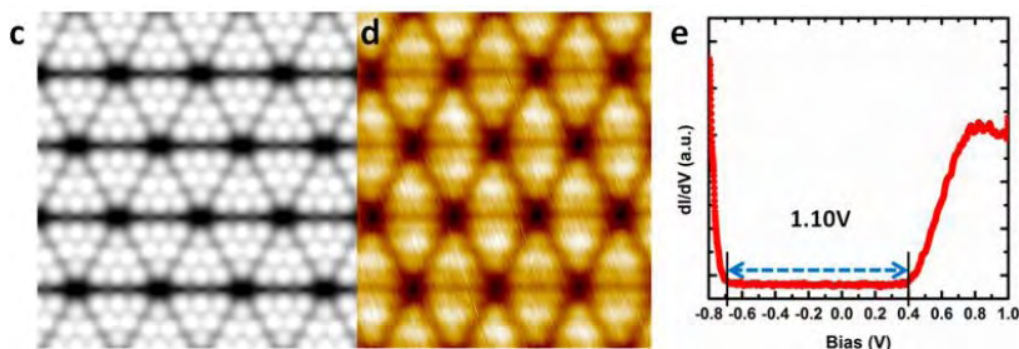


图 1.3 实验上合成的蓝磷烯晶体的表面形貌图。

关于第一性原理结构预测的可靠性，还有这样一个事实可以分享给大家。在 2015 年的时候，一群法国科学家通过 Na 离子辅助的方法合成了 $\text{Na}_4\text{Si}_{24}$ 合金体系，并成功退去 Na 离子而得到了全新的硅晶体结构 Cmcm- Si_{24} ^[74]；三年之后，韩国科学家利用第一性原理方法系统的对低压强区间可能的 Na-Si 合金进行了搜索，得出了 Cmcm- $\text{Na}_4\text{Si}_{24}$ 这一晶体结构在 10GPa 左右时刚好处于焓能相图的凸包处^[75]；在 10GPa 下，Na:Si=1:6 的这一配比中没有搜索到比 Cmcm- $\text{Na}_4\text{Si}_{24}$ 更稳定的结构^[76, 77]。

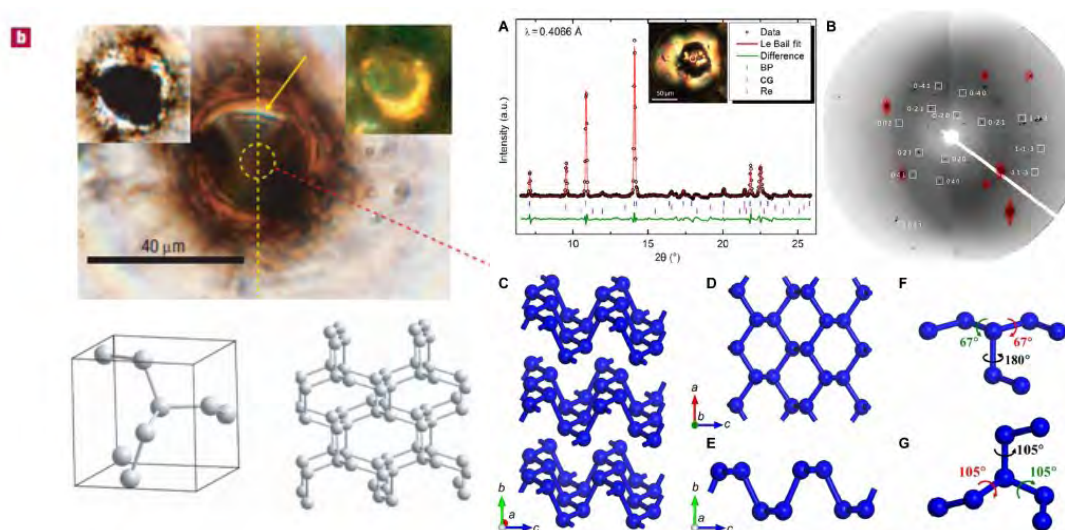


图 1.4 高压手段合成的立方氮（cg-N）和黑磷氮（BP-N）。

这些计算结果与实验合成结果的相互印证，充分说明了能量最小原理在晶体结构搜索中的应用是正确的，焓能凸包图理论对于预测化合物体系是可靠的。类似于这样先通过理论预测再进行实验验证的优秀科研成果在高压学科中非常常见^[78-81]，例如高压下合成的立方氮^[82]，层状氮^[83, 84]，黑磷氮^[85-87]和高压超导氢化物^[79, 88-90]等，这些成果都充分展现了第一性原理结构预测的魅力和可靠性。

在晶体结构解析方面我还要分享给大家一个经典的工作，以此来强调晶体结构预测的重要性，这个故事是关于高压下硼晶体相图的；硼是一个非常神奇和有趣的元素，其异构体所呈现出来的晶体结构包含了许多不可思议的特征；如图 1.5 所示，常温常压下硼单质有 α -B 和 β -B，它们在高压（>90 GPa）会相变出 α -Ga 型硼晶体；1965 年的时候，一种存活空间为 30-90 GPa 的全新硼单质被 Wentorf 合成，其工作发表在顶级学术期刊《科学》上^[91]；不幸的是，Wentorf 在其工作中并没有确定出这一新相的晶体结构，导致其工作在发表后很少受到人们关注；他的工作到 2008 年的时候相关引用只有不到 10 次；更糟糕的是，因为提供不了新相的晶体结构，其工作中的 X-射线衍射数据直接被收录的数据库给删除了。2009 年，俄国科学家 Aertem 等人利用第一性原理方法对相应压强区间的硼晶体结构进行系统搜索，最终确定出这一新相的晶体结构，为如图 1.5 所示的 γ -B₂₈^[92, 93]；随后，Wentorf 发表在《科学》上的工作才开始受到人们关注和引用；截至 2021 年 3 月统计，这一工作的引用量就达到了近百次。由此可以看出，对于新发现的晶体材料而言，晶体结构的测定和解析是一件非常重要的事情。

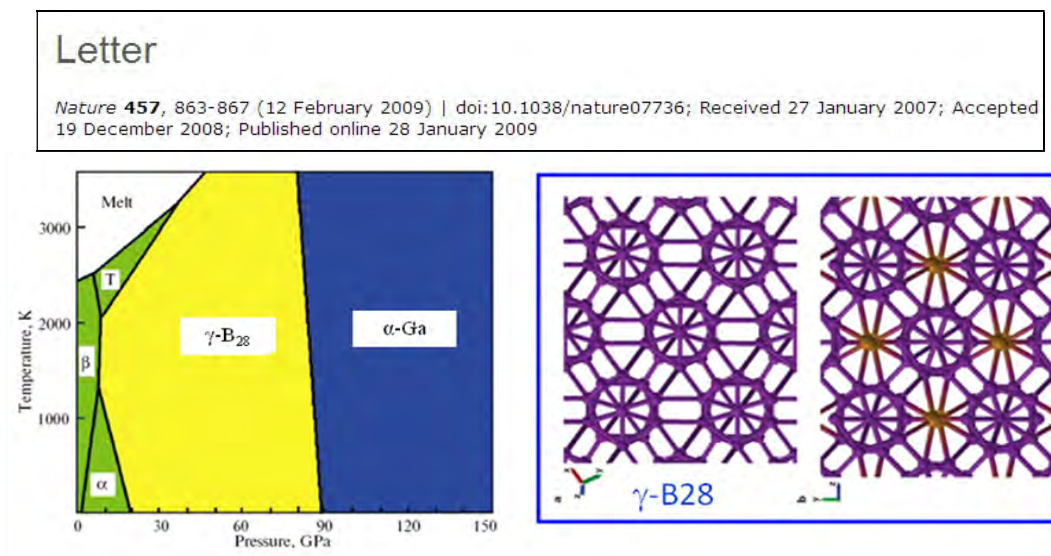


图 1.5 硼元素的相图和 γ -B₂₈ 的晶体结构图。

在晶体结构解析方面,人们还有许多工作需要去努力;以碳为例,1968年 Goresy 等人在陨石坑中发现一个超级六角碳相^[94] ($a=b=8.948\text{ Å}$; $c=14.078\text{ Å}$), 其密度约 3.43 mg/cm^3 。1969 年的时候, Whittaker 等人又成功制备了这一超级六角碳 (White-carbon)^[95], 他们的工作都相继发表在《科学》这一顶级杂志上。1972 年, Whittaker 等人在重复制备 White-carbon 时又发现了另一个新型六角碳相 ($a=b=5.33\text{ Å}$; $c=12.24\text{ Å}$), 他们将这一新相称作 Carbon-VI^[96] (前五个分别为 2H-相和 3R-相的石墨, 3C-相和 2H-相金刚石, 以及 White-carbon) 发表在《科学》杂志上。这些实验为人们提供了晶体结构信息, X-射线衍射数据以及基本的光电性质和力学性质, 但仍然没有人能够对这两个新型六角碳的晶体结构进行解析。碳里面仍然有大量结构未知的晶体材料被报导过^[97]; 这其中最具挑战性的晶体结构解析工作, 应该要属 2003 年俄罗斯陨石坑中发现的超级立方碳相^[98], 其具有接近六角金刚石的硬度; 根据实验所能提供的晶体结构信息 ($a=14.697\text{ Å}$) 和密度信息来估算, 这一超级碳中包含有 312-592 个碳原子 (按石墨和金刚石的密度来估算其上下限), 所对应的结构状态空间十分巨大。要从如此巨大的结构空间中采样到这个超级立方碳, 对于现在有的计算机软硬件能力, 晶体学预测理论和方法都是极大的挑战。

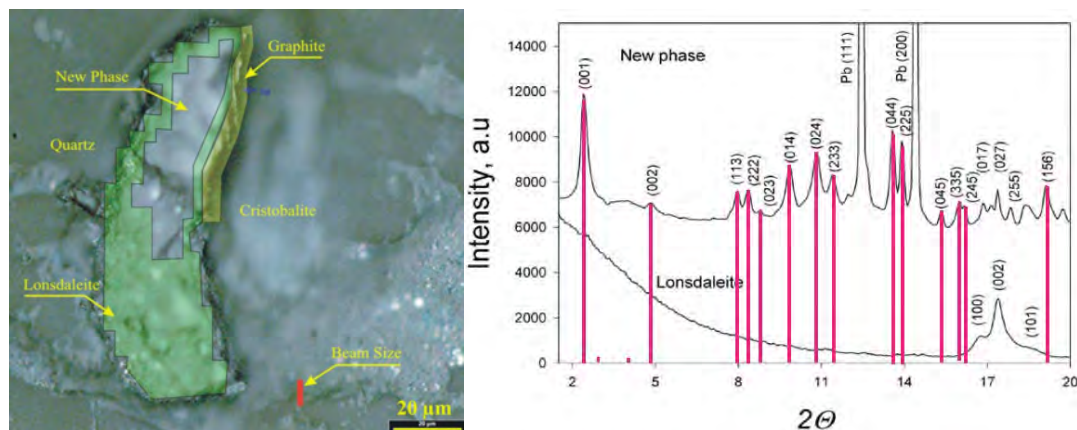


图 1.6 2003 年俄罗斯珀匹盖陨石坑中发现的超硬立方碳及其 X-ray 衍射图样。

1.4 现有晶体结构预测方法

晶体结构预测的本质, 就是从理论上去寻找给定化学组分条件下最有可能的几种原子/分子排列方式; 在晶体结构预测过程中我们总需要考虑能量最低这一在自然界中占据统治地位的原理; 因此, 晶体结构预测就是通过各种方法和软件从能量曲

面中确定出那些处于极小值处的晶体结构构型；导致晶体结构预测困难的主要因素在于，多原子系统的结构状态空间十分巨大，其高维能量曲面极其复杂。对晶体结构进行预测，我们不仅需要可靠的能量计算引擎，还需要快速高效的结构状态空间采样方法和软件；就现有的理论和方法水平来看，晶体结构预测仍然是凝聚态物理，计算材料科学和计算结构化学中的难题。

近三十年来，随着凝聚态物理理论的发展和完善（特别是密度泛函理论），第一性原理已经可以很好的计算出各种晶体结构构型的能量；计算机软硬件能力的大幅提升给基于第一性原理的晶体结构预测带来了更多的希望；人们发展了许多用于预测晶体结构的理论和方法，例如模拟退火，随机搜索，进化算法和粒子群优化算法等，并开发了一些优秀的晶体结构搜索软件，如 Calypso^[99]，USPEX^[16]，AIRSS^[19]和 XtalOpt^[17]等；这些方法和软件在晶体结构求解，晶体结构预测和功能材料设计中取得了一系列优秀的成果^[6, 100, 101]，在指导人们制备新奇物质结构方面发挥了重要作用^[73, 102, 103]。接下来我们将对其中的一些方法和软件进行简单介绍。

粒子群优化算法（Particle Swarm optimization, PSO）

粒子群优化算法充分应用了生物群体（如鸟群，蚁群和蜂群等）中的智能信息共享策略，它在很多领域具有应用，可以快速高效的完成复杂的优化任务。粒子群优化算法可以看作是进化算法（Evolutionary Approach）的升级版本，它也依赖于随机起点（作为初始种群），并借利用迭代的办法来搜索最优解；不同的是，粒子群优化算法中需要定义的是适应度来评估种群中个体的品质，不再需要“交叉”（Crossover）和“变异”（Mutation）等操作来生成下一代种群；粒子群优化算法可以直接根据当前种群中的最优解的值来计算出下一步种群该往哪个方向迁徙，从而实现在势能面（状态空间）上朝着目标前进的搜索；相比与进化算法，粒子群优化算法的实现相对容易，在计算精度和收敛速度都比进化算法占优势，它已经在晶体结构预测中取得了丰富成果，得到了学术界科研工作者们的高度重视；目前，粒子群优化算法已在由吉林大学马琰铭教授团队开发的 CALYPSO 这一强大的国产晶体结构搜索软件中得以实现^[15, 16, 99, 104]。

进化算法（Evolutionary Approach）

进化是一个生物遗传学概念，指的是生物群体繁衍过程中在自然选择法则下通过基因变异和重组等方式来朝某个或某些有利于种群生存的方向发展的现象。通过

对生物进化现象的认知和学习，人们将这一套思路模仿过来从事各种各样的研究；对于晶体结构的预测，人们希望以能量稳定性或是某方面功能最优性要求去寻找各种各样的晶体结构；考虑到这一目标与生物学的进化相似，人们将进化思想用到了晶体结构预测当中来，通过各种策略（变异和重组）来对结构种群进行优化，针对能量低或性质优进行晶体结构预测。在基于进化算法的结构搜索过程中，需要设计出良好的更新法则来决定繁衍、变异和重组的进行，同时还需要恰当的选择法则来决定种群中每一个个体存活、变异和杂交的几率，以此来保证种群在进化过程中能朝着目标函数的方向发展；目前，进化算法被广泛应用于晶体结构搜索，它在 USPEX^[16]和 XtalOpt^[17]等软件中得以实现。

随机搜索策略及其代表软件 AIRSS

随机搜索方法思路简单且步骤清晰，是所有晶体结构预测方法中最容易想到和实现的一种；它通过在晶体结构构型空间进行大量的随机采样，并利用可靠的能量计算代码（如 CASPTCP, VASP 等）对所得初始结构进行能量和受力计算，将它们优化到势能面上邻近极小值势阱中去；再根据能量最小原理从大量样本中挑出最有几种晶体结构构型，完成对晶体结构的预测。随机策略严重依赖于代码的采样能力，能量计算代码的精度和计算机的运算能力，但也是非常有效果的一种晶体结构预测方法。基于随机策略和第一性原理的晶体结构预测软件有 AIRSS^[19]，它由英国剑桥大学 Pickard 教授等人开发，在晶体结构预测领域取得了众多重要研究成果。

模拟退火法（Simulated Annealing）

计算机模拟退火^[105, 106]，是指以给定的初始态结构（已知或随机的初始态）为起点，通过提升系统温度来实现动力学过程寻找周围能量更低局域态的办法；模拟退火法通常有两个阶段，即升温 and 退火；升温阶段的目的是为了能让初始结构在势能面上具有“上坡”游走的能力而有机会翻过周围的势垒；在退火阶段则是为了让那些升温过程中到达了势垒另一侧的结构在势能面上能朝着“下坡”的方向流动而进入到邻近局域态的势阱中去；可以想象，模拟退火方法更需要依赖可靠的能量计算代码，它所需要消耗的计算机资源和机时都比较大；虽然是一种成本比较高的晶体结构预测方案，模拟退火在晶体结构预测中也取得了非凡的成就^[3, 107, 108]。

1.5 晶体结构预测中的难点

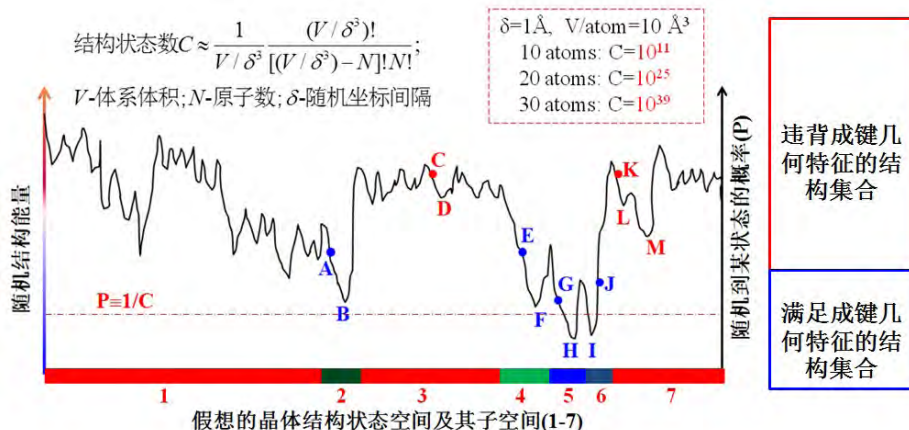


图 1.7 晶体结构状态空间和势能面示意图；结构状态数与晶体尺寸的关系；随机法采样到状态空间中每个状态的概率；成键特征好坏与能量的经验性对应关系。

晶体结构预测的本质，是对高维复杂的能量曲面进行采样，确定出其中的基态和亚稳态。前面所提出的方法中可简单分为两类，随机采样策略和演化采样策略，它们各有各的优势和缺陷，又都要面临共同的困难。随机策略的好处在于算法简单，采样过程快速高效；它在晶体结构状态空间采样到每个状态的概率（ P ）是一样的，由状态空间的大小（ C ）决定；通常结构状态空间的大小（ C ）会随着体系原子数（ N ）的增长而剧烈增长，搜索大体系时采样到特定状态（如图 1.7 中的 A-M）的概率剧烈下降。基于第一性原理的随机晶体结构预测^[18, 19]有极小的概率能直接采样到亚稳态结构（如图 1.7 中 B、D、F、H、I、L、M），有一定的概率（成功的关键）能先随机到低能量亚稳态（如图 1.7 中 B、D、F、H、I）邻近的非稳定态区域（如图 1.7 中所示意的 2、4、5、6、7），再借助第一性原理的结构优化功能将它们优化到对应的亚稳定状态（如 $2 \rightarrow B$, $4 \rightarrow D$ ）。这种传统的随机策略严重受限于晶体结构状态空间的大小和第一性原理方法的计算能力，因为它是无区别对待其所采样到的点，都要进行结构优化和能量计算。拥有演化功能的搜索策略（CALYPSO^[15, 99]和 USPEX^[16]等）也需要随机策略来生成初始种群和候补新种群，但粒子群优化算法和遗传演化算法可以实现基于坐标空间的结构演化过程来对状态空间和势能面进行游走（如由 C 到 F，由 K 到 I 的向着低能量区域流动的能力），这降低了对初始种群好坏和随机采样能力的依赖。然而，结构演化过程更依赖于可靠的能量计算代码，如 VASP 和 CASTEP 等于第一性原理计算软件，巨大的结构状态空间和复杂的势能面仍是它们所需要面临的巨大挑战。模拟退火法^[107]、赝动力学模拟法^[109]、极小值跳坑法^[110]等

也面临同样的困难。基元拓扑方案^[111]因其方法的特殊性很难保证搜索的全局性，而传统周期性图论^[112, 113]的穷举法也无助于商图个数随图尺寸（由原子数决定）增加而急剧增长的事实，预测单胞原子数较多的大晶体的能力十分有限。

为提升晶体结构预测能力和速度，提升计算机硬件能力，发展高效的能量计算方案和优化晶体结构预测方法是三个值得努力的方向。近年来在对晶体结构预测方法进行优化方面 AIRSS^[19]，CALYPSO^[15, 20, 23, 99, 104]和 USPEX^[16]等引入了一些新的技术，例如避开不合理初始结构的配位信息^[18, 19]、判断重复性的结构指纹^[114-116]、功能导向的预测方案^[25, 28, 29, 115, 117]、XRD 辅助的结构预测^[118]、机器学习加速方案^[33, 119]和晶体结构数字化库存技术^[120]等。

1.6 本论文的研究内容及意义

在本论文中，我们对周期性图论和群论在晶体结构预测中的应用进行研究，并基于周期性图论和群论对晶体结构随机搜索方法^[19]进行改进，开发相应的晶体结构搜索软件（RG2）；论文中我们提出了“就近关联”原则来构建特定配位数晶体的标号商图和保持“商图守恒”的几何结构优化方案来对晶体结构进行预测；我们所提出的方法至少在两个方面具有很好的创新性。第一个是搜索方法上的创新，我们结合周期性图论和随机策略，在坐标空间中根据配位数要求和按“就近关联”原则建立随机标号商图（以商图为判据避开不合理的初始结构）；提出保持“商图守恒”的几何结构优化策略（以类“几何势”优化方案来避开耗时的第一性原理），加快优化到局域态的速度；目前商图这一概念在结构化学中用的比较多，在凝聚态物理学领域却十分少见；第二个是搜索思路上的创新，我们将坐标空间中结构搜索和结构演化问题转换到逻辑商图空间，在商图空间完成搜索和演化后再投影回坐标空间；这种空间变换（类似于基底变换）的创新思想将为基于周期性图论和随机策略的晶体结构预测方法提供可行的结构演化方案。

该论文中发展了一种基于图论、群论和随机策略的晶体结构预测全新方法，并开发了一款功能齐全和性能强大的晶体结构搜索代码；论文中完成的工作和所取得的成果能为标号商图这一拓扑图论中的概念在凝聚态物理中晶体结构分析、晶体结构预测和晶体材料构效关系探寻等方面提供理论依据和技术支持，为凝聚态物理和计算材料科学中的晶体结构预测和功能材料设计等任务提供新的方法和工具。

第 2 章 基本理论和方法

物理学中绝大多数方法都需要建立在严格可靠的理论基础上，然而在人们常用的随机策略中却有许多难以说清楚的地方。本文中选用的晶体结构预测方法总体来说属于随机采样策略，但又与完全随机采样有所不同。我们的方法同时引入坐标空间对称性（群论）和逻辑空间商图要求（图论）来作为限制条件，其中对称性降低了问题的自由度，而商图要求又进一步增加了采样点掉在能量曲面上低能势阱的概率，两者能明显提升采样到合理结构的效率。对晶体结构稳定性进行评估和基本物性计算时，我们选择基于密度泛函理论的第一性原理方法。

2.1 晶体中的对称性和群论

晶体材料本身的定义就包含了最为简单的一种对称性，空间平移；这种对称性又称作长程有序性，指的是材料在原子分子层次上的构型仅需由三个矢量所围成的六面体晶胞单元来进行描述。大量事实表明，除了平移对称性之外，绝大多数的晶体材料还具有轴旋转、中心反演和镜面反映等操作不变性。对称或对称性，是客体固有的一种属性，它对应着客体抵抗外界“操作”而保持自身的一种能力；对称又可以理解为客观世界（物理）和抽象世界（数学）中的一种现象，指物理世界中的物体或数学抽象下的对象在某些变换下相似部分有规律的重现的现象，即一定变换条件下的不变现象。事实上，这个世界不存在任何精确对称的事物，因为这个世界上不存在两片完全一样的树叶，当然也不存在两个完全一样的原子；对称只不过是一种数学抽象，它在数学抽象的前提下充满了整个世界。例如，向日葵果盘的圆盘形状，蝴蝶左右对称的翅膀，湖泊边上的山树植被和它们在水中的倒影。



图 2.1 在数学近似下具有旋转对称性的向日葵花盘，具有镜面对称或 180 度旋转对称性蝴蝶，具有镜面对称的山峦及倒影图像。

为描述晶体材料的微观结构，人们选用的数学工具是周期性点阵。晶体结构就是化学元素（原子或分子）在这种周期性点阵中的填充（分布）。自然哲学告诉我们，这个世界不存在任何静止的事物，晶体中的原子分子也不例外；因此，严格的完美的晶体结构（固定的坐标）在真实世界中是不存在的，它只不过是一个理想的数学上的抽象模型。在这样的一种数学近似之下，晶体结构这种周期性数学点阵就具有精确的对称性，包括空间周期性平移对称，轴旋转对称，镜面反映对称和中心倒反对称。对称性的存在给人们研究晶体的各种性质带来了众多方便之处，下面我们简单介绍一些关于晶体结构对称性的基本概念。

2.1.1 对称操作及其描述

操作，指的是对客体（物理实体或数学抽象）施予的某一种引起客体发生变化的行为，如旋转、平移、压缩、拉伸、扭曲、镜面投映、中心反演等。通常操作又可以作如下分类：

- 1.不引起客体体积和形状发生变化的**刚性操作**，例如旋转和平移等；
- 2.引起客体体积或形状发生变化的**非刚性操作**，如拉伸和压缩等；
- 3.可以在物理世界直接施于客体的不引起客体左右手关系发生变化的**实操作**，例如旋转，平移，拉伸和压缩等；
- 4.不可在物理世界直接实施，仅能在数学想象下施于客体的，将引起客体左右手关系发生变化的**虚操作**，例如镜面反映和中心倒反。



图 2.2 引起书本空间位置发生变化的平移操作（刚性操作，实操作）；引起书本空间摆放位形发生变化的旋转操作（刚性操作，实操作）；在物理世界中不可直接实施的对象左右交换镜面反映操作（刚性操作，虚操作）。

对称操作：在一定的数学近似下，不引起客体发生变化或只引起客体发生不可察觉变化的操作称为客体的对称操作；如图 2.3 所示的足球，在忽略图案、花纹、工艺误差和原子分子层次振动现象的前提下对其施以绕地面接触点垂线的任意旋转操作，操作后很难以区分这一操作是否发生；因此我们认为足球具有轴旋转对称性，或者说绕轴旋转操作是足球的对称操作；事实上，把足球看成一个球体时其所拥有的对称性是非常高的，球是三维空间中对称性最高的物体（几何体），对此我们不多作举例。再看看图 2.3 中的碳-60 结构（足球烯），它的结构可看作是一个由 20 个正六边形和 12 个正五边形围成三十二面体；在这一高对称的三十二面体中一共有 120 个对称操作，包括中心倒反，轴旋转和镜面。

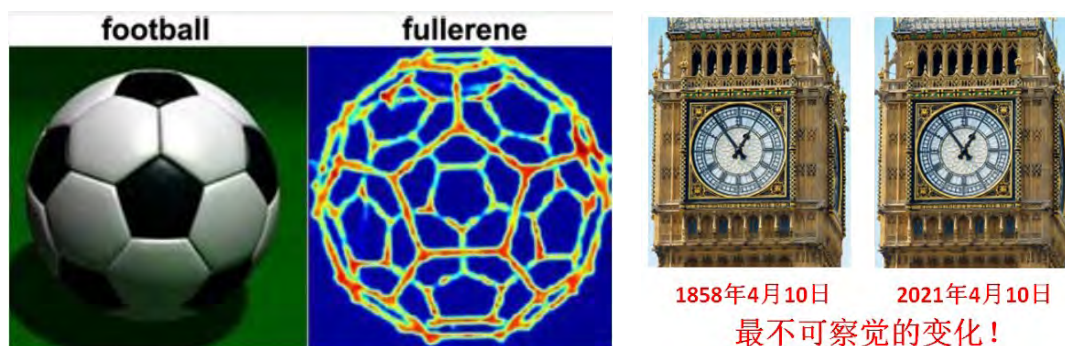


图 2.3 具有绕球心旋转任意角对称性的足球；具有二十面体对称性的足球烯 C60；不同时代的英国伦敦大本钟 (Big Ben)：最不可察觉的变化。

需要注意的是，对称操作一定是刚性操作，因为体积和形状的变化是非常容易被察觉的；一旦对客体施予的是非刚性操作，就必然引起客体发生可察觉的变化。然而，对称操作并非要求一定要是实操作，这是因为理论上左右手关系是相对的，被认为是不可区分的；即使操作引起了客体的左右手关系发生变化，这在理论上或实际中也是难以辨别的。说起不可察觉的变化，就应该是时间的变换了；就拿英国伦敦的大本钟来说，如果不是周围世界发生了翻天覆地的变化，没人能够区分得出上面所显示的时间是建造钟楼时间 1858 年 4 月 10 日，还是 2021 年 4 月 10 日。

关于对称操作的描述，需要抓住至少三个方面的要素：**操作对像**，**对称元素**和**操作度量**；这三个要素我们通常可以用自然语言把它描述出来，例如：将给定正方形绕过其中心且垂直于其所在平面的直线（如图 2.4 所示的 z 轴）顺时针旋转 90° ，就是对正方形所具有的某一个对称操作的自然语言描述。首先，这一描述中的操作对象非常明确，就是给定的一个正方形；其次，对称要素也指定得非常清楚，是任何有一定数学基础和几何知识积累的人都能够明白的；最后，这个描述中的操作度

量也描述得非常具体，绕轴作顺时针旋转 90 度；其中 90 度是非常容易理解的，但顺时针或逆时针需要知道关于方向和角度的定义才能理解；当然，这些在我们学习过的数学知识中都有明确的定义（坐标系统）。对称操作的合理描述，能让我们分析出其相应的操作效果。依据对称之意，操作之后操作效果是无法辨别的；为了刻画出这种操作所引起的变化，我们可以先对四边形的四个顶点进行编号，并约定一种固定的空间位置记录的次序（如按逆时针依次记录）；如图 2.4 所示；先将四边形的四个顶点编号为 A、B、C、D，操作前其记录序为 ABCD；在实施操作后，若记录时保持位置次序不变，则所得到的编号就发生相应变化，变成 BCDA。

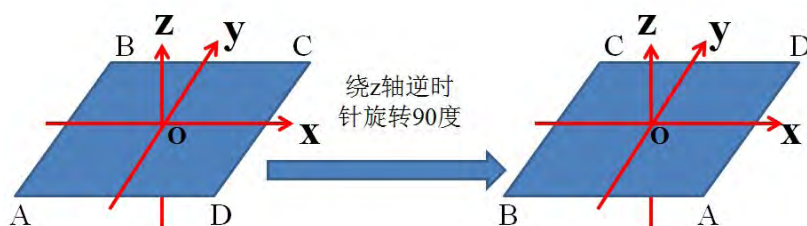


图 2.4 正方形绕其中垂线逆时针旋转 90 度的操作效果示意图。

上面所提到的关于对称操作的描述，是基于操作过程的；事实上，我们还可以基于操作效果来进行对称操作描述；这种基于操作效果的描述方式易于符号化，更加简洁且不失直观性；例如上面所提到的对称操作，就可以记为 $C_{4z}=BCDA$ ；我们从这个定义可以快速的看到操作效果，是将记录序 ABCD 变成 BCDA；同时，我们还可以用 $m_y=DCBA$ 来代表据以 y 轴执行的镜面操作，以 $m_x=BADC$ 代表据以 x 轴执行的镜面操作；这些具体符号更规范的形式将在后面的内容中作进一步介绍。

任何一种描述实际上都需要在约定的具体空间中进行；在针对操作过程的描述中，这一约定空间是我们熟知的三维实空间（欧几里得空间）；而在基于操作效果的描述中，这一约定空间则是对正四边形顶点进行标记时 4 个被选符号（A, B, C, D）的全排列集合（标记状态空间，“空间”的数学本质就是集合）。在选择好空间之后，操作对象的状态（通常是位置和形状）就可以看作是空间中的向量或向量组，而操作或对称操作则可以对应于数学上的矩阵；其中向量和矩阵的维数和具体数值由描述空间所选用的基组来决定。也就是说，对称操作可以在给定空间和基组之后用矩阵来描述，我们称这种描述为对称操作的矩阵描述；大量事实证明，矩阵是描述对称操作最为方便的一种形式，在许多方面都现着优势（例如对称操作之间的组合，就是对应矩阵的乘法运算）。

对称操作的矩阵描述：将被操作客体的状态投影到选定空间，得到的是向量或向量组；操作的效果就是实现这一客体在空间中的投影由一个向量（向量组）变成另一个向量（或向量组）；操作的具体实施，在数学上就是用一个矩阵去左乘对应的向量；因此，对称操作可以被写成一个矩阵，这就是对称操作的矩阵描述。在量子力学中有许多类似的概念，例如研究对象的状态由波函数来描述，而波函数就是以某种基函数所构成的希尔伯特空间中的向量；可以用来操作体系波函数获取各种性质的算符（如动能算符，势能算符和哈密顿算符），常常被写成这一空间中的矩阵。接下来，我们先用简单的例子来讲清楚对称操作的矩阵描述，以及空间和基组的选择对这一描述的影响。

如图 2.4 所示，将正方形状态投影到三维实空间坐标系时（基组为正交的 i, j, k 单位矢量），我们只需要关心最具有代表性的四个顶点，它们可以由向量组 $\{\mathbf{OA}, \mathbf{OB}, \mathbf{OC}, \mathbf{OD}\}$ 表示。绕 z 轴逆时针旋转 90 度这一操作，就是将正方形的状态（记录序） $\{\mathbf{OA}, \mathbf{OB}, \mathbf{OC}, \mathbf{OD}\}$ 变作 $\{\mathbf{OB}, \mathbf{OC}, \mathbf{OD}, \mathbf{OA}\}$ ；可以看到，每一个顶点都按着同样的规则在变换位置， $\mathbf{OA} \rightarrow \mathbf{OB}, \mathbf{OB} \rightarrow \mathbf{OC}, \mathbf{OC} \rightarrow \mathbf{OD}, \mathbf{OD} \rightarrow \mathbf{OA}$ 。这种操作变换在坐标的概念下很容易用矩阵描述出来。假定正方形的边长为 $2a$ ，则 $\mathbf{OA}, \mathbf{OB}, \mathbf{OC}$ 和 \mathbf{OD} 向量的坐标分别为：

$$\mathbf{OA} = \begin{pmatrix} -a \\ -a \\ 0 \end{pmatrix}; \mathbf{OB} = \begin{pmatrix} -a \\ a \\ 0 \end{pmatrix}; \mathbf{OC} = \begin{pmatrix} a \\ a \\ 0 \end{pmatrix}; \mathbf{OD} = \begin{pmatrix} a \\ -a \\ 0 \end{pmatrix}; \quad (2-1)$$

可以看出，能够通过乘法实现 $C_{4z} = \mathbf{BCDA}$ 这一变换效果的矩阵为：

$$R_{C_{4z}} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \mathbf{OD} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{OA} = R_{C_{4z}} \mathbf{OA} \quad (2-2)$$

其他几个顶点的变换关系，可以依次用 $R_{C_{4z}}$ 操作对应的向量得到；另外，根据两张镜面的定义和操作效果我们可以验证得到：

$$R_{m_x} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; R_{m_y} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2-3)$$

如果我们是将正方形状态投影到更为抽象的标记状态空间，情况会是怎么样？此时，正方形在这一空间的任意状态，就是 A, B, C, D 四个字母排列组合的任一状态 (S_i)；可以把每一个状态都记成四维向量（基组为抽象的 A, B, C, D)：

$$S_1 = \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix}; S_2 = \begin{pmatrix} B \\ C \\ D \\ A \end{pmatrix}; \dots; \quad (2-4)$$

可以看到，能够通过乘法实现 $C4z=BCDA$ 这一变换效果的矩阵为：

$$S_2 = \begin{pmatrix} B \\ C \\ D \\ A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} S_1 = R_{C_{4z}} S_1 \quad (2-5)$$

因此，在标记状态空间中，

$$R_{C_{4z}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2-6)$$

同理，据以 y 轴执行的镜面操作 $m_y=DCBA$ 和据以 x 轴执行的镜面操作 $m_x=BADC$ 在标记状态空间的矩阵分别为：

$$\begin{aligned} m_y = \begin{pmatrix} D \\ C \\ B \\ A \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} \Rightarrow R_{m_y} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ m_x = \begin{pmatrix} B \\ A \\ D \\ C \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} \Rightarrow R_{m_x} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2-7)$$

2.1.2 晶体学对称操作分类

点式对称操作：操作过程中至少保持有一个点不动的操作，称作点式对称操作，例如绕轴旋转和对面作反映等；

非点式对称操作：操作过程中所有的点都会移动的操作，叫非点式对称操作，例如沿某个方向上的平移操作；

需要注意的是，我们讨论的点式或非点式，是针对对称操作的，而不是一般的操作；这才能使我们理解为什么倒反和反映两类对称操作属于点式的，而不是非点式的。因为具有某种对称性的客体，其相应对称操作据以进行的几何要素一定在客体上，是一个具体的点（反演），或一条具体的线（旋转），或一张具体的面（反映）；对称操作是否为点式对称操作，就是看操作是否保持客体上有某些部分（几何要素：点，线，面）保持真正的不动。平移这一操作是找不到具体的几何要素的，它会导致客体所有部分都变动，因而是非点式的。

对 称 操 作			
点式对称操作		非点式对称操作	
纯旋转	非纯旋转	纯平移	非纯平移
反演 反映 旋转反演或反映		螺旋旋转 滑移反映	

图 2.5 晶体中对称操作分类图。

如图 2.5 所示，点式对称操作有纯旋转和非纯旋转两类，而非点式对称操作有纯平移和非纯平移两类；在非纯旋转中又有反演，反映和旋转反演；在非平移中又存在螺旋旋转和滑移反映。总的来说，在晶体学中的对称操作总共只有 7 种（4 种点式操作和 3 种非点式操作），接下来我们就对这 7 种对称操作的定义、符号和矩阵形式进行简单介绍。

I.全同操作：不发生任何变化的操作；全同操作属于点式操作，等价于旋转 2π ，其相应的国际符号为 **1**，熊夫利符号为 **E**；在三维坐标空间中（**i**, **j**, **k** 为基组），全同操作 **E** 的矩阵和对任意向量 **X** 的操作效果为：

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; X = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}; \quad X' = EX = X \quad (2-8)$$

II. 旋转操作：绕指定轴反时针旋转 $2\pi/n$ 的对称操作，称作 n 重旋转；其中的指定轴是操作据以进行的几何要素，称作 n 重轴； n 重旋转轴相应的国际符号为 n ，熊夫利符号为 C_n ，熊夫利符号 C_n 本身就代表实施一次这样的操作，实施多次操作通常用这一符号的幂指数 C_n^m 来代替。三维坐标空间中， n 重旋转操作 C_n 的矩阵和对任意向量 \mathbf{X} 的操作效果，严格依赖于相应的 n 重轴，这里我们只以最简单的转轴情况来作介绍，以图 2.4 中正方形绕 x 轴[100]，绕 y 轴[010]和 z 轴[001]旋转 $2\pi/2$ 为例，它们的单次操作矩阵和对任意向量 \mathbf{X} 的操作效果如下：

$$\begin{aligned}
 C_2^1[100] &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; & X &= \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}; & X' &= C_2^1[100]X = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ -z \end{pmatrix} \\
 C_2^1[010] &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; & X &= \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}; & X' &= C_2^1[010]X = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ -z \end{pmatrix} \\
 C_2^1[001] &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; & X &= \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}; & X' &= C_2^1[001]X = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix}
 \end{aligned} \quad (2-9)$$

对于更一般的 n 次轴旋转的单次操作（记 $\theta=2\pi/n$ ），这些相应的矩阵则变为：

$$\begin{aligned}
 C_n^1[100] &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ 0 & -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}; \\
 C_n^1[010] &= \begin{pmatrix} \cos(\theta) & 0 & -\sin(\theta) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(\theta) & 0 & \cos(\theta) \end{pmatrix}; \\
 C_n^1[001] &= \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) & 0 \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};
 \end{aligned} \quad (2-10)$$

对于绕其他轴旋转的旋转操作矩阵，可根据刚体绕轴（余弦方向 λ, μ, ν ，即轴方向向量为 $\mathbf{u}=\lambda\mathbf{i}+\mu\mathbf{j}+\nu\mathbf{k}$ ）旋转 θ 时的矩阵求得：

$$R[u, \theta] = \begin{pmatrix} t\lambda^2 + c & t\lambda\mu - s\nu & t\lambda\nu + s\mu \\ t\mu\lambda + s\nu & t\mu^2 + c & t\mu\nu - s\lambda \\ t\nu\lambda - s\mu & t\nu\mu + s\lambda & t\nu^2 + c \end{pmatrix}; c = \cos(\theta), s = \sin(\theta), t = 1 - c. \quad (2-11)$$

III.反演： 又称倒反或中心对称，是让客体的每一个任意点 A ，对倒反中心（ O 点）进行连线并反向沿长相同的长度，得到新的点 B ，即 $\mathbf{OB}=-\mathbf{OA}$ ；反演属于虚操作，它会改变客体的左右手关系；反演中心的国际符号为 $\bar{1}$ ，熊夫利符号为 (i) ；以坐标原点为倒反中心时，倒反的操作矩阵和对任意矢量 \mathbf{X} 的操作效果为：

$$i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \mathbf{X} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}; \quad \mathbf{X}' = E\mathbf{X} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix} = -\mathbf{X} \quad (2-12)$$

IV.镜面对称： 又称镜面反映，是让客体的每一个任意点 A ，向指定平面（反映面）引垂线并反向延长相同的长度，得到新的点 B ；镜面操作也属于虚操作，它同样改变客体的左右手关系；镜面反映的国际符号为 m ，熊夫利符号为 (σ) ；以 x - y ， y - z 和 z - x 面为镜面时，相应的操作矩阵和对任意矢量 \mathbf{X} 的操作效果为：

$$\begin{aligned} \sigma[001] &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{X} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}; \quad \mathbf{X}' = \sigma[001]\mathbf{X} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ -z \end{pmatrix} \\ \sigma[100] &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{X} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}; \quad \mathbf{X}' = \sigma[100]\mathbf{X} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix} \\ \sigma[010] &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{X} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}; \quad \mathbf{X}' = \sigma[010]\mathbf{X} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2-13)$$

V-1.旋转反演： 这是一种复合操作，先绕指定轴反时针旋转 $2\pi/n$ ，再对轴上指定点作中心反演，这样的轴称作 n 重旋转反演轴； n 重旋转反演轴的国际符号为 \bar{n} ；因为熊夫利所采用的是另一套等价的复合操作，所以旋转反演不存在熊夫利符号。旋转反演的操作矩阵和操作效果，依赖于旋转轴和反演点的选取；由于旋转反演与旋转反映（另一种复合操作）一一对应等价，我们先介绍旋转反映的概念之后再一并举例介绍它们的操作矩阵和效果。

V-2.旋转反映： 这是一种复合操作，先绕指定轴反时针旋转 $2\pi/n$ ，再对垂直于轴的某个平面作反映，这样的轴称作 n 重旋转反映轴； n 重旋转反映轴在国际晶体学空间群表中被其等价的旋转反演轴取代，没有国际符号，其熊夫利符号为 S_n 。

V-3.复合操作和操作乘法的定义: 复合操作指定是对客体施给予的有序操作的组合; 若 A, B 都为可对客体 X 实施的操作, 我们把先对 X 实施 B 操作, 再对这一操作所得的新对象 BX 实施 A 操作的这种组合称作复合操作, 记为 $C=AB$ 。在矩阵表示下, 对称操作的乘法效果, 可快速由它们对应矩阵乘法效果推导得到。

以绕 $z[001]$ 轴旋转 $2\pi/4$ ($C_4[001]$) 再对坐标原点进行反演 (i) 的这一 4 重旋转反演操 $\bar{4}[001]=iC_4[001]$ 作为例; 我们可以简单分析出其操作效果为:

$$\bar{4}[001] \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{作图分析效果}} \begin{pmatrix} y \\ -x \\ -z \end{pmatrix} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (2-14)$$

所以, 其操作矩阵如下所示, 刚好可由 i 和 $C_4[001]$ 的矩阵相乘而得到:

$$\bar{4}[001] = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = iC_4[001] \quad (2-15)$$

事实上还有其他一些办法实现从 (x, y, z) 变成 $(y, -x, -z)$, 例如, 绕 y 轴旋转 $2\pi/2$; 还有另外一种就是执行旋转反映操作 $S_4[001]$ 重复 3 次, 即 $S_4^3[001]$; 对应过程和关系如下:

$$\begin{aligned} (S_4^3[001])^3 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} &= (\sigma[001]C_4[001])^3 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = (\sigma[001]C_4[001])^2 \sigma[001] \begin{pmatrix} -y \\ x \\ z \end{pmatrix} \\ &= (\sigma[001]C_4[001])^2 \begin{pmatrix} -y \\ x \\ -z \end{pmatrix} = (\sigma[001]C_4[001]) \sigma[001] \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix} \\ &= (\sigma[001]C_4[001]) \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix} = \sigma[001] \begin{pmatrix} y \\ -x \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y \\ -x \\ -z \end{pmatrix} = \bar{4}[001] \end{aligned} \quad (2-16)$$

我们称对称元素 S_n 与 \bar{n} 之间的关系为等价关系, 指的是据以它们所进行的对称操作的集合是等价的, 其中有操作一一对应相等; 这种具体的 $S_4^3[001]$ 与 $\bar{4}[001]$ 这两个操作之间操作效果相同的关系, 称作相等。类似的等价关系和相等关系还非常多, 可以在晶体学中的对称群这一书中学到。

VI.纯平移：让客体沿某个方向上发生一定量的平移，通常为晶体周期（ \mathbf{a} ， \mathbf{b} ， \mathbf{c} ）性方向上的平移，平移量为该方向周期的整数倍（ $\mathbf{t}=\mathbf{ha}+\mathbf{kb}+\mathbf{lc}$ ）。

VII.螺旋旋转：由轴旋转与轴向平移所组合出来的一种复合操作，指的是绕轴旋转 $2\pi/n$ ，再沿轴向平移该方向周期 \mathbf{t} 整数倍（ \mathbf{mt} ）的 $1/n$ ；可以想象，这种操作一旦实施 n 次后，将再无螺旋效果，退化成纯平移。所以，单次平移量的 n 倍，应该为轴向周期的整数倍 \mathbf{mt} ，因此螺旋旋转的国际符号通常为 n_m 。

VIII.滑移反映：由平移和反映所组成的一种复合操作，先沿指定方向进行平移，再沿平行于移动方向的某一平面做反映；考虑到这样的操作在实施 2 次后将再无反映效果而退化成纯平移，因此，单次操作中的平移量，应该为移动方向上周期的一半（ $\mathbf{t}/2$ ），滑移反映的符号通常为 \mathbf{a} ， \mathbf{b} ， \mathbf{c} 。

2.1.3 晶体学对称操作符号

为了能学习和利用国际晶体学空间群表中承载的知识，我们需要简单学习一下其中是如何对对称操作进行表达的，包括约定图、操作效果、矩阵、Seitz 符号、增广矩阵以及几何符号等几种方式；具体知识可在晶体学中对称群等相关书籍中学到。

I. 约定图：约定图是示意对称操作效果的一种工具，它将坐标系投影在二维纸面上， z 轴垂直纸面，向外为正；约定图中代表客体的一般向量位置被投影成实心点和空心点，实心代表操作后向量处于纸面上方，空心代处于纸面下方；如图 2.6 所示，约定图相对顺意，可以在其中写+或-号，附上坐标变换效果，以及用逗号标记左右手关系等；图 2.6 中包含的是晶体中常见的 1，2，3，4，6 次旋转轴。

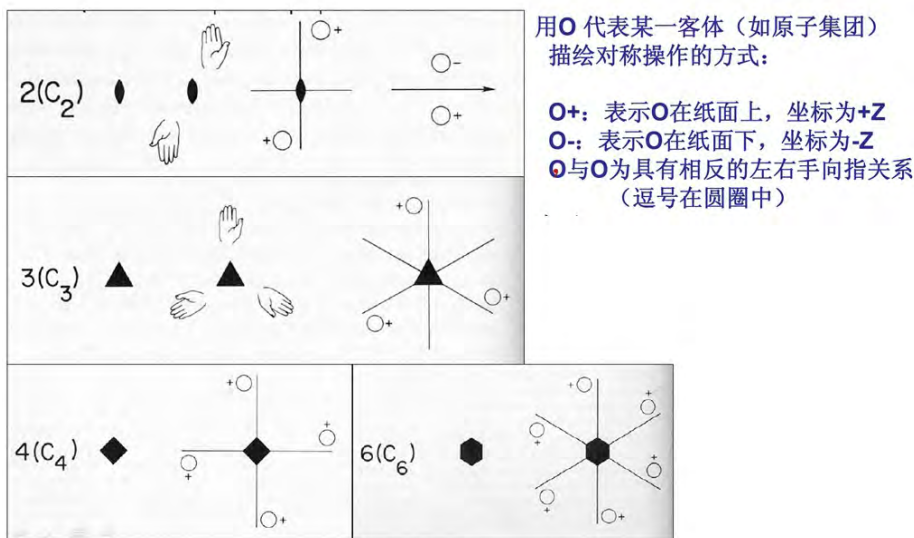


图 2.6 对应于 1, 2, 3, 4, 6 重旋转轴的约定图。

II. 操作效果和矩阵：操作效果是一种非常简单的表示方式，它直接给出的是对任意向量 \mathbf{X} 的坐标 (x, y, z) 进行操作 A 之后，所得到的新向量 \mathbf{X}' 的旧坐标与 (x, y, z) 之间的关系 $\mathbf{X}'=\mathbf{F}(\mathbf{X})$ ，在这种表示中，仅需要简单记录法则 $A=\mathbf{F}\{(x, y, z)\}$ ；通过这种函数形式的对应关系，我们就可以快速求出操作效果；我们还可以通过迭代的方式求出多次操作的效果和多种操作之间的复合效果；操作效果也可以快速帮助我们求出操作矩阵。例如，前面介绍的 $\bar{4}\{001\}$ 的效果是把 (x, y, z) 变成 $(y, -x, -z)$ ，所以：

$$\bar{4}[001]\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y \\ -x \\ -z \end{pmatrix} \text{ 或 } (y, -x, -z) \quad (2-17)$$

如果我们要求出两次 $\bar{4}[001]$ 操作的效果，只需要迭代对应法则就可以得到：

$$\bar{4}[001]\bar{4}[001]\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix} \Rightarrow \bar{4}[001]\bar{4}[001] = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2-18)$$

这种表示还可以包含平移效果，例如已知某一操作 A 的操作效果为 $A=(y+1/4, x+1/4, -z)$ ；两次 A 操作的效果为 $AA=(x+1/2, y+1/2, z)$ ；三次 A 的操作效果为 $AAA=(y+3/4, x+3/4, -z)$ ，以此类推。

III. Seitz 符号和增广矩阵：为了统一描述点式操作和非点式操作，人们发明了 Seitz 符号 (W, ω) ；其中 W 代表操作的点式部分， ω 代表平移部分； (W, ω) 指的是先对客体施予点式操作 W ，再进行平移操 ω ，即 $(W, \omega)\mathbf{X} = W\mathbf{X} + \omega$ ；Seitz 符号具有两个值得记住的运算规则 $(W_2, \omega_2)(W_1, \omega_1) = (W_2W_1, W_2\omega_1 + \omega_2)$ 和 $(W, \omega)^{-1} = (W^{-1}, -W^{-1}\omega)$ ，其中，幂指数 -1 代表操作反过来执行。为沿用矩阵来对称操作，人们将三维空间中向量的坐标扩充了一维，变成 $(x, y, z, 1)$ ；在对称操作的平移向量 ω 增补在点操作矩阵 W 的右侧，并在其下方补上一行 $(0 \ 0 \ 0 \ 1)$ 形成增广矩阵 W' 来代表对称操作，用矩阵乘法，能实现 Seitz 符号所要求的效果：

$$X = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix}; W' = \begin{pmatrix} W & \omega \\ O & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} w_{11} & w_{12} & w_{13} & \omega_1 \\ w_{21} & w_{22} & w_{23} & \omega_2 \\ w_{31} & w_{32} & w_{33} & \omega_3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2-19)$$

IV.几何符号：几何符号以对称要素为主体来表示对称操作，它要求体现出对称操作类型，对称操作的几何要素，操作度量等信息；值得注意的是，几何符号和操作效果之间是可以相互推出的，而我们真正用得更多的是操作效果和操作矩阵；以下是对晶体学中 7 种对称操作的几何符号的简单解释。

1. **纯平移：** $t(u,v,w)$ ，沿以单位向量 (u,v,w) 正方向平移 t ；
2. **纯旋转：** n^{+-}, x,y,z ；绕轴按向指作 n 重旋转一次；其中 $+, -$ 代表向指逆时针或顺时针； x,y,z 用来表示轴线方程；
3. **螺旋旋转：** $n^{+-}(u,v,w), x,y,z$ ；绕轴按向指作 n 重旋转一次；并平移 (u,v,w) ，其中 $+, -$ 代表向指逆时针或顺时针； x,y,z 用来表示轴线方程， (u,v,w) 螺旋旋转中的螺旋分量；
4. **镜面反映：** m, x,y,z ；对 x,y,z 表示的镜面作反映；
5. **滑移反映：** $g(u,v,w), x,y,z$ ；对 x,y,z 表示的镜面作反映，并平移 (u,v,w)
6. **中心反演：** $\bar{1}, (u,v,w)$ ；对点 (u,v,w) 作中心反演；
7. **旋转反演：** $\bar{n}^{+-}, x,y,z, (u,v,w)$ ；绕轴按向指作 n 重旋转一次；并对点 (u,v,w) 作中心反演；其中 $+, -$ 代表向指逆时针或顺时针； x,y,z 用来表示轴线方程， (u,v,w) 代表反演中心；

2.1.4 群论基础知识

群论是在数学领域中诞生的一套理论，起源于人们对一元多次方程求根公式的探索；关于群的理论由法国天才少年伽罗瓦创立，是数学史上最伟大的成就之一，被人们称为伽罗瓦群理论；从概念上来讲，群是一种特殊的集合，而这种特殊的集合（群）在后来被认为是数学及其许多应用中最基本的概念之一；现在群理论已经渗透到诸如几何学、代数拓扑学、函数论、泛函分析及其他许多数学分支中，并起着非常重要的作用，还形成了一些新学科如拓扑群、李群、代数群、算术群等，并在结晶学、理论物理、量子化学以至（代数）编码学、自动机理论等方面，都有重要的应用。在晶体材料学和凝聚态物理领域中，群论是研究对称性最有效的工具，是描述对称性最好的语言；基于群论，人们将晶体进行了很好的分类（7 大晶系和 14 种布拉伐格子），总结出众多有价值规律（17 个平面群，32 点群，80 个层群和 230 个空间群），形成了一套完整的国际晶体学群表，推动了人类对晶体材料的认知和研究，开发与应用。

在本论文中我们所采取的晶体结构预测方法用到了对称性作为限制条件来降低自由度，特别是其中的平面群，层群和空间群；因此，我们有必要对群论的基础知识进行介绍。

集合：满足某个或某些共同特征的有限或无限个数学对象（元素）所组成的整体，称作集合。对事物进行分门别类，是我们对其进行研究的一种重要思想和手段。而集合论正是整个数学的基础。

群：在定义好的某种有序运算规则下满足封闭性、结合律，同时存在单位元和逆元的有限或无限个不同数学对象所组成的集合 $\{A, B, C, D, \dots\}$ ，称之为群 $G=\{A, B, C, D, \dots\}$ 。下面是对封闭性、结合律，单位元和逆元的说明：

- 1.封闭性：任意 A, B 属于 G ，若 $C=AB$ ，则 C 属于 G 。
- 2.结合律：任意 A, B, C 属于 G ，那么 $(AB)C=A(BC)$ ，一般不存在交换律。
- 3.存在单位元：集合中存在一个单位元素 E ，对任意 A 属于 G 有， $EA=AE=A$ 。
- 4.存在逆元：集合中每一个元素 A ，都有一个逆元 A^{-1} 使得： $AA^{-1}=A^{-1}A=E$ 。

群的阶：群 G 中元素的个数 g ，称作群 G 的阶。根据群的阶，可将群分为有限群和无限群。对于**无限群**，若群元是可数的无限多，则称作**离散群**，若群元是不可数的无穷多，则称作**连续群**。

群乘：使得集合 G 能够成为群的，将集合 G 中任意两个元素 A, B 结合成另一个元素 C 的一种有序的二元算符。通常群乘不满足交换律($AB=BA$)，若某个群的群乘满足交换律，则这个群称作**交换群**或**阿贝尔群**。若只是某两个群元 A, B 满足交换律，则称 A 和 B **对易**或**可交换**。

群的乘法表：由于群 G 具有封闭性，群中任意两个元素之乘积必然是群中的元素。群的乘法表，就是记录群中任意两个元素乘积效果的图表。其具有如下性质：群的所有元素在群表中每一行（列）都要出现一次且仅一次（重排定理）。

群元的阶：从群的乘法表可以看到，群元自乘若干次后，必然等于单位元 E ，这是有限群群元的一个普遍性质。现定义，若元 A 属于群 G ，同时 $A^n=E$ ，我们称使得 $A^n=E$ 的最小整数 n 为群元 A 的阶。

生成元：由群元的自乘可知道，群中的一些元素，可以通过另一些元素的自乘或他乘而表示。因此，在表示群的时候可以不必要列出群中所有的元素，而只列出那些能过通过乘法（包括自乘）能生成所有群元的最小元素集合。这些被选中的最小元素集合，称作群的生成元。通常，生成元的选择不是唯一的。

循环群：若 g 阶群 G 的每一个元都可以由其某个特定元 X 通过自乘而表示，则称群 G 为 g 阶循环群。可见， g 阶循环群中，这一个特定元 X 可以看作是群的生成元。另外，循环群必然是交换群。

子群：若 g 阶群 G 中一些元素所组成的集合 S ，在相同的群乘规则下仍然构成一个群，则称 S 为 G 的一个子群。

右陪集：设 $S = \{E, S_2, S_3 \dots S_s\}$ 是 g 阶群 $G = \{E, A_1, A_2 \dots A_g\}$ 的一个子群，取属于 G 且不属于 S 的元素 X 右乘子群 S 的所有元，所得的集合为 $SX = \{X, S_2X, S_3X \dots S_sX\}$ ， SX 称作 S 关于 X 的右陪集。

同理，可以定义 S 关于 X 的左陪集。

共轭和类：若 g 阶群 $G = \{E, A_1, A_2 \dots A_g\}$ 中存在一个元素 A_x ，使得 A_a, A_b 满足： $A_a = A_x A_b A_x^{-1}$ ，则称 A_a, A_b 共轭。通过群元间的共轭与非共轭关系，可以将群元进行分类。群中互为共轭的所有元素的集合，就称作一个**完整类**。

共轭子群：若 g 阶群 $G = \{E, A_1, A_2 \dots A_g\}$ 中存在一个子群 $S = \{E, S_2, S_3 \dots S_s\}$ ，取 G 中元素 X ，可构建集合：

$XSX^{-1} = \{E, XS_2X^{-1}, XS_3X^{-1} \dots XS_sX^{-1}\}$ ，而 XSX^{-1} 构成群，称作 G 的共轭子群。

正规子群：若 g 阶群 $G = \{E, A_1, A_2 \dots A_g\}$ 中存在子群 $S = \{E, S_2, S_3 \dots S_s\}$ ，取 G 中每一个元素 X ，都可以使得 $XSX^{-1} = S$ ，则称 S 作为群 G 的正规子群。

商群： g 阶群 $G = \{E, A_1, A_2 \dots A_g\}$ 和其 s 阶正规子群 $S = \{E, S_2, S_3 \dots S_s\}$ ，存在 $i = g/s$ 个陪集构成集合：

$\{SE, SA_2, SA_3 \dots SA_i\}$ ，可以证明这一新集合构成群，称作商群 G/S 。

外直积：有两个群 $H = \{E, h_2, h_3 \dots h_s\}$ 和 $P = \{E, p_1, p_2 \dots p_q\}$ ，它们的阶分别为 s 和 q ，若 H 与 P 只有一个单位元 E 共同，而且 $h_i p_j = p_j h_i$ 对任意 i, j 成立，则新集合 $\{E, h_2, h_3 \dots h_s, p_1, p_2 \dots p_q, h_2 p_2, h_i p_j \dots p_q h_s \dots\}$ 构成群 G ，

记作 $G = H \otimes P$ ， $H \otimes P = P \otimes H$ 称作外直积。

半直积：有两个群 $H = \{E, h_2, h_3 \dots h_s\}$ 和 $P = \{E, p_1, p_2 \dots p_q\}$ ，它们的阶分别为 s 和 q ，若 H 与 P 只有一个单位元 E 共同，而且 H 在 P 的任意一个元素下不变： $p_i H p_i^{-1} = H$ ，则新集合 $\{E, h_2, h_3 \dots h_s, p_1, p_2 \dots p_q, h_2 p_2, h_i p_j \dots p_q h_s \dots\}$ 构成群 G ，

记作 $G = H \wedge P$ ， $H \wedge P$ 称作半直积。

弱直积: 有 s 阶群 $H = \{E, h_2, h_3 \dots h_s\}$ 和 q 阶群 $P = \{E, p_1, p_2 \dots p_q\}$, 是 g 阶群 G 的两个子群, H 与 P 仅有相同元 E , 若 $g=qs$, 则有 $G = Hp_1 + Hp_2 \dots Hp_q = H \bullet P = P \bullet H = Ph_1 + Ph_2 \dots Ph_s$; $H \bullet P = P \bullet H$ 称作弱直积。

同构: 同阶的两个群 $G = \{E, A_1, A_2 \dots A_g\}$ 和 $B = \{E, B_1, B_2 \dots B_g\}$, 它们的元素之间存在一一对应的关系, 且在各自的乘法下, 若有 $A_i A_j = A_k$, 存在 $B_i B_j = B_k$ 成立, 则称群 G 和群 B 同构。

下面我们将以三个具体例子来对群和关于群的一些基本概念进行理解。

I. 以实数为“数学对象”组成的集合 \mathbf{R} , 在加法作为组合法则 (群乘) 下构成群; 其一, 实数之和是实数, 满足封闭性; 其二, 实数的加法满足结合律; 其三, 存在单位元 0 , 任何实数加 0 都还是它自身; 其四, 存在逆操作——减法; 容易想到, 这样的群是一个**无限群**和**连续群**, 也是**交换群**; 可以看到, 所有整数组成的集合 \mathbf{I} 是实数集合 \mathbf{R} 的子集, \mathbf{I} 在加法下也构成群, 因此, \mathbf{I} 是 \mathbf{R} 的子群。

II. 以如图 2.7 所示的 6 个特殊矩阵为“数学对象”组成的集合 $\{E, A, B, C, D, F\}$, 这个集合在矩阵的乘法下满足封闭性, 结合律, 单位元和存在逆元的要求而构成群; 它是有限群, 群阶为 6, 群的乘法表如图 2.6 所示;

通过群的乘法表, 我们可以求出每个群元的阶; 例如, 群元 A, B, C 的阶都为 2, 群元 D, F 的阶为 3;

我们还可以看到, 子集体 $\{E\}, \{E, A\}, \{E, B\}, \{E, C\}, \{E, D, F\}$ 仍然构成群, 它们都是群 $G = \{E, A, B, C, D, F\}$ 的子群;

$DF = FD = E$, 说明 D 和 F 对易, 而且可以看出它们互为逆元; 但这并不能说 G 是交换群, 因为 $AB = D, BA = F, A$ 与 B 不对易。

$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$B = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$																																																		
$C = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$D = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$F = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$																																																		
			<table><tr><td></td><td><i>E</i></td><td><i>A</i></td><td><i>B</i></td><td><i>C</i></td><td><i>D</i></td><td><i>F</i></td></tr><tr><td><i>E</i></td><td><i>E</i></td><td><i>A</i></td><td><i>B</i></td><td><i>C</i></td><td><i>D</i></td><td><i>F</i></td></tr><tr><td><i>A</i></td><td><i>A</i></td><td><i>E</i></td><td><i>D</i></td><td><i>F</i></td><td><i>B</i></td><td><i>C</i></td></tr><tr><td><i>B</i></td><td><i>B</i></td><td><i>F</i></td><td><i>E</i></td><td><i>D</i></td><td><i>C</i></td><td><i>A</i></td></tr><tr><td><i>C</i></td><td><i>C</i></td><td><i>D</i></td><td><i>F</i></td><td><i>E</i></td><td><i>A</i></td><td><i>B</i></td></tr><tr><td><i>D</i></td><td><i>D</i></td><td><i>C</i></td><td><i>A</i></td><td><i>B</i></td><td><i>F</i></td><td><i>E</i></td></tr><tr><td><i>F</i></td><td><i>F</i></td><td><i>B</i></td><td><i>C</i></td><td><i>A</i></td><td><i>E</i></td><td><i>D</i></td></tr></table>		<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>A</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>F</i>	<i>E</i>	<i>D</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>D</i>	<i>D</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>F</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>F</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>D</i>
	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>																																														
<i>E</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>																																														
<i>A</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>B</i>	<i>C</i>																																														
<i>B</i>	<i>B</i>	<i>F</i>	<i>E</i>	<i>D</i>	<i>C</i>	<i>A</i>																																														
<i>C</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>																																														
<i>D</i>	<i>D</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>F</i>	<i>E</i>																																														
<i>F</i>	<i>F</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>D</i>																																														

图 2.7 群 $G = \{E, A, B, C, D, F\}$ 矩阵元的值和群乘法关系表。

III. 群图 2.8 所示，使得正三角形重合的对称操作所组成的集合 $G = \{E, A, B, C, D, F\}$ ，在操作的组合规则作为乘法时构成群；可以看到，这个群的阶为 6；它沿用了上一个群例子的乘法表，说明它们是同构关系。

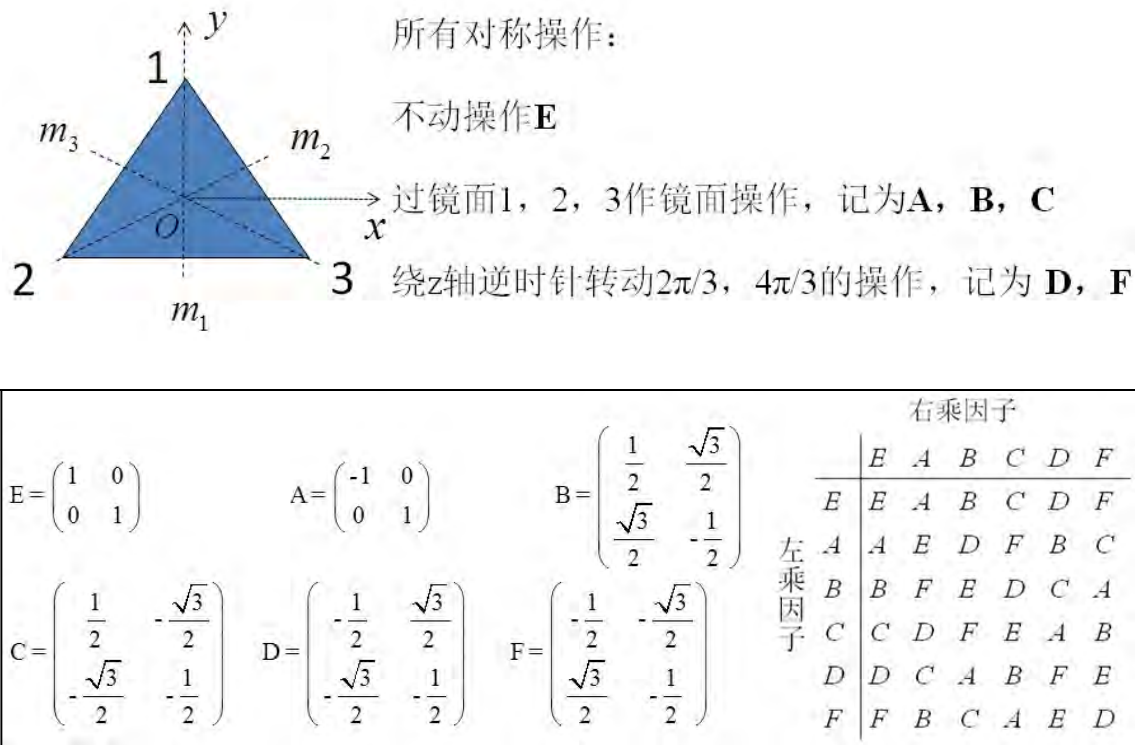


图 2.8 正三角形及其所有对称操作集合 $G = \{E, A, B, C, D, F\}$ ；正三角形所有对称操作的操作矩阵及其对应乘法表。

IV. N 个不同个体互换操作所形成的群，称作 N 阶置换群或 N 阶排列群 P_n ，其群阶为 $N!$ ；以 3 阶置换群为例，其操作有 $\{E = \text{不动}；A = \text{交换 1 和 3 位}；B = \text{交换 2 和 3 位}；C = \text{交换 1 和 2 位}；D = \text{执行轮换 } 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1；F = \text{执行轮换 } 2 \rightarrow 1 \rightarrow 3 \rightarrow 2\}$ ；可以看到，这六个元素之间的相互组合满足结合律，同时也逃不出这个集合，集合中存在单位元 E ，每一个元都有对应的逆元；因此，这一集合构成群，这个群的阶为 6，它与正三角形的对称操作群共用同一个乘法表，是同构群；

有了关于群的基本概念之后，人们才有机会利用它对晶体学中的对称操作进行归类，形成各种各样不同的群；这些群的信息被人们收录在国际晶体学空间群表中，包括 17 个二维平面群，32 晶体学点群，80 个层群和 230 个空间群等，给后人研究晶体材料带来了极大的方便。接下来，我们在工具层面对 RG_2 中所用到的点群和空间群作简单介绍。

2.1.5 晶体学点群和空间群简介

把晶体中所有可能出现的点式对称操作收集整理出来，能形成一个比较大的集合（这一集合并不能构成群），其各种子集能在统一的对称操作组合规则下形成各种群，一共有 32 个晶体学点群，如图 2.9 所示；可以看到，在晶体学点群中 O_h 群有 48 个对称操作，是晶体学点群中阶数最大的一个； O_h 点群有 4 个 24 阶子群，它们是 D_{4h} ， T_h ， O ，和 T_d ；另外，有一个阶为 24 的点群 D_{6h} 不是 O_h 群的子群，这就是所有晶体学点式操作（数目多于 48）的集合不构成群的原因；接下来是 12 阶（属于 O_h 群的 C_{4h} ， D_4 ， D_{2d} ， C_{4v} 和 T ，属于 D_{6h} 群的 D_6 ， C_{6h} ， C_{6v} ， D_{3h} ，和同属于 O_h 和 D_{6h} 的 D_{2h} 和 D_{3d} ），6 阶，3 阶和 2 阶的一系列子群。这些子群的对称操作效果和矩阵表示可以从国际晶学空间群表和相关网站（<http://www.cryst.ehu.es/>）上获取，用来帮助我们产生各种对称的点集。

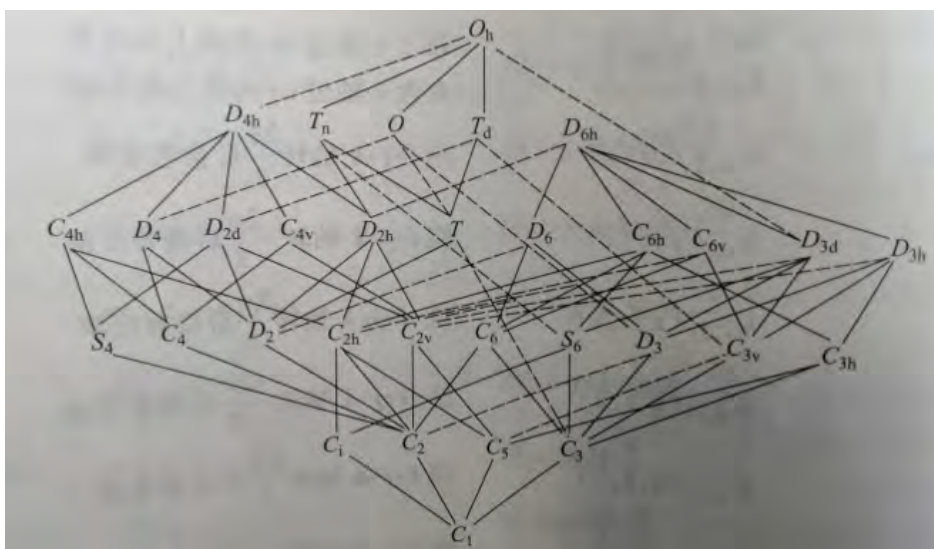


图 2.9 32 个晶体学点群及其相互之间的子母群关系图。

通过 32 个点群与 14 种布拉伐格子的组合，人们推导出 230 个晶体学空间群；这些群的所有对称操作的操作效果，几何符号和对称操作矩阵，都可以从国际晶体学空间群表中学习到；作为一种非常重要的理论工具，我们可以从一些相关网站（<http://www.cryst.ehu.es/>）提取各个群的对称操作效果或矩阵，用来帮助我们生成各种具有对称性的周期性点阵。目前绝大多数晶体结构预测软件，都会随机选择或指定调用 230 个晶体学空间群中某些群的对称操作来帮助产生初始晶体结构构型，由此来降低问题的自由度，提高晶体结构产生效率。我们在 RG2 产生初始结构时也采用随机挑选或用户指定调用的模式来引入对称性。

2.2 晶体结构及其商图

2.2.1 图论中的基本概念

图论是几何拓扑学的一个重要分支，它是研究抽象对象之间相互联系规律的一个重要理论工具，在社会学，经济学，运筹学，计算机科学，编码原理，结构化学，拓扑学等众多学科中发挥着重要作用。在图论中最基本的概念是就是图（Graph），它以顶点来指代抽象对象，以边来描述对象与对象之间的联系及强弱；人们在对图的研究过程中，发展出许多基本的术语和概念；例如，图的阶，子图，顶点及其度，边及其权重，路径与环，桥，简单路径，有向图，无向图，有向无环图等，但在我们的 RG2 方法中目前只用到了最基本的几个。如图 2.10 所示，我们以七桥问题为例来介绍一些关于图的最基本概念。从左图中我们可以看到 A, B, C, D 四地的人被河流分隔开来，靠跨河的桥梁相互联系；这里 A, B, C, D 四地就是图这一概念中所指的对象，称作**顶点**，它们组成顶点集合（Vertices Set） $V = \{A, B, C, D\}$ ；所有的桥称作**边**，它们组成边集（Edges Set） $E = \{AB-1, AB-2, AD, BC-1, BC-2, BD, CD\}$ 或带权重的边集 $E = \{AB:2, AD:1, BC:2, BD:1, CD:1\}$ ；人们把这里的顶集 E 和边集 V 进一步简化描述成如图 2.10 中图所示关系网络，称作图 $G = \{E, V\}$ ；图这一概念，还可以进一步表示成图 2.10 右边的矩阵形式。

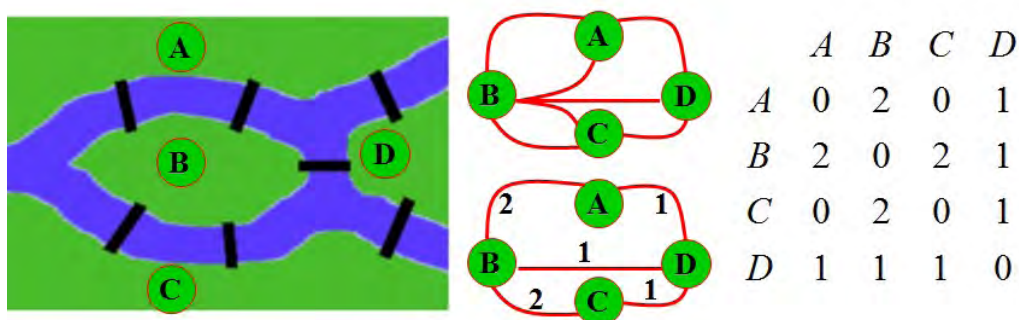


图 2.10 图论中的“七桥问题”及其对应的图和矩阵。

在凝聚态物理中其实也有图论的应用，描述体系电子结构的紧束缚模型^[121, 122]算是最经典的一个案例。在紧束缚模型中，体系的哈密顿矩阵 H（有时还需要考虑 S 矩阵）就是一个矩阵形式的图，它以各种基组函数（或轨道）作为对象形成顶集 $\{\varphi_i, i=1, 2, 3 \dots N\}$ ，各个基组或轨道之间的相互作用及强弱（即交叠积分）作为边集 $\{H_{ij}, i=1, 2, 3 \dots N; j=1, 2, 3 \dots N\}$ ；商图的另一个重要应用，就是被当作机器学习模型的输入，用来寻找描述晶体材料性质与结构关系的神经网络势^[123]。

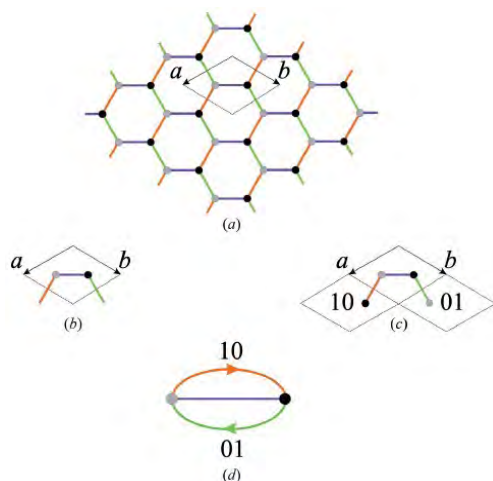


图 2.11 石墨烯的晶体结构(a)，晶胞(b)，晶胞编号示意图(c)和商图(d)。

2.2.2 商图与晶体结构

晶体结构实际上可以被描述成一个无限大的图 (Graph) [124, 125], 图的顶点集 (Vertices Set) 用于记录晶体材料的基元 (通常为原子), 边集 (Edges Set) 用于记录基元之间的关联关系 (通常是化学键)。如图 2.10 所示, 晶体结构的周期性重复部分还可以进一步用标号商图 (Labeled Quotient Graph, LQG) 来描述 [124-126], 其中标号用于记录边 (化学键) 的跨胞信息和顶点 (原子) 的化学信息。从商图的定义不难看出, 对于给定的晶体结构是很容易获取其商图; 然而, 对于给定晶体结构, 当其放在晶胞中消除对称性时, 其沿晶格周期方向上的任意平移, 都不破坏其平移周期性, 这就导致同一晶体材料会因不同的摆放而呈现出形式不一样的商图, 对于这些商图之间的等价性, 暂时没有发展出好的办法来进行判别; 另外, 通过标号商图我们也可以反推晶体材料的所有拓扑特征, 但并非所有时候都能重现出其晶体结构 [113]; 这是因为, 商图中仅保留有原子之间的相互成键关系, 并没有记录晶格信息和原子坐标信息, 这使得把原子投影到实空间中去变得非常困难。

人类对材料的应用水平取决于对材料的认知水平, 而对晶体材料的认知水平在很大程度上取决于描述晶体材料的理论工具和手段。晶体结构实质上就是对晶体材料进行描述的重要理论工具和数学模型, 在数学、材料科学、凝聚态物理、结构化学等众多领域被广泛接受, 并在对材料的认知和应用方面发挥了重要作用。“商图决定晶体结构, 晶体结构决定材料性质”与“基因决定蛋白质结构, 蛋白质决定生物功能”的事实非常相似; 因此, 标号商图可以看作是晶体材料的“基因”, 应该能在对晶体材料的认知、研发和应用中发挥重要作用。

2.2.3 商图在晶体结构预测中的应用

标号商图这一数学工具已经在结构化学领域被广泛接受，应用于对晶体结构的拓扑特征进行分析^[127, 128]、对晶体结构的重复性、相似性和穿插性进行判断^[116, 128]等。然而，在凝聚态物理领域中人们对标号商图的认知和使用是相对较少的，仅有少量研究人员将其应用于对晶体结构进行预测^[112, 113, 129-131]。例如，Winkler 等人就利用商图的概念，通过穷举指定配位商图网络的办法成功预测了一系列三维全 sp^2 碳^[112]和三维全 sp^3 碳^[113]；Zahariev 在标准简单立方格子及其超胞中引入类似于 Peierls 畸变的扰动办法打乱原子坐标，借助商图的概念建立全 3 配位关联网络并进行结构优化，得到一系列低能量的三维 3 配位高压氮网络^[129]。仔细学习和思考后发现，Winkler 等人的穷举法虽然可以作到全局搜索，但其需要面对三个方面的困难：第一，原子数较多时的巨大商图空间及其中重复性判断；第二，穷举出来的商图的合理性判断依据；第三，所得商图如何向坐标空间进行投影；Zahariev 等人的方法很好的解决了第三个方面的困难，却存在一个致命的缺点，就是方法据以进行的初始输入极其单一，会造成严重的商图和结构遗漏。

在学习和了解到 Winkler 和 Zahariev 等人方法的优缺点之后，我们发展了基于随机撒点法来构建初始结构的策略，利用“就近关联”的原则来建立指定配位数的商图，再进行结构优化得到具有指定特征的晶体结构；我们的方法很好的避免了投影难的问题，同时也解决了初始输入缺陷，在产生具有可描述几何特征的晶体结构方面展现出十分惊人的效果^[130-133]。

2.3 晶体结构稳定性的评估

2.3.1 热力学稳定性

能量最小原理主宰着大自然中的事物，物质晶体结构形态总是其能量最低的几种状态能长时间存在而被人们观察到；也就是说，能量越低的晶体结构越稳定，其被人们发现和制备的概率就越高。我们将这种以能量高低来衡量的稳定性，称作能量稳定性（Energetic stability）或热力学稳定性（Thermodynamical stability）；有了成熟可靠的密度泛函理论之后，人们已经可以对给定晶体结构的总能进行精确计算，并基于晶体结构（生成物）总能，参照体系（反应物）能量和组分原子能量发展了多种形式的能量来对不同温度、压强和化学组分情况下生成物质的稳定性进行评估。

晶体结构的**总能**，指的是求解晶体结构薛定谔方程而得到的系统总能量，一般情况下没有多少利用价值；晶体结构总能平均到每个原子就是晶体结构的**平均能量**，它能在一定程度上反应晶体结构之间的相对稳定性，但仅对于单质或化学计量比一致的化合物才有意义。为了反映晶体结构是否可由原子为起点合成，人们定义了晶体结构的**聚合能** E_{coh} ：

$$E_{coh} = (E_{tot} - \sum_{i=1, \dots, M} E_i * N_i) / \sum_{i=1, \dots, M} N_i \quad (2-20)$$

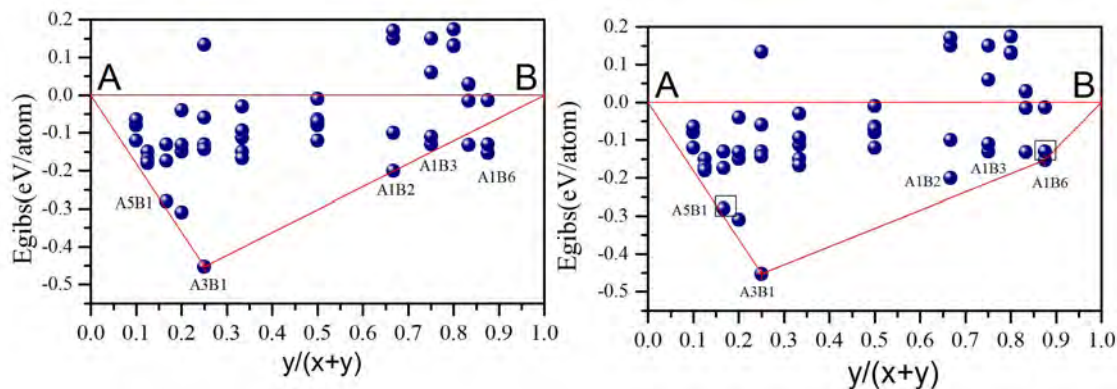
其中 E_{tot} 是晶体结构的总能， E_i 是其第 i 种组份的原子能量， N_i 是第 i 种组份的原子数量， M 是晶体所包含的元素种类数目。可以看到，如果聚合能为正，则表示以原子为起点合成这种晶体结构是吸热反应，反应的发生需要外界提供能量；也就是说，这种晶体还不如一堆散乱的原子稳定，合成它是不太可能的，即便有机会能合成，它也容易自发分解成其他能量更低的形式，反之亦然；对于单质或化学计量比一致的化合物，晶体结构的聚合能可以直接反映不同晶体结构构型之间的相对稳定性；聚合能为负得越多，说明相应的晶体结构越稳定。

对于化学计量比不一致的化合物 ($A_xB_yC_z$)，人们又重新定义了**吉布斯自由能**和发展了凸包图理论来评估它们之间的能量稳定性；体系的**吉布斯自由能** E_{gibs} 通常以体系中各组份单质的基态为参照，被定义为：

$$E_{gibs} = (E_{tot} - \sum_{i=1, \dots, M} E_i * N_i) / \sum_{i=1, \dots, M} N_i \quad (2-21)$$

物其中 E_{tot} 是晶体结构的总能， E_i 是其第 i 种组份单质基态的平均能量， N_i 是第 i 种组份的原子数量， M 是晶体所包含的元素种类数目。从热力学的角度来看，如果吉布斯自由能为负，则表示将对应单质放到一起合成这一化合物晶体是属于放热反应，不需要外界提供能量，反应是容易发生的；反之，则表示反应不容易发生；吉布斯自由能反应的是化合物与参照体系（对应单质）之间的相对稳定性，也在一定程度上反应出化合物之间的相对稳定性。

需要提醒的是，在化学计量比不一致的情况下并不是吉布斯自由能低的化合物都比吉布斯自由能高的化合物更容易被制备得到；要理解这种现象，就需要简单了解一下**凸包图理论**。我们以二元化合物 A_xB_y 为例子，来介绍如何去绘制凸包图，以及如何通过凸包图分析出可能存在的 A_xB_y 化合物。如图 2.12 所示，我们先是利用各种软件获取尽可能多的 A_xB_y 结构，并利用第一性原理等方法算出它们的总能和相应单质的能量；随后，通过前面的公式算出它们的吉布斯自由能，并以元素 B 在体系


 图 2.12 A_xB_y 吉布斯自由能及其凸包示意图。

中的占比 $y/(x+y)$ 作为自变量画出来。凸包图的绘制将分多步完成，第一步是将单质 A 和 B 在图中的能量（通常都为设置为零，称作凸包边界点）位置画线连接（水平参照线），在线下方的点代表所有能通过 A 和 B 进行放热反应形成的相 A_xB_y ；然而，并不是所有处在下方的点都能存活下来；根据能量最低原理，同一个比例下仅有吉布斯自由能最低的那几个才有机会活下来。第二步，找出水平线以下能量最低的点（可看作第 3 个凸包顶点， A_3B_1 ），并分别以前两个凸包点 A 和 B 连线，形成如图所示的红线三角形；根据凸包理论，三角形以内的物相都会以放热的方式分解成凸包点物相而不可存活；而那些在水平线下同时又在三角形以外的物相是有可能存活的，因为它们要分解成三角形顶点的物相时需要吸热而不容易发生；但三角形以外的物相是否有可能存活，还得看它们当中能量最低的相会与现有凸包点形成怎样的参照线。绘制凸包图的第三步，就是寻找三角形以外的能量最低点（第 4 个凸包顶点， A_1B_6 ），并与离它“水平”距离最近（可理解为化学计量比最接近）的两个凸包顶点（B 和 A_3B_1 ）相连，同时去除这两个近邻凸包点间的连线，而得到如图所示的红线凸四边形图。如果凸四边形以外还有物相存在，就继续按上述方式依次新增凸包点而形成能包含除水平以上物相的所有相点的凸多边形。凸包理论认为，只有那些在凸包点（能量最低的 A_3B_1 和 A_1B_6 ）的物相，才有机会被实验合成；那些在凸包边界上（ A_5B_1 ）和离凸包点非常近的（ A_1B_6 中第二稳定的）物相，也有一定机会被实验合成。凸包图理论在热力学的角度来看，是非常合理的，吸热过程不容易发生，放热过程容易发生。很多实验事实都支持这一理论，而且基于这一理论的晶体结构预测工作，在新型材料物相的合成中起到了很好的指导作用。特别是高压物相合成领域，如高温超导金属氢化物和氮化物等^[79, 81, 89, 90, 134]。

2.3.2 动力学稳定性

仅从热力学的角度来考虑晶体学的稳定性是远远不够的，它只是从静态的角度对物相在势能面位置的高低进行比较；然而，在真实的世界里并没有完全静止的事物，晶体中的原子也一样；即便是在绝对零度条件下，晶体中的原子也不会静止在其平衡位置上，它们总是在平衡位置附近作微小振动。热力学稳定性并不能告诉我们物相所处的势能面位置是否被势垒保护而可以免遭晶格振动破坏；在晶格振动下能否保持自身晶格的能力，称作晶体结构的**动力学稳定性**。

晶体结构的动力学稳定性通常需要模拟晶体中原子在其平移位置作小振动时的振动能谱（声子谱）来评估；如果所模拟得到的晶格振动谱中不存在虚频率，那么相应的晶体结构就是动力学稳定的；原子在小振动偏离平衡位置时会受到反向的回复力，保证它们在平衡位置作小振动而不发生结构相变，反之亦然。对晶体结构声子谱的模拟，是借助简谐近似来处理的，其具体做法是把晶体结构的总能在其平衡位置 $R(r_1, r_2, r_3 \dots r_N)$ 看作小位移 $u(r_1, r_2, r_3 \dots r_N)$ 的函数进行泰勒级数展开：

$$E = E_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial E}{\partial \mu_i} \right)_0 \mu_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \mu_i \partial \mu_j} \right)_0 \mu_i \mu_j + \text{高阶项} \dots \quad (2-22)$$

这里所有以 0 为下标项代表它们在平衡位置时的值，根据平衡位置的定义，一阶项为零；再考虑到是小振动，我们可以约去高阶小量，得到：

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \mu_i \partial \mu_j} \right)_0 \mu_i \mu_j, \text{记 } \beta_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial \mu_i \partial \mu_j} \text{ 作力常数.} \quad (2-23)$$

随后，我们可以对称性和群论知识，分析出晶体结构中一组完备的小位移，构建出适当数量（与对称性有关）超晶胞结构，并利用可能的能量计算代码（如 VASP）计算它们的能量 E 和 E_0 ，得到由上面公式所决定的一组关于力常数 β_{ij} 的线性方程组；对方程组进行求解得到力常数之后，我们便可以将它们代入可由拉格朗日方程推导出的晶格振动方程，从而获得晶体结构的动力学矩阵；最后，对相应的动力学矩阵进行本征值求解，便得到晶体结构的振动频谱（即声子谱）和相应的热力学信息。关于晶体结构声子谱的计算，目前已经有很多成熟的软件可用，例如 PHONON^[135]，PHON^[136]，PHONOPY^[137] 和 FORPHO^[138] 等。

2.3.3 弹性力学稳定性

在进行晶体结构预测时，人们通常还要考虑所预测出来的晶体在合成后是否可以抵抗外界力场的作用，抵抗形变和恢复自身；也就是说，要考虑晶体结构是否在弹性力学（机械力学）上是稳定的。对于晶体材料，根据它们对称性的不同，人们已经按晶系总结出了它们相应的弹性力学稳定性要求，即弹性常数判据。了解晶体结构弹性常数的定义，物理意义和晶体结构弹性常数的求解方案，是评估晶体结构弹性力学稳定性的基础。

晶体结构的弹性常数 C_{ij} 指的是晶体材料中应力 δ_{ij} 和应变 ε_{ij} 之间响应关系的线性系数；通常人们利用 Voigt 标记来记录应力张量^[139-141]：

$$\delta_1 = \delta_{11}; \delta_2 = \delta_{22}; \delta_3 = \delta_{33}; \delta_4 = \delta_{23} = \delta_{32}; \delta_5 = \delta_{13} = \delta_{31}; \delta_6 = \delta_{12} = \delta_{21}. \quad (2-24)$$

相应的应变为：

$$e_1 = \varepsilon_{11}; e_2 = \varepsilon_{22}; e_3 = \varepsilon_{33}; e_4 = \varepsilon_{23} + \varepsilon_{32}; e_5 = \varepsilon_{13} + \varepsilon_{31}; e_6 = \varepsilon_{12} + \varepsilon_{21}. \quad (2-25)$$

写成矩阵形式有：

$$\delta_{ij} = \begin{pmatrix} \delta_{11} & \delta_{12} & \delta_{13} \\ \delta_{21} & \delta_{22} & \delta_{23} \\ \delta_{31} & \delta_{32} & \delta_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta_1 & \delta_6 & \delta_5 \\ \delta_6 & \delta_2 & \delta_4 \\ \delta_5 & \delta_4 & \delta_3 \end{pmatrix}; \quad \varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_1 & \frac{1}{2}e_6 & \frac{1}{2}e_5 \\ \frac{1}{2}e_6 & e_2 & \frac{1}{2}e_4 \\ \frac{1}{2}e_5 & \frac{1}{2}e_4 & e_3 \end{pmatrix} \quad (2-26)$$

根据胡克定理（类似于中学就学过的弹簧力 $F=Kx$ ），弹性形变范围的应力与应变之间存在线性关系（应力=弹性常数×应变）：

$$\begin{pmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \\ \delta_3 \\ \delta_4 \\ \delta_5 \\ \delta_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{pmatrix} \quad (2-27)$$

事实上，对于这一关系和弹性常数的定义，还可以作这样的理解：我们将晶体结构的总能看作应变张量（ ε_{ij} ）的函数在应变为零的情况下作泰勒展开：

$$E(V, e) = E_0 + V \sum_i \frac{1}{V} \left[\frac{\partial E(V, e)}{\partial e_i} \right]_{\varepsilon=0} e_i + \frac{V}{2} \sum_{ij} \frac{1}{V} \left[\frac{\partial^2 E(V, e)}{\partial e_i \partial e_j} \right]_{\varepsilon=0} e_i e_j + \dots \quad (2-28)$$

便可得到与应力张量（ δ_{ij} ）对应的应力张量的定义：

$$\text{应力张量: } \delta_i = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial E(V, e)}{\partial e_i} \right]_{\varepsilon=0} \quad (2-29)$$

$$\text{二阶绝热弹性常数: } C_{ij} = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial^2 E(V, e)}{\partial e_i \partial e_j} \right]_{\varepsilon=0} \quad (2-30)$$

可以看到，弹性常数实际上就是能量与形变关系展开式中的二阶项系数。

当系统中不存在应变的时，应力张量 δ_{ij} 也应该为零，所以有：

$$E(V, e) = E_0 + \frac{V}{2} \sum_{ij} C_{ij} e_i e_j + \dots \quad (2-31)$$

我们可以根据晶体结构的对称性分析出其独立的 C_{ij} 个数，然后用小形变法构建出等数目的应变晶胞，并通过第一性原理等方法算出不同形变大小下所做的功 ($W=E-E_0$)；便可以拟合出 $E-e$ 关系中的二次项系数，即弹性常数 C_{ij} 。值得注意的是，最新版本的 VASP 软件中，已经支持使用 DFTP 的方法一次性计算出指定晶体结构的弹性常数矩阵。

晶体学群论知识已经证明，任意晶体结构最多有 21 弹性常数是独立的，具体的独立弹性常数个数，由给定晶体结构的对称性（大多数由晶系就可决定）决定。以下是以 $\{C_{ij}\}_{\text{晶系自由度数}}$ 的矩阵形式给出不同晶系下的独立弹性常数。

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{12} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix}_{21}^{\text{三斜}}, & \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & C_{36} \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{45} & C_{55} & 0 \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}_{13}^{\text{单斜}}, \\ & \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & -C_{16} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ C_{16} & -C_{16} & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}_9^{\text{四方}(4, -4, 4/m)}, & \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}_6^{\text{四方}(422, 4mm, -42m, 4/mmm)}, \\ & \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & -C_{15} & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & -C_{46} \\ C_{15} & -C_{15} & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & C_{46} & C_{14} & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \end{pmatrix}_8^{\text{三角}(3, -3)}, & \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \end{pmatrix}_6^{\text{三角}(32, 3m, -3m)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}_9^{\text{正交}}, \quad \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \end{pmatrix}_5^{\text{六角}}, \\
 & \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}_3^{\text{立方}}, \quad \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \end{pmatrix}_2^{\text{各向同性}}
 \end{aligned}$$

当我们求解到晶体结构的弹性常数后，便可以借助前人提出的机械力学稳定性的弹性力常数判据^[139-141]判断它是否在小形变下能保持自身结构，例如：

立方晶系： $C_{11}>0, C_{44}>0, C_{11}>|C_{12}|, (C_{11}+2C_{12})>0$;

六角晶系： $C_{44}>0, C_{11}>|C_{12}|, (C_{11}+2C_{12}) \times C_{33} > 2C_{13} \times C_{13}$;

四角晶系： $C_{11}>0, C_{33}>0, C_{44}>0, C_{66}>0, C_{11}>C_{12}, C_{11}+C_{33}>2C_{13}, 2C_{11}+2C_{12}+C_{33}+4C_{13}>0$;

正交晶系： $C_{11}>0, C_{22}>0, C_{33}>0, C_{44}>0, C_{55}>0, C_{66}>0, C_{11}+C_{22}>2C_{12}, C_{11}+C_{33}>2C_{13}, C_{22}+C_{33}>2C_{23}, C_{11}+C_{22}+C_{33}+2(C_{12}+C_{13}+C_{23})>0$;

与此同时，根据所求出来的弹性常数，我们还可以估算出晶体结构的基本力学性能：体弹模量（B）、剪切模量（G）、杨氏模量（Y）、和泊松比（ ν ）等，例如对于正交晶系有：

$$\begin{cases} B = \frac{1}{2}(B_V + B_R); & G = \frac{1}{2}(G_V + G_R); & Y = \frac{9BG}{3B+G}; & \nu = \frac{3B-2G}{6B+2G}; \\ B_V = \frac{1}{9}[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})]; \\ B_R = \frac{1}{S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})}; & S_{ij} = 1/C_{ij}; \\ G_V = \frac{1}{15}[C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})]; \\ G_R = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33} - S_{12} - S_{13} - S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})}; \end{cases} \quad (2-32)$$

2.3.4 热稳定性

人们当然希望所预测的晶体结构能够被制备出服务于生产生活的需要，而绝大多数的生活生产行为都是在常温常压下进行的；晶体结构能否在常温常压下存在变得尤为重要，这时就需要对它能存活温度区间（即**晶体结构热稳定性**）进行评估。通常我们可以利用基于密度泛函理论或是其他可靠经验势的分子动力学（MD）模拟手段来对晶体结构的热稳定性进行评估。如果一个晶体结构在给定温度条件下能承受一定时间的弛豫，还能保持其基本的成键关系（记住，不要求是标准完美的晶体结构），就认为它在这一温度及以下的区间都是稳定的。有些时候人们可以简单通过能量变化曲线和温度变化曲线来判断；对于稳定的晶体结构，它们的能量通常会在一定确定的能量附近发生类周期式的振荡，其温度也会是在模拟温度附近作类周期式振荡。绝大多数晶体结构预测工作需要评估晶体在至少 300K（27 °C）时的热稳定性，更高的要求则是需要找到这一稳定温度区间的上限；这一上限通常被人们理解为**晶体结构的熔点**。

谈到对晶体结构稳定性的评估，有些时候我们还需要考虑压强效应；此时，对热力学稳定性的评估，只需要把所谓的能量换成焓（ $H=E+PV$ ），计算相应的平均焓（ H ），聚合焓（ ΔH ），吉布斯自由焓（ H_{gibs} ）等等即可；前面谈到的凸包图理论，在相应的压强下换成吉布斯自由焓（ H_{gibs} ）后也是成立的。对于动力学稳定性和弹性力学稳定性，我们也只需要计算出对应压强下的晶格振动谱和弹性常数，便可作出评估。热力学稳定性评估的分子动力学，也可以在相应的压强条件下进行模拟，并采用一样的分析手段进行分析。

2.5 晶体结构常见性质计算方法

所预测的晶体结构必须能承载一定的功能（由性质所决定），才有机会服务于人类的生产和生活，对所预测晶体结构的物性进行一定的预测是十分有必要的。晶体结构最基本的物理性质主要包括力学性质，光学性质，热学性质和电学性质；这些性质在现有的理论框架（量子力学，密度泛函理论，格林函数等）下，已经有相对成熟的方法（第一性原理，分子动力学）可以计算得到，而且这些方法都被写成可用的计算机模拟软件。目前在凝聚态物理和计算材料科学中应用较为广泛的，就是基于密度泛函理论的第一性原理计算软件，如 VASP, Castep, ATK 和 PWscf 等。

晶体结构的**力学性质**，主要指其所表现出来的硬度（ H_v ），剪切模量（ G ），杨氏模量（ Y ），体弹模量（ B ）和泊松比（ ν ）等，这些反应了材料的抵抗外界压缩，拉伸和剪切等作用的能力；其中剪切模量，杨氏模量，体弹模量和泊松比在上一节知识中已经介绍，可以基于弹性常数（第一性原理方法）而求得。硬度则可以由经验公式 $H_v=2(G^3/B_0^2)^{0.585}-3$ 计算^[142]得到。在计算出材料的硬度之后，我们可以将材料分成软质材料（ $H_v<10$ GPa），硬质材料（ $10\text{ GPa}<H_v<40$ GPa），超硬材料（ $H_v>40$ GPa）等，其中超硬材料在机械加工工业中具有重要的应用价值。

晶体结构的**光学性质**，主要指用来描述其对光场响应的一些频率依赖的响应系数，如折射率，消光系数，吸收率，能量损失谱等；对这些性质的计算，是理论上设计和寻找各种光学功能材料的重要手段；材料对光的响应，绝大多数时候主要是材料中价态电子对光的响应；因此，材料对光的响应严重依赖于材料的**电学性质**（能带结构→介电常数）；基于密度泛函理论，已经有许多成熟的软件可以计算出材料的能带结构，并根据量子跃迁理论算出材料的介电常数实部（ ϵ_1 ）和虚部（ ϵ_2 ）。有了介电常数后，材料的光学性质，如折射率 η 、消光系数 κ 、吸收系数 α 、能量损失谱等 $L(\omega)$ ，都可以由公式求出（其中 C 为光速）：

$$\begin{cases} \eta(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1}{2}}; & \kappa(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1}{2}}; \\ \alpha(\omega) = 2\frac{\omega}{C} \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1}{2}}; & L(\omega) = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}. \end{cases} \quad (2-33)$$

晶体结构的**热学性质**，主要指热导率（ κ ），热容（ C_v ），热膨胀系数（ α ）等。其中热导率（ κ ）是衡量材料导热能力的量度；热容（ C_v ）是指在不发生相变和化学变化前提下，材料与环境所交换的热与由此引起的温度变化之比；而热膨胀系数（ α ）则反应了温度变化所导致的长度/体积的改变。上述热物理学量均可通过第一性原理方法计算获得，具体计算流程见图 2.13。

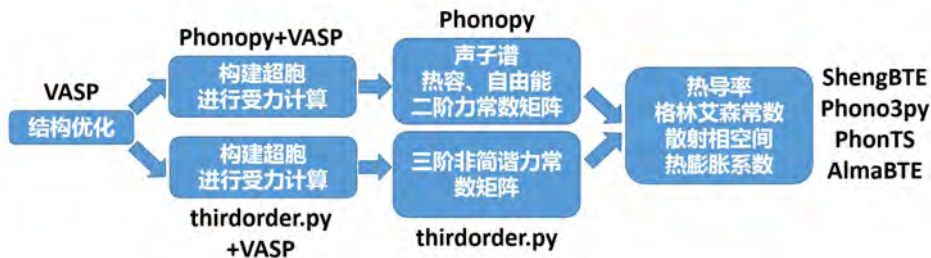


图 2.13 晶体热学性质计算流程。

晶体结构的**电学性质**，主要指晶体放置到电场中表现出来的响应；例如是否导电或绝缘，是否发生极化，它们表现出来的电导率和介电常数是等；能带理论是研究晶体结构电学性质的重要理论工具；通过计算晶体材料的能带结构，我们可以根据它们的电子填充情况判断它们属于金属，半导体还是绝缘体；此外，还可以基于能带结构计算出它们的介电常数，电子迁移率等重要性质。目前能带结构计算主要依据基于密度泛函理论的第一性原理方法和紧束缚模型，以及逐渐流行起来的高精度杂化泛函（HSE）^[143]或准粒子近似（GW）方法^[144, 145]。

除了上述基本的四种物理性质外，人们还基于密度泛函理论，发展出众多延伸方法对晶体结构的各种性能进行评估；例如，利用第一性原理软件计算晶体结构的磁学性质，评估晶体材料的压电性质和铁电性质，计算晶体材料的超导温度，评估晶体材料和表面的光催化特性等。关于这些性质计算的技术细节，现在已经可以很方便的在学术博文，学术公众号，暑期学校和线上视频等网络资源中学到；相关的理论基础也可以在网络公开课程，或通过阅读文献和书籍进行学习。

第3章 基于群论和商图的晶体结构随机预测方法

元素周期规律描述了自然界中原子的存在规律，可由量子力学得到很好的解释。由于电子组态的不同或相似，周期表中的元素都有自己独特的或相近的成键配位规律，在形成晶体结构时都有一定的几何结构特征。晶体结构预测有必要利用各种元素的成键几何特征来剔除巨大几何结构状态空间中的“劣质”样品，以此节省计算资源和计算机时。目前，通过简单的近邻限制，一些晶体结构预测方法和软件（AIRSS^[19]，CALYPSO^[23, 99]和 USPEX^[16]等）得到了一定的提速；然而在巨大的结构状态空间面前，这种速度的提升仍然是微不足道的。本论文中我们基于商图和群论对晶体结构预测方法中的随机策略进行改进，发展了一套全新的晶体结构预测理论和方法，开发了一款具有特色的晶体结构预测软件 RG2^[131]，在晶体结构预测和新材料设计中有着显著的应用价值^[130-133, 146-155]。

3.1 基本思想介绍

“商图决定晶体结构，晶体结构决定材料性质”与“基因决定蛋白质结构，蛋白质决定生物功能”的事实非常相似，标号商图^[124, 125]可以看作是晶体材料“基因”的一种描述工具，应该能够像晶体结构这一理论工具一样，在人们对晶体材料的认知、研发和应用中发挥重要作用。

原子结晶时有各自的“喜好”和“倾向”（受量子力学决定），所形成的晶体结构拥有明显的几何成键特征；晶体结构预测应该充分尊重和应用这些特征，对结构状态空间中的样本进行区别对待；我们应该赋予晶体结构预测软件“以貌取人”的能力，在采样过程中快速跳过那些偏离几何成键特征的“劣质”样品。然而，晶体结构“相貌”更多是一个几何上的（偏形的）的概念，特别是对于三维晶体，并不方便计算机进行识别和处理；我们需要其他对晶体材料进行描述的方式来与计算机进行交流。标号商图，一种具有周期性的节点连接关系图，就是这样一个（偏数的）可用的高级工具。上一章我们介绍了商图用于晶体结构预测的案例并分析了其中存在的优点和困难。在本章中我们就来讲清楚将商图和随机策略结合到一起的好处；我们先是人的“出生-人际-成长-成才”过程来进行一个不完全恰当但又非常形象的比喻，希望能表达清楚基于商图和随机策略的晶体结构预测方法中的基本思想。

基本思想

“出生”的随机性：每一个人的出生，都是随机的。在晶体结构预测中，绝大多数晶体结构预测方法都选择随机策略来产生初始样本，我们的 RG2 软件也一样。像大多数方法一样，我们当然也考虑对称性来降低问题自由度。

“人际”的地缘性：每个人的的人际关系，跟他所生活的环境密切相关。我们选择“就近关联”原则建立商图；用商图来标记每一个随机样本的“人际关系”，并把“人际关系”不达标的样本剔除；

“成长”的社会性：每个人的成长，总受其生活的环境和人际关系影响，离他越近的人和事对他的影响越重。对具有达标“人际关系”的样本进行结构优化（对人的培养），优化过程中要保持商图守恒（“人际关系”稳定），每一个原子只考虑关联原子的影响，其他非关联原子的作用忽略不计（有关系的人离你再远也对你有影响，没关系的人离你再近也对你无影响）。

“成才”的条件性：每个人具有不同的能力和特长，适合不同的领域和工作；每一次晶体预测所想要的晶体结构也是不一样的，我们可以根据要求对满足基本条件（商图，键长和键角）的结构进行筛选和输出，并利用更高精度的方法（如 DFT 等）对其进行优化和筛选（对人的进一步锻炼和挑选）。

创新之处

1)、搜索方法的创新：我们结合周期性图论和随机策略，通过在坐标空间中随机坐标的节点间按“就近关联”原则和配位数要求建立连接的方法得到随机的标号商图，以便后续通过商图的限制来快速避开不合理的初始结构；在优化策略上提出保持“商图守恒”的几何结构优化策略，采用的是一种类似于“几何势”的办法来取代耗时的第一性原理方案，从而提加快了优化到局域态的速度；目前商图这一概念已经在结构化学中被广泛应用，在凝聚态物理中的应用还非常少有。

2)、搜索思路的创新：将坐标空间中结构搜索和结构演化问题转换到商图空间，在商图空间完成搜索和演化后再投影回坐标空间；这种空间变换非常类似于数学上的基底变换思想，这一创新性思想将为基于周期性图论和随机策略的晶体结构预测方法提供可行的结构演化方案。

3.2 晶体结构与商图的互映关系

3.2.1 晶体结构到商图：同构异商现象

在第二章中我们提到，通过商图穷举的办法来进行结构预测存在的一个困难是没有很好的方法剔除那些指向同一个晶体结构的**同构商图**。也就是说，对于一个给定的晶体结构，它可以有多个商图与之对应；换句话说，晶体结构的商图，不算是唯一确定的。在我们给定一个晶体结构之后（给定晶胞和确定的原子坐标），我们确实可以唯一的“翻译”出一张商图；但对于给定的晶体，其晶体结构有多种多样的描述形式，例如超胞扩展和不破坏周期性的平移或旋转；此外还有同类节点次序的问题。下面，我们就以举例的方式来解释清楚这种晶体结构与商图的一对多关系。

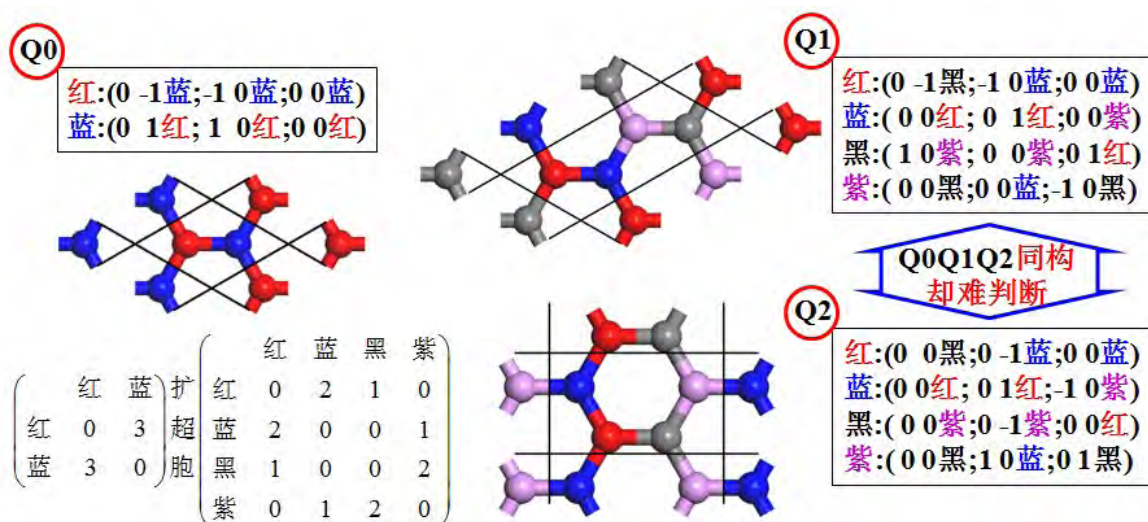


图 3.1 石墨烯及其超胞商图的同构性示意。不同颜色表示不同的单胞原子。

如图 3.1 所示，同样都可以表示石墨烯，其 2 个原子六角单胞的商图是 2 阶（图中节点的数目为 2）的，可描述为如图所示的二阶矩阵，或写成如图所示的标号商图 Q0；当扩展成 1×2 的超胞之后，胞中包含了 4 个碳原子，商图则需要变成 4 阶，此时需要换成 4 维矩阵来进行描述，而标号商图则需要表达成如图所示的 Q1；更进一步，如果我们将描述石墨烯周期性的胞换成如图中下方所示的正交胞，情况会变得更加复杂；可以看到，描述这一正交胞的 4 阶商图矩阵不需要作任何修改，但商图中的标号则发生了变化，商图变成了如图所示的 Q2；很明显，这三张标号商图 Q0，Q1 和 Q2 都指向石墨烯这一晶体结构，它们是同构的，但目前在数学上仍然难以判断出它们的同构性来。

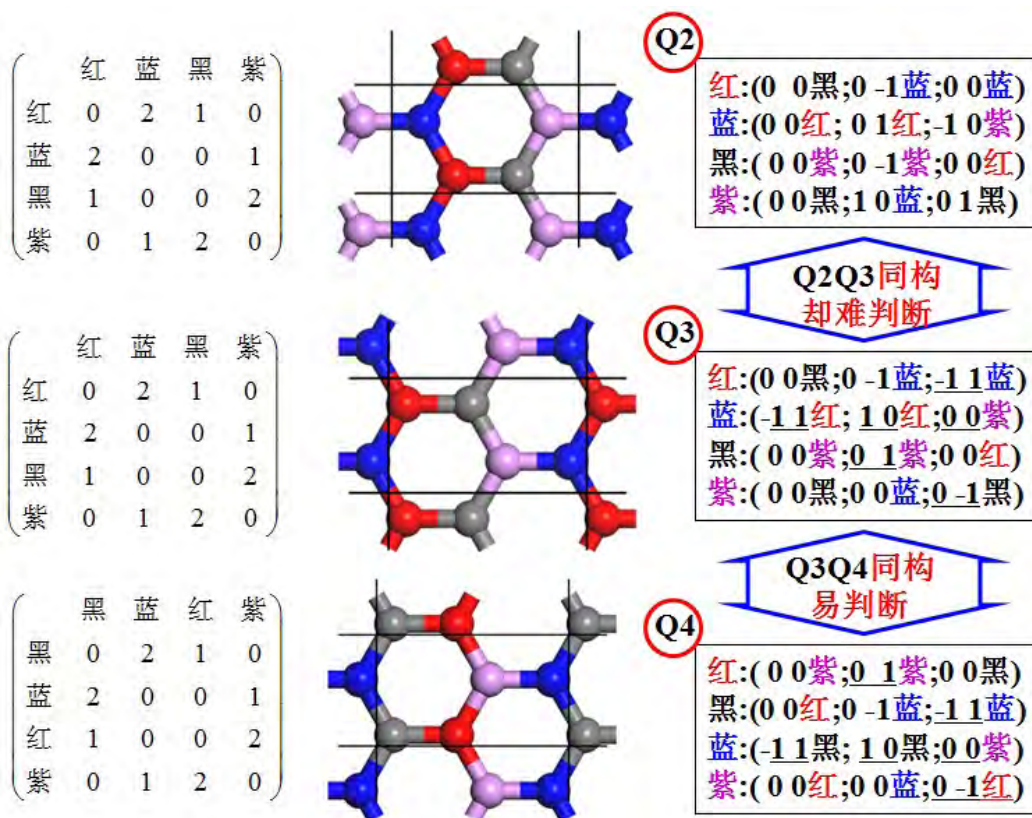


图 3.2 由晶体不同摆放方式（平移）和原子标记次序不同（交换红、黑原子）带来的同构商图示例。不同颜色表示不同的单胞原子。

当发生平移或改变记录次序，会对商图造成什么影响呢？如图 3.2 所示，我们让图 3.1 中正交晶胞的原子往左上平移一个键长，胞内红色原子位置取代了蓝色原子位置；可以看到，这种操作仍然不会改变左侧的 4 阶矩阵，但右侧的商图（其中的周期性标号）发生了变化（Q3，变化了的标号已用下划线标出）。但在本质上 Q3 和 Q2 都指向石墨烯，它们是同构的，这种同构性在数学上也没有好的办法剔除。再进一步，如果我们交换红色和黑色原子的位置，此时 4 阶矩阵只需要对应的交换两行/列，而商图 Q4 也只需要在 Q3 的基础上交换两行，并把每一行中的红与黑交换。在数学上，Q4 与 Q3 的这种节点交换对称性造成的商图同构性倒是比较容易剔除。

穷举除了面对同构问题之外，还要面对比结构空间更加巨大商图空间。以回答 4 节点的 3 连接商图有多少种不同构商图为例，这有点类似于数独游戏，就是要求我们在 4×4 矩阵中填充 0, 1, 2 和 3 这 4 个数字，并保证每一行每一列的和都是 3；从原则上来讲，这一问题我们可以用排列组合的方法遍历其所有可能性，但其可行性将随着节点数的增多而变得不现实。特别要注意的是，我们完成数字填充时仅仅是完成了一张一般图（无周期性，只能描述晶体结构）的构建；对于晶体结构商图，

我们还需要给矩阵中每一个连接安排记录跨胞信息的标号，这一要求使得穷举法变得更加不现实，因为商图空间>>图空间>>结构空间。

总的来说，对于一个具体的晶体结构（给定晶胞和确定的原子位置），其商图是唯一确定的。但这一唯一确定的商图又与数量众多的其他商图指向等价的一系列晶体结构，这些晶体结构都指向同一个晶体材料。

3.2.2 商图到晶体结构：同商异构现象

通过商图穷举来进行结构预测的第三个困难是如何把确定下来的商图投影到坐标空间中去；除了投影的实际操作困难外，这里还涉及到的一个问题是商图能不能唯一确定出晶体结构？尽管现在我们没有办法从数学上严格的去证明什么，这个问题的答案是否定的。下面，我们将根据已有经验作出一些示例性的（例证法）回答。我们需要先定义一个全新的名字，**同商异构体**，用来指代那些标号商图一样但晶体结构不一样的晶体。

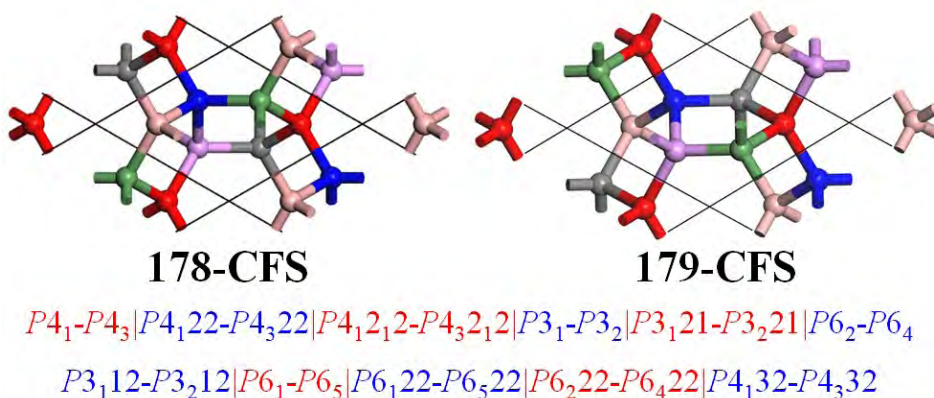


图 3.3 手性晶体结构 178-CFS 和 179-CFS（它们拥有一模一样的商图，互为左右手关系）

以及 11 对手性晶体学空间群。

首先，我们以 4 配位（高配位）的情况来说明同商异构体的存在。如图 3.3 所示，两个互为左右手关系的镜像笼状结构（低能量的碳、硅、锗晶体）；它们的商图是可通过一系列对晶体结构的操作而变得一模一样（称作同构），但它们又不能称作同一晶体结构，因为镜像之类的左右手关系在实际操作中是无法实现转换的。因此，这里我们可以把它们作为同商异构体的一个例子。像这样互为镜像的同商异构体总是在 11 对手性晶体学空间群中成对出现。当然，在我们拿商图之后，至于是投影得到左手结构还是右手结构并不重要，因为镜像结构拥有几乎相等的一切物理化学性质。所以，这种互为镜像的同商异构体并不给商图投影成结构造成实质性的影响和困难。

对于非手性 4 配位（高配位）结构，我们暂时没有发现同商异构现象；根据现有的经验我们可以认为，4 配位（或其他高配位）商图能唯一确定晶体结构。这一重要“性质”是我们利用“商图守恒”的办法来进行结构优化的基础，我们把它称作晶体结构的一种稳定性，具体在 3.5 展开讨论。

对于低配位（2 或 3 配位）的情况下，非左右手关系的同商异构现象非常多，例如磷烯异构体（黑磷烯，蓝磷烯，红磷烯等^[65-72]）和石墨烷异构体（chair 型，stirrup-型，boat-1，boat-2 和 twist-boat 等^[62, 64, 156]）；如图 3.4 所示，分别是黑磷烯的原胞、蓝磷烯的原胞和晶胞；可以看到，黑磷烯原胞的 4 阶标号商图，与蓝磷烯晶胞的 4 阶商图一模一样，它们两者可以看成同商异构体。事实上，一切以蓝磷烯同一个超胞（商图 Q）为基础，通过原子起伏（不引起商图 Q 变化）而获取的新型磷烯异构体，相互之间都为同商异构体；甚至我们还可以这样认为，这些磷烯异构体的商图就是等价的石墨烯超胞商图。可以看出，低配位商图很显然不能唯一确定出晶体结构，这一现象或性质也将被看作晶体结构的一种稳定性，将在 3.5 中继续展开讨论。

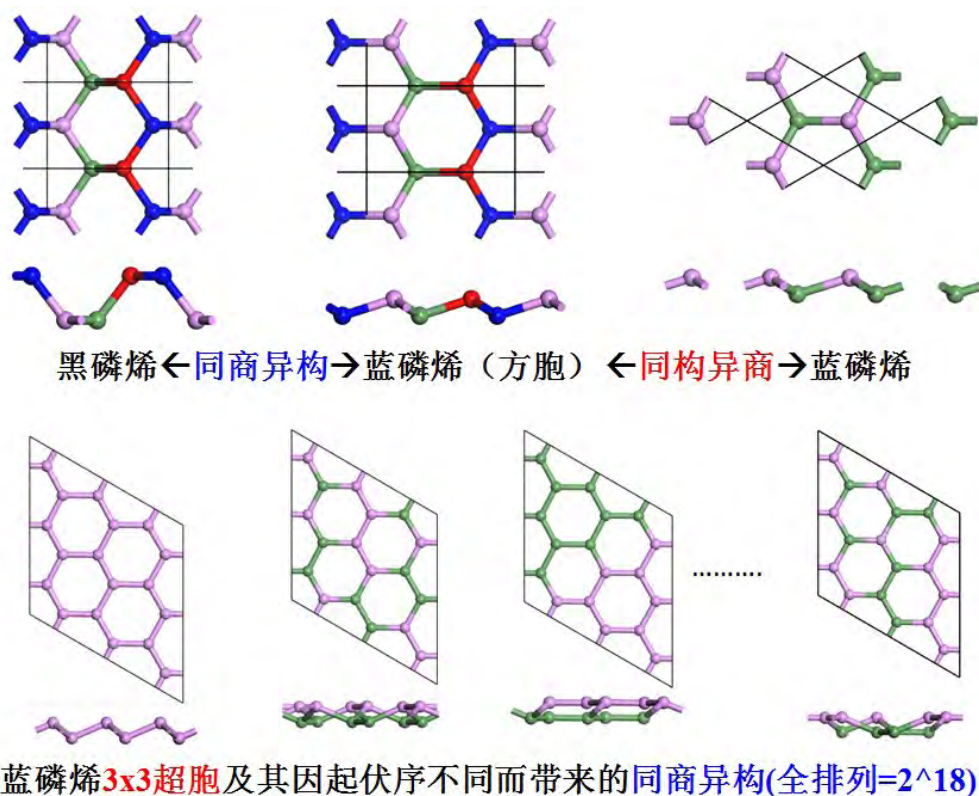


图 3.4 上图为黑磷烯与蓝磷烯及其超胞的同商异构和同构异商示例；

下图为基于 3x3 蓝磷烯超胞构建的同商异构现象示例。

3.3 近邻关系和成键列表的提取

在晶体结构的标号商图中，每个节点的近邻关系是非常重要的信息，一个 N 阶商图（包含 N 个节点）中应该包含 N 个近邻关系；我们把晶体结构商图中的每一个近邻去除周期性标号重新定义为（每个原子的）**成键列表**；由于晶体结构对称性的存在，晶体结构中必然出现一些等价的原子和化学键；这也将导致晶体结构商图中出现一些等价的成键列表。总的来说，成键列表具有多样性和对称性。成键列表这一可操作的自由度，使得我们可以设计出具有各种成键拓扑特征晶体结构构型。下面，我们将讨论一下如何从已知晶体结构中学习和提取晶体结构商图的成键列表，主要有**按元素提取成键列表**，**按非等价原子提取成键列表**，以及结合元素和非等价原子的**杂化方式提取成键列表**三种。

3.3.1 按元素提取成键列表

在 3.2.1 中（图 3.1 和图 3.2）我们所给出的商图 Q0-Q4，是将胞中所有磷原子都看作非等原子（无对称性 P1 胞）来提取的，所以 Q1-Q4 中的 4 个成键列表互不等价。可以看到，如果我们忽略所有的节点颜色，仅把它们都当成磷（P）原子来看的话，4 个成键列表就都可以表示成 P: P P P，也就是一个磷原子周围有 3 个磷原子。如图 3.5 所示，我们再以具有 2 种元素（P 和 O）的 tricycle 型^[156]氧化磷烯为例子来说明按元素提取成键列表是怎么一回事。如果我们只从元素的角度来考虑，所提取的 2 个成键列表就为 P: P P P O 和 O: P；这种只考虑元素的提取思想十分简单而且容易实施；但用这种简单方法从参考样本身上提取的成键列表**约束能力最弱**，它所指向的商图空间（见图 3.6 示意）会非常大，很多时候（对大多数体系）会产生大量过于偏离参考样本的不合理结构。



图 3.5 Tricycle 型氧化磷烯及其三种形式提取的成键列表示例；

（红色和白色小球为 O1 和 O2；紫色和绿色小球代表 P1 和 P2）。

3.3.2 按非等价原子提取成键列表

为了解决按元素提取成键列表造成商图空间过大的弊端，我们可以考虑晶体结构本身具有的对称性，站在非等价原子的角度来提取它们的成键列表；如图 3.5 所示，tricycle 型^[156]氧化磷烯具有 4 个非等价原子 P1, P2, O1 和 O2；此时我们需要 4 个成键列表，它们分别是 P1: P1 P1 P2 O1；O1: P1；P2: P2 P2 P2 O2 和 O2: P2。可以看出，这种按非等价原子学习到的成键列表**约束能力非常强**，它更能反映参考样本的成键特征。但这样的成键列表也存在弊端，它所指向的商图空间往往可能过小（见图 3.6 示意），无法囊括出晶体结构异构体的多样性。

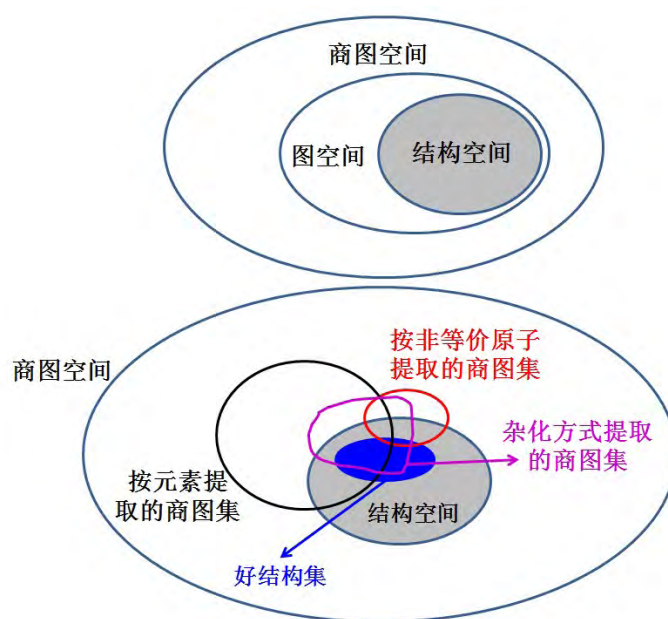


图 3.6 上图为商图空间、图空间和结构空间大小关系示意；

下图为三种成键列表提取规则所蕴含的商图集合大小示意。

3.3.3 杂化方式提取成键列表

在实际的晶体结构搜索中，我们往往需要结合按元素提取和按非等价原子提取的**杂化方式**来学习和提取参考样本的成键列表，以此来兼顾和均衡相似性和差异性。如图 3.5 所示氧化磷烯，我们可以只对氧原子进行对称性区分（O1 和 O2），而完全忽略磷原子之间的对称性差异；这样一来，我们就可以学习到一套折中的成键列表 P: P P P O1； P: P P P O2, O1: P 和 O2: P；这种折中的成键列表约束能力没有那么强，在基于商图和群论的晶体结构搜索中是非常有用的，可以实现许多非常有趣的高级搜索功能。

3.4 RG2 程序中的算法

在了解晶体结构预测的重要性和困难，学习了多种传统晶体结构预测方法的优缺点之后，我们结合群论、图论和随机策略提出了全新的晶体结构预测方法，并开发了具有自主产权的晶体结构搜索软件 RG2。RG2 算法可用于快速产生几何上满足指定特征的（合理的）晶体结构构型，以便为后续的结构及物性研究提供素材；RG2 中的搜索思路充分尊重了元素周期表中原子形成单质或化合物时存在各自规律的事实，解决了随机采样效率低、传统演化消耗大和商图穷举数量多等困难，为解决在实空间中处理原子坐标时原子数增加导致自由度爆炸的问题提供了新的思路。在 RG2 的算法中，我们尝试先在商图空间构建成键网络商图、然后投影到三维空间的方法产生晶体结构。投影的方法是：根据商图确定的成键关系，从随机的起始原子坐标开始，以键长、键角对参考值的偏差作为误差函数，对结构进行优化，从而尝试得到几何上合理的晶体结构。同时，为了避免穷举所有可能商图的困难，采用了随机策略构建随机的初始商图，以便在有限的时间内得到可用的结果。为了提高产生的随机商图能正确嵌入三维空间的几率，这里并没有使用直接随机（即随机染色节点并添加节点间连接），而是采用随机坐标加近邻关联的方法，也即先针对每个节点在实空间产生一个随机坐标，然后根据距离从近到远，依次建立节点间的连接，直到所有节点满足配位数要求。另外，为了进一步降低自由度，在整个过程中均考虑结构的对称性，这主要借助晶体学对称群理论。

3.4.1 算法的基本流程

如图 3.7 所示，RG2 算法的基本流程是：生成初始随机结构、建立结构商图、进行几何优化、结构筛选及去重复，以及输出给后续的 DFT 等高精度代码进行结构优化，稳定性评估和基本的物性预测和计算。

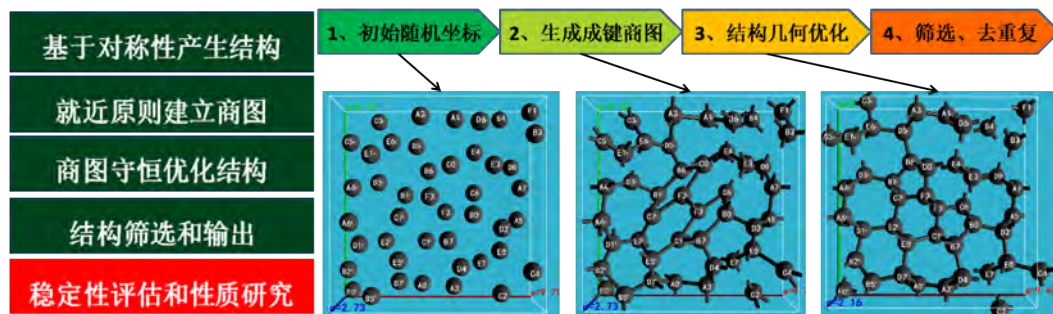


图 3.7 RG2 算法流程框架

3.4.2 晶格和对称性

A. 晶格的表示和晶系处理

晶格一般表示为 6 个晶格常数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ，分别是晶格的三个基矢的长度和相对的两个基矢的夹角。不过在实际计算中，直接用基矢的向量表示会更加方便处理。所以 RG2 中是通过将三个基矢作为列矢量记录为一个 3×3 矩阵 M 表示的，于是对于分数坐标（直接坐标） p 和对应的笛卡尔直角坐标 P ，有：

$$\bar{P} = \hat{M} \cdot \bar{p}, \bar{p} = \hat{M}^{-1} \cdot \bar{P}. \quad (3-1)$$

其中，晶格基矢矩阵 M 为：

$$\hat{M} = (\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}) = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix}. \quad (3-2)$$

晶格常数与晶格基矢矩阵的关系为：

$$a = |\bar{a}|, b = |\bar{b}|, c = |\bar{c}|; \alpha = \arctan\left(\frac{\bar{b} \cdot \bar{c}}{|\bar{b}||\bar{c}|}\right), \beta = \arctan\left(\frac{\bar{a} \cdot \bar{c}}{|\bar{a}||\bar{c}|}\right), \gamma = \arctan\left(\frac{\bar{a} \cdot \bar{b}}{|\bar{a}||\bar{b}|}\right). \quad (3-3)$$

此外，不同晶系会对晶格常数有不同限制，比如立方晶系要求 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。在优化过程中或手动修改晶格时，为了保持晶系约束，RG2 将晶格基矢矩阵转换为晶格常数后加上限制（比如将 b 和 c 的值重新设置为 a ）后再转换回来。这个过程中有个朝向自由度的问题，RG2 会在更新基矢矩阵后依据原晶格基矢重新对齐其朝向以保持显示结果一致。

B. 对称性的表示

因为大多数实际晶体结构都拥有某种对称性，并且对称性可以减少可自由移动的原子坐标数从而大幅减少运算量，所以在搜索过程中引入对称性是非常有必要的。借助 Seitz 符号的思想，RG2 中将所有的对称操作以一个 3×3 的旋转矩阵 m 和一个 3 维偏移坐标 b 表示，将其作用到非等价原子的分数坐标上即得到对应的等价坐标。如图 3.8 所示，对于第 i 个非等价坐标（自由坐标） p_i ，我们将第 j 个对称操作 (m_j, b_j) 作用到其上，则得到 p_i 的第 j 个等价坐标为：

$$\bar{p}_{i,j} = \hat{m}_j \cdot \bar{p}_i + \bar{b}_j \quad (3-4)$$

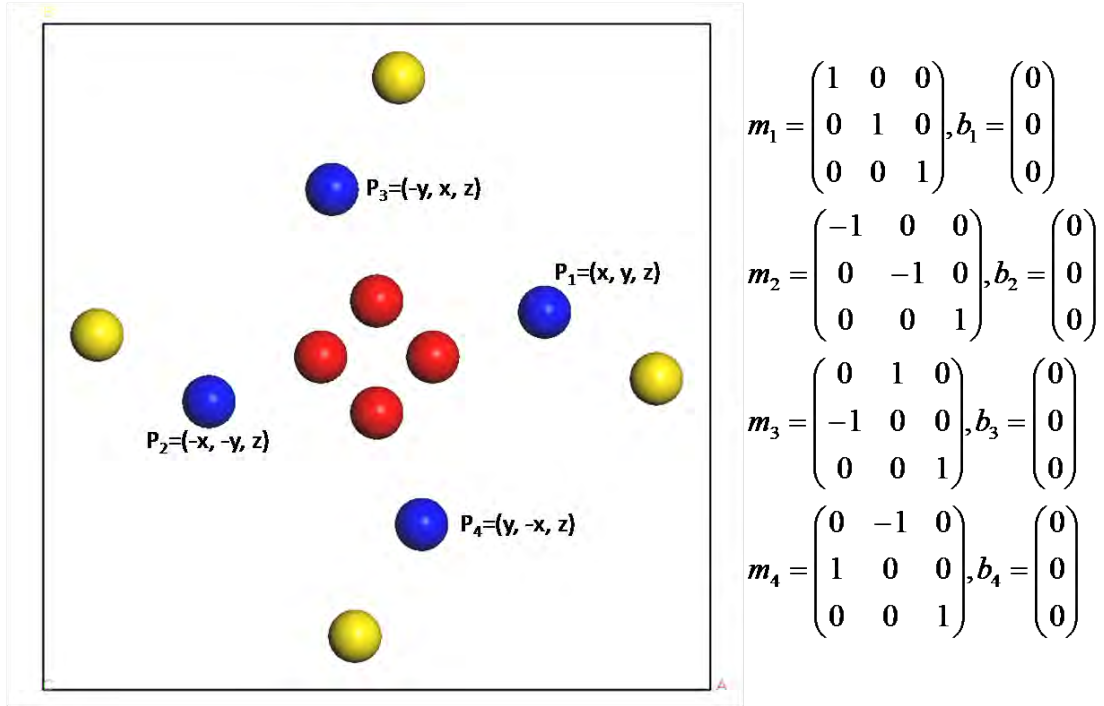


图 3.8 对称操作演示：四重旋转轴和对应的对称操作。

根据群论知识，在对称操作组合规则上，每一组对称操作 $\{(m_j, b_j)\}$ 都构成一个群，即对称群。其中 230 个空间群和 80 个层群的具体对称操作矩阵等相关数据可从国际晶体学表中得到；我们将这些数据内置于 RG2 程序内直接调用，用户当然也可以指定在程序启动时从外部读入给定的对称操作数据。而所有的相对坐标 p_{ij} 加上晶格矢量矩阵 M 就帮助我们确定出一个具体的晶体结构。

C. Wyckoff 特殊位置的处理：“融合”操作

对于那些位于对称要素（比如旋转轴、镜面等）附近的位置，也即 Wyckoff 特殊位置附近的坐标，必须做额外的处理。原因有三个：首先，因为对称性，每个这种坐标会同时对应多个等价坐标，它们对应的对称操作同构于某个点群操作；这些等价坐标围绕在对称要素附近，且离对称要素越近，则相互之间也越近，如图 3.9 左图所示；而实际结构中原子之间的距离是有限的，导致这些坐标对应的原子在后续优化中会排斥开，也就是最终不会有原子位于 Wyckoff 特殊位置上，除非一开始的随机坐标就刚好落在上面；而因为随机性或实际计算中的数值误差，随机坐标很难刚好落在特殊位置上，但实际晶体结构中原子位于 Wyckoff 特殊位置是很普遍的情况。第二，由于后续算法依赖就近关联原子得到随机商图，如果随机的坐标在 Wyckoff 特殊位置附近且距离较近时，会导致对应的多个等价坐标相互间成键而形成密集的

小团簇，这样得到商图往往是不合理的。第三，在优化过程中有时候需要选择保持

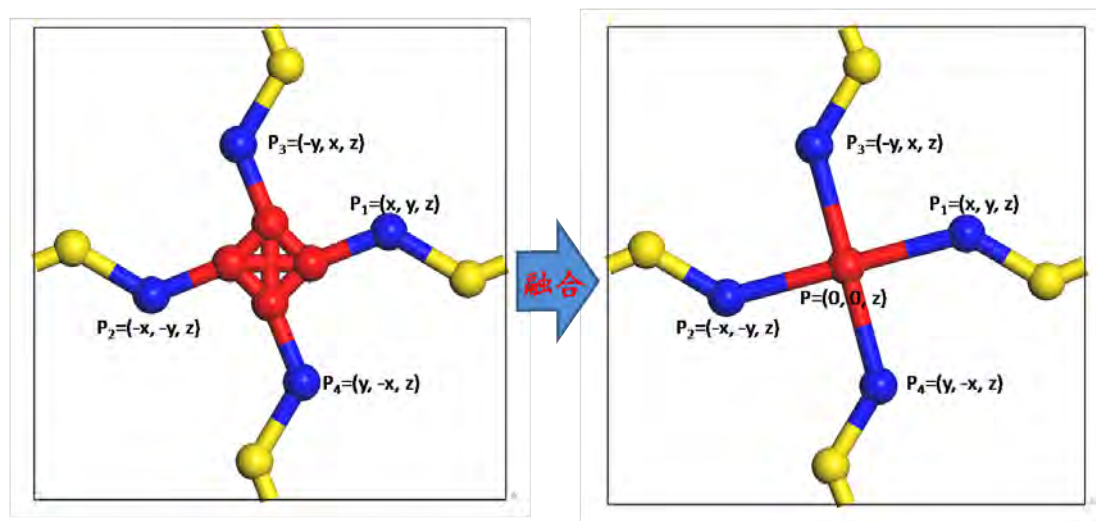


图 3.9 “融合”操作：将靠近四重旋转轴的原子融合到轴上。

结构对称性不变，则位于 Wyckoff 特殊位置上的坐标在移动时应该受到对称性的约束，比如位于对称轴上的原子只能沿轴移动，而对称要素有多种，对应的具体表示则更多，如何方便、统一地实现这种约束也是个问题。

在 RG2 算法中，我们提出一种可以一次性解决上述问题的方法：坐标“融合”。它基于以下概念：每个 Wyckoff 特殊位置就是它的点对称性的几何中心。也就是说，特殊位置附近的所有等价坐标的平均值，就刚好落在特殊位置上。因此，对于上面提到的问题一和二，我们可以通过将特殊位置附近的坐标求平均而融合到特殊位置上。具体方法是：在生成初始随机坐标的所有等价坐标时，判断他们之间的距离是否小于某个容差，比如 0.1\AA ，如果是，则找到所有包含起始坐标且相互间距离小于容差的等价坐标，然后求得平均值，作为新的坐标。

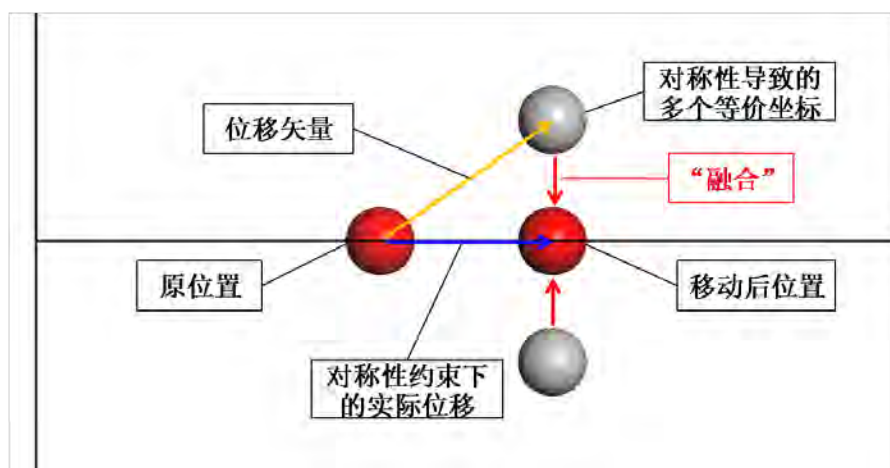


图 3.10 “融合”操作：以旋转轴为例，每次移动后通过重新融合将原子约束在高对称位置上。

【伪代码 1：获取“简并操作”】

输入：所有对称操作 $s[]$ ，个数为 n
 输入：融合半径 r
 输入：某个非等价坐标 p_0
 定义：等价坐标列表 $p[]$ ，长度为 n
 定义：是否简并的标记数组 $mlist[]$ ，长度为 n ，初始值全部为“否”
 定义：简并操作的索引列表 $slist[]$ ，长度最大为 n ，初始为空
 将对称操作 s 作用到 p_0 上得到所有等价坐标 $p[]$
 在 $slist[]$ 中填入一个初始索引 0
 标记 $mlist[0]$ 为“是”
 对于所有已知简并操作索引 $slist[j]$ ：
 对于所有等价坐标 $p[i]$
 如果其简并标记 $mlist[i]$ 为“否”
 如果等价坐标 $p[i]$ 与 $p[slist[j]]$ 的距离小于 r
 将 i 填入简并操作列表 $slist$ 末尾
 标记 $mlist[i]$ 为“是”
 输出：所有简并操作的索引 $slist[]$

【伪代码 2：原子坐标的“融合”操作】

输入：所有对称操作 $s[]$ ，个数为 n
 输入：某个非等价坐标 p_0
 输入： p_0 对应的简并操作的索引 $slist[]$ ，长度为 n
 定义：临时坐标 pt ， p_1
 对于所有简并操作索引 $slist[i]$ ：
 将对称操作 $s[slist[i]]$ 作用到 p_0 上得到等价坐标 pt
 $p_1 = p_1 + pt$
 $p_1 = p_1 / n$
 输出：融合后的坐标 p_1

对于问题三，我们可以在每次移动某个非等价坐标后都重新融合，这样可以保证其满足对称性约束（如图 3.10 示意）；并且，为了避免每次根据距离进行搜索，可以在生成随机坐标、首次融合的同时，记录下被融合的等价坐标对应的对称操作的序号，以后只要对称性保持不变，就可以利用记录的这一组对称操作直接找到对应的等价坐标求平均。为了方便描述，我们称每种 Wyckoff 特殊位置对应的点对称操作作为其简并操作。实际上，RG2 代码中并不直接处理等价坐标，而只记录非等价坐标（其初始值通过随机产生）和对应的简并操作列表（用于更新坐标时重新融合）以及其中某一组非简并操作列表（用于在需要时生成所有的原子坐标）。

3.4.3 随机结构的产生

随机数的产生：RG2 中采用 C 语言标准库函数 rand() 的线性同余法产生伪随机数用于各种随机过程。其基本算法是通过一个初始的随机数种子 r_0 ，通过线性同余算法不断迭代得到伪随机数序列：

$$r_{n+1} = (a \cdot r_n + b) \pmod{M} \quad (3-5)$$

其中参数 a, b, M 均为常数，合适的值能提高得到的随机数序列的质量，具体数值由系统安装的 C 语言标准数学库来决定。RG2 程序默认使用运行开始时的系统时间（精确到毫秒）作为随机数种子。

随机晶格：RG2 会根据用户提供的输入文件 para.ini 里设定的范围来随机产生 6 个常数作为晶格常数的 6 个初始值；此外，RG2 还会判断当前所随机到的空间群所属的晶系类型来对晶格进行修改和调整（例如立方晶系要求设定 a 为随机值，而 b, c 与之相等，同时三个晶格夹角都被固定为 90 度；六角晶系则以 a, c 为随机数， b 与 a 相对，晶格夹角为 $\alpha=\beta=90, \gamma=120$ 度），最后转换为基矢矩阵。

随机原子坐标：有了晶格之后，就可以在范围 $[0,1]$ 中随机产生一组三维向量作为初始的非等价坐标。然后通过设定或随机选择一个空间群，根据其对称操作进行“融合”操作，并得到对应的等价坐标。需要注意的是，每次产生随机坐标时，需要丢弃与已有的其他坐标距离过近的坐标，这是为了避免偶尔有多个原子聚集在一起的情况而导致后续成键商图出错。

网格法随机原子坐标：有些情况下需要限制随机原子在特定形状的范围，比如在一个球体中。为了通用性和运行效率，RG2 中通过划分网格的方法进行复杂形状区域内的随机撒点：事先以一定步长将整个晶格划分为许多小网格，然后按预先内置的基本形状判断每个小网格的中心是否在范围内，可以有任意多个基本形状，然后记录所有在范围内的小网格的索引；随后在每次随机撒点时，先从所有范围内的小网格中随机抽选一个，然后在该网格内再产生 0-1 的随机三维坐标。也就是通过离散化近似表示复杂形状区域。

目前支持的基本形状包括：坐标范围、球体、柱体、层，以及所有它们的逆（比如球体外）。通过这些基本形状便可以近似模拟一些较复杂的形状。不过该方法目前存在的问题是：因为坐标以分数坐标表示，如果晶格不是立方格子，形状会被扭曲，所以，在使用 RG2 进行网格法随机撒点搜索时需要注意这个问题。

3.4.4 成键网络商图的建立

A. 图的镶嵌问题

晶体结构中原子之间通过共价键结合在一起，可以看作是由每个原子为节点、原子之间的共价键为连接的周期性的网络，对应于图论中的商图。但晶体学中的图有一个特殊要求：对应的图必须能够镶嵌到三维空间（对于平面结构则是二维空间等），即要求成键之间不能相互交叉。图的镶嵌问题在图论中有专门讨论。但图论中一般的图并不满足这个条件，如果通过穷举或简单随机来构造商图，会出现大量因原子成键纠缠在一起而导致无法构成合理结构的情况，如图 3.11 (a)和(b)所示。为了解决这个问题，RG2 中通过先赋予每个节点随机分布的坐标，再按照近邻优先——即根据距离从近到远依次建立节点两两间的连接的方法构造初始的随机网络，这样能够保证网络在整体上满足空间分布，仅需要局部可镶嵌即可，从而大大提高了随机到合理商图的概率。

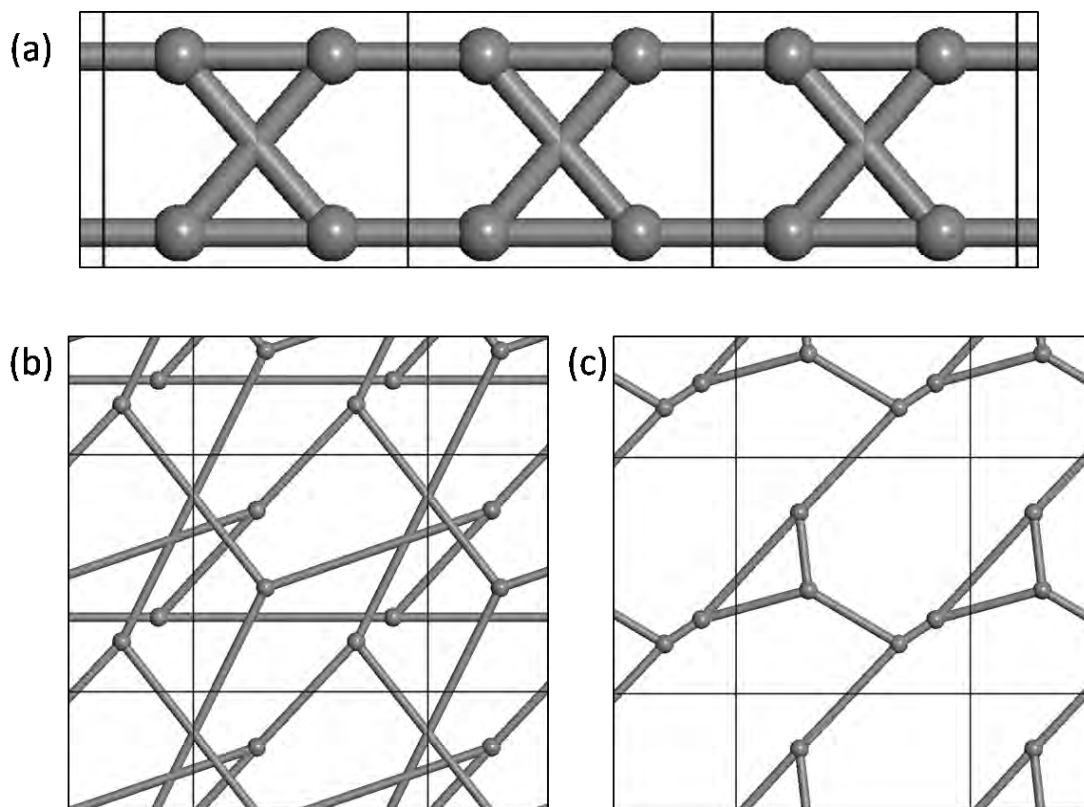


图 3.11 图的镶嵌问题：(a)，镶嵌失败的例子，无法在连接无交叉的情况下平铺到二维平面；
(b) (c)，同样的节点分别按随机关联和近邻优先关联得到的图。

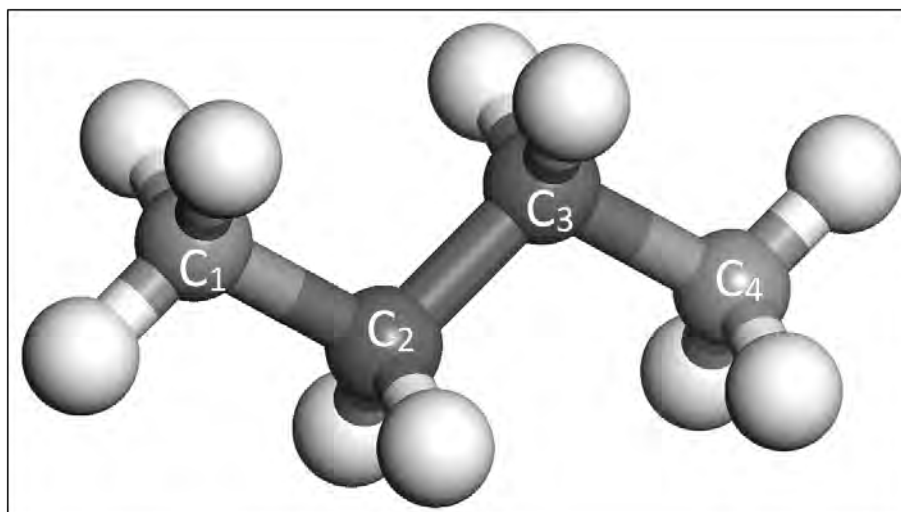


图 3.12 成键列表：单链的烷烃 C_nH_{2n+2} 中的碳元素有两种成键类型，以正丁烷为例，其中碳原子 C1、C4 为 CHHH，C2、C3 为 CCHH。

B.成键配位数的处理：“成键列表”

开始建立成键前需要先设定好所有可用元素对应的配位数以及哪些元素间可以成键。因为同一种元素间可以有多种不同的成键类型，比如碳的成键可以是 sp^2 的 3 配位，也可以是 sp^3 的 4 配位；另外，在搜索具体结构时可能需要限制不同元素之间是否能成键，比如搜索 C_3N_4 时希望只有 CN 键而没有 CC 或 NN 键，又比如搜索碳氢化合物时需要避免 HH 键。为了解决这个问题，RG2 中通过输入参数“成键列表”（ADDBONDLIST）来构造一种网状的查询表，如图 3.13 所示，以便在搜索时快速查询当前原子是否已经满配位或者是否可继续与另外某个原子成键。查询表针对每种原子（元素）单独设置，其中包含所有可能的成键类型或者中间状态，每种成键类型表示为与之成键的其他原子的元素序号的组合。比如，如果要搜索单链的烷烃 C_nH_{2n+2} ，则 C 原子允许两种成键类型 CHHH 和 CCHH，分别对应单链端点处的 C 原子（C1 和 C4）和中间的 C 原子（C2 和 C3），如图 3.12 所示；则可能的中间状态是所有的允许成键类型的子集，比如 C1 的成键列表 CHHH 所对应的可能中间状态为 CHH，HHH，CH，HH，C，和 H。每种允许存在的成键类型及可能的中间状态都会有一份记录，标记其是否是满配位、是否是中间状态等信息，同时还需要推导出不同成键状态之间的变化关系——通过添加或减少某个元素的原子，比如 CCH 减去一个 C 变成 CH，减去一个 H 变成 CC；而且 CCH 可以通过添加一个 H 原子变成 CCHH，但 CCH 无法继续添加 C 原子，因为 CCCH 并不是允许的成键类型。

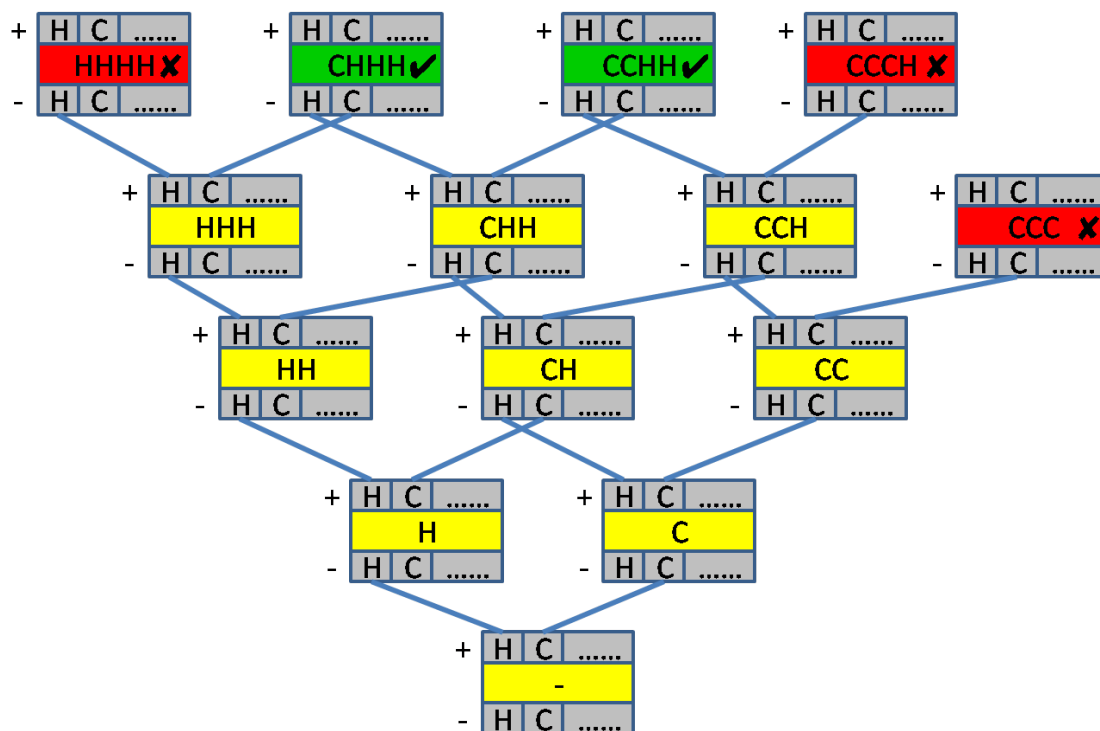


图 3.13 成键查询表：两种成键类型 CHHH 和 CCHH 对应的查询表，其中✓表示饱和成键，✕表示禁止成键，其他表示不饱和成键。

成键查询表的具体构造方法是：对于每种成键类型对应的组合，为其分配唯一的编号，称为“成键类型编号”，并标记该成键类型为满配位；然后遍历其所有中间状态，如果中间状态对应的编号不存在则为其分配编号，然后标记为可继续成键；然后推导所有已知成键类型之间的变换关系，方法是针对每个成键类型创建两个长度等于所有可用元素数的数组，称为“增/减表”，分别记录其增加或减少于某种元素原子的一个键后得到的新组合的成键类型编号，如果对应组合不存在则用特殊值进行标记。最终所有组合都可以通过“减表”回到根节点——即未成键状态。成键查询表在程序启动时构造，也可以在交互模式或命令模式在运行中随时添加条目或清空，会影响之后的成键过程。

查询某个已成键原子是否可以继续成键的流程是：首先，获得已有成键的成键类型编号。方法是：从未成键的根节点开始，根据已成键元素依次从“增表”查找添加对应元素的键后新的成键类型编号，直到添加完所有的成键，这个过程与添加的顺序无关。得到成键类型编号后，就可以直接查询其满配位标记，也可以根据其“增表”查询是否能继续与某个元素原子成键：如果表中新成键类型编号被标记为不存在则表示不能。

C. 建立成键网络商图：全局最近关联、局域最近关联

根据距离远近建立随机坐标的原子之间的成键的方法可分为两种，一种是全局最近关联，另一种是局部最近关联。

全局最近关联：在所有的两两原子对之中，找到最近的原子对，如果根据成键列表查询结果是能够成键则建立成键，否则跳过（两个原子中至少有一个配位已满，或者对应的成键类型不允许存在）；然后继续第二近的，以此类推。

局部最近关联：以任意顺序从任意原子开始，查找所有与其距离小于给定截断范围的其他原子（包括位于相邻周期的自身），然后对找到的原子按距离排序，从小到大依次成键；依次类推，直到该原子满配位或者遍历完截断范围内的所有其他原子。同样，每次也需要查询是否能继续成键，以跳过对方原子已经满配位等情况。

两种关联策略都有概率得到正确的结果。但根据测试，全局最近关联虽然单步运算量更大，但成功率更高，导致总体效率也更高。经分析我们认为原因是全局最近关联可以避免当两个原子 a 和 b 在相互的近邻列表中排序不对称的问题：假定配位数为 n ，如果 b 的最近 n 个近邻中有 a ，但 a 的最近 n 个近邻中没有 b ，那么按照局部最近关联且 a 顺序在前时， b 会因为 a 的配位已满而与 a 成键失败，从而不得不与更远的其他原子成键，而更远的原子更可能导致图镶嵌失败。所以在 RG2 中我们最终采用了全局最近关联。

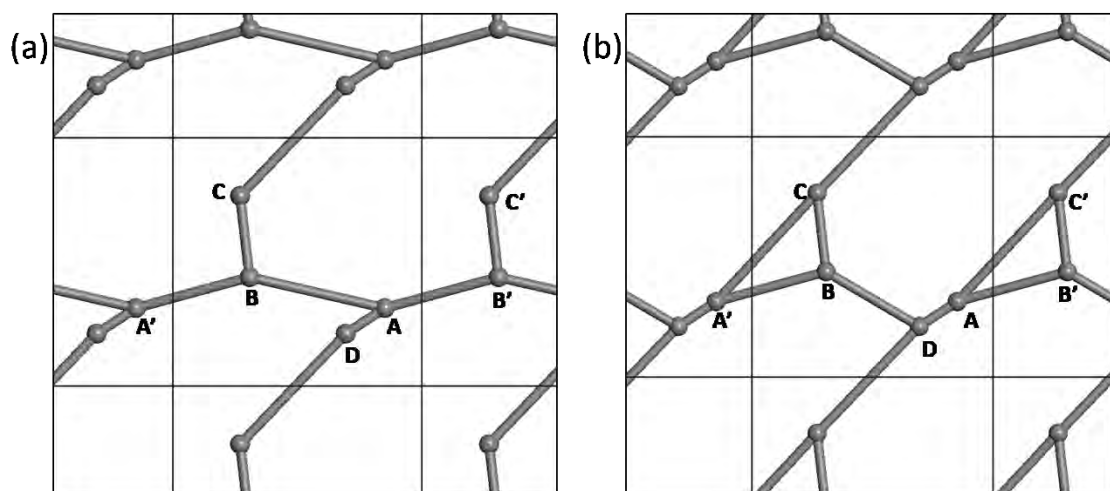


图 3.14 局域最近关联(a)与全局最近关联(b)。其中 A 原子的前 3 最近邻 D, B', B 中有 B，但 B 原子的前 3 最近邻 C, A', D 中没有 A，所以如果 A 先成键，则因为配位数限制 B 无法与更近的 D 成键，使得 D 无法满配位或只能与更远的原子成键从而可能导致错误。

【伪代码 3：全局最近关联】

数据定义：原子对数据 $\{i1, i2, ia, ib, ic, d\}$ ，其中：

$i1, i2$ 分别为两个原子的序号

ia, ib, ic 为 $i2$ 在三个晶格基矢方向上相对于 $i1$ 的周期数

d 为两原子间的距离

注释：比如 (ia, ib, ic) 取 $(-1, 0, 0)$ 表示 $i2$ 是相对于 $i1$ 在 a 负方向的相邻周期

输入：晶格基矢矩阵 m

输入：晶格中所有原子的坐标列表 $p[]$ ，长度为 n

输入：截断半径 $rcut$

定义原子对数据列表 $ap[]$

对于每个原子 i ：

对于每个原子 j ：

对于周围所有 27 个周期 (ki, kj, kk) ：

计算原子 j 在周期 (ki, kj, kk) 中的坐标 $p_j' = p[j] + m * (ki, kj, kk)$

计算 p_j' 与 $p[i]$ 的距离 r

如果 r 小于 $rcut$ ：

记录原子对数据 $\{i, j, ki, kj, kk, r\}$ 到列表 $ap[]$

对列表 $ap[]$ 中的元素以距离 d 从小到大进行排序

对于每对原子对 $ap[i]$ ：

如果两原子间可以成键（需正、反方向查询两次，方法见“成键列表”部分）

建立两个原子 $i1$ 和 $i2$ 之间的键

输出：成键关系，其确定了结构商图

3.4.5 几何优化方法

基于随机结构能建立出满足要求的商图，但由于坐标的随机性，这个初始结构与所得商图所对应的实际结构往往差别很大，或者说初始结构在键长键角上是非常不合理的，需要进一步整理和优化；根据商图确定的成键关系，我们可对原子坐标和晶格进行弛豫优化，使得键长和键角尽可能趋近设定的成键特征（即键长、键角等，具体数值从已知晶体结构中统计得出）。我们将这一优化过程称作商图守恒的几何势优化，它不依赖第一性原理，因而速度可以很快。RG2 中使用两种优化方法有：简化的 Verlet 方法，梯度下降法。

A. 简化的 Verlet 方法

Verlet 方法经常被用于经典粒子运动的数值模拟，具体是通过对粒子的运动方程 $r(t+dt)$ 做泰勒展开：

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{r'''}{3!}\Delta t^3 + o(\Delta t^4). \quad (3-6)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{r'''}{3!}\Delta t^3 + o(\Delta t^4). \quad (3-7)$$

两式相加并整理得到:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m} \Delta t^2 + o(\Delta t^4), \quad (3-8)$$

该式可通过前两个时刻的位置和当前受力获得当前时刻的位置, 且有 3 阶精度。

在 RG2 中我们也借鉴了这个方法, 即: 将每个节点看作粒子、将节点之间的连接看作原长为设定的标准键长的弹簧, 通过进行动力学模拟获得粒子的平衡状态。但因为我们并不关心运动过程, 而只是为了得到最终的平衡位置, 所以为了简化运算, 我们在 RG2 中只取到 2 次项, 且假定速度一直为 0 (可看作阻力无穷大):

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \frac{f(t)}{2m} \Delta t^2 \quad (3-9)$$

同时, 我们假定连接节点的弹簧遵循简单的线性回复力, 那么有:

$$f(t) = -k[r(t) - r_0] \cdot \frac{r(t)}{|r(t)|} = -k \left[1 - \frac{L_0}{|r(t)|} \right] \cdot r(t) \quad (3-10)$$

其中 L_0 为弹簧原长, 即参考标准键长; $r(t)$ 为到连接对面的节点的矢径, $|r(t)|$ 为 $r(t)$ 的长度。那么有:

$$r(t + \Delta t) = r(t) - \frac{k\Delta t^2}{2m} \left(1 - \frac{L_0}{|r(t)|} \right) r(t) = r(t) - c \left(1 - \frac{L_0}{|r(t)|} \right) r(t) \quad (3-11)$$

其中参量 c 的取值范围为 $[0, 1]$, $c=0$ 表示完全不考虑作用力, 而 $c=1$ 表示直接将节点拉到平衡位置。上式是针对只有一个键的情况, 对于多个键, 可以计算每个键导致的移动量, 然后叠加:

$$\Delta r = \sum_i \Delta r_i = -c \sum_i \left(1 - \frac{L_{0,i}}{|r_i(t)|} \right) r_i(t) = -c \sum_i \left(1 - \frac{L_{0,i}}{|p_i - p|} \right) (p_i - p) \quad (3-12)$$

此即为某一节点在下一步应该移动的矢量, 其中 p 为当前节点坐标, p_i 为当前节点的第 i 个成键的对面的节点坐标, 常数 $L_{0,i}$ 为该成键对应的参考键长。

每一步优化都根据当前状态依次计算所有节点的移动量并更新其坐标, 如果每个节点的移动距离均小于给定精度, 则认为达到收敛。此外, 更新节点坐标有两种方式: 依次更新每个节点坐标、下一个节点会用到前面节点更新过的新坐标; 或者计算出每个节点应该进行的位移但临时保存下来, 等到最后一次性更新。后一种方法能够在一定程度上避免因同一节点的不同键之间的竞争导致的震荡现象, 但总体上两种方法的效果差别不大。目前 RG2 中采用的是后一种方法。

B. 梯度下降法

前一种优化方法速度很快，但优化时的参数 c 不容易确定，因为不同体系的结构最优的值并不相同，比如三配位等约束较弱的低配位成键需要较大的 c 以提高收敛速度，但对于四配位等约束较强的成键类型，过大的 c 容易导致震荡，所以又需要较小的值，这导致参数设定困难。并且前一种方法不能优化晶格。所以我们又采用了另一种方法，梯度下降法。

梯度下降法的基本思路是，定义一个误差函数，描述当前结构与标准的理想结构的差别，然后通过计算误差对每个节点坐标以及晶格的偏导，即梯度向量，然后按这个向量以一定步长更新坐标和晶格。误差函数具体形式可以简单地取为：当前结构的每个键长、键角对参考值之差的平方和。

$$E(p_1, p_2, \dots) = \frac{1}{n} \sum_i^n (|L_i| - L_0)^2 + \frac{1}{m} \sum_i^m (|A_i| - A_0)^2 \quad (3-13)$$

其中 p_1, p_2, \dots 为所有原子坐标， n 为所有键的数目， L_i 为每个键的长度， L_0 为对应的参考键长； m 为所有键角的数目， A_i 为每个键角的大小， A_0 为对应的参考键角。

梯度向量根据试探法求解：对某个节点的某个坐标值加上一个小的偏移 ε ，然后计算误差的变化，作为对应坐标的梯度。求得所有原子坐标的梯度后，取负值，并乘以设定的步长 c ，加到原子坐标上，即完成一步优化：

$$p_{i,j}' = p_{i,j} - c \frac{\partial E}{\partial p_{i,j}}; i = 1, 2, \dots; j = x, y, z; \quad (3-14)$$

$$\frac{\partial E}{\partial p_{i,j}} = E(\dots, p_{i,j} + \varepsilon, \dots) - E(\dots, p_{i,j}, \dots).$$

晶格的处理方法类似，只不过是保持原子坐标不变，而以晶格基矢 \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} 的 9 个坐标为自变量，在晶系约束方程下对晶格基矢进行优化。晶格优化和原子坐标优化可以每步同时进行，但由于晶格的梯度往往较小，且依赖于原子坐标，所以为了避免晶格优化浪费过多时间，且防止因起始原子坐标误差太大使得依赖于其的晶格梯度偏差过大导致晶格发散，实际算法中采取交替优化的方法：先优化原子坐标直到收敛，然后再优化晶格直到收敛，重复轮流进行，直到两者同时收敛为止（即相邻的原子坐标优化和晶格优化对应的变动均小于设定的误差容限）。这个过程中晶格优化的步数一般远小于坐标优化，因而相比每步同时优化，可以大幅提高速度。

3.4.6 结构筛选

由于初始商图是随机产生的，自然其中大部分是错误的，因此经优化后的结构并不一定是好的结构，具体表现为键长、键角过大或过小，或者优化后成键的近邻原子反而比未成键的非近邻原子更远等明显不合理的情况。所以 RG2 通过在优化后重新检查成键特征来剔除其中的错误结构，其主要依据是优化后的实际键长、键角，通过对比其与设定的参考值的差别来进行筛选，一般差别较大的就是商图错误或者能量很高的不稳定结构。同时也可以根据需要对成键环数、维度等结构特征进行筛选，以满足特定的要求。

A. 键长键角的筛选

键长、键角的筛选必须在结构优化之后，其方法较为简单，即直接对比其与标准值的差别是否仍在设定的容差范围内。因为会有很多成键，可以比较均方差或最大误差，程序中两种方法都保留，可以同时设置，一般最大误差比均方差的容差大。此外，对于键长采用的是与参考值的相对误差而不是绝对误差，因为结构中可能存在设定的参考键长差别很大的多种元素，比如碳硅化合物中，C 共价键长为 1.5 \AA 左右，而 Si 为 2.2 \AA 左右。有些时候我们也需要通过设置较小的平均误差和较大最大误差来保证能搜索到一些比较特别的结构，如碳结构中的 T-carbon 和 hcp-C3 等。

B. 成键环数的计算

成键环是由成键首尾相连组成的、中间没有切割线的环，即除了直接相邻的之外，环所经过的任意两个原子间没有成键。某个环所经过的原子数（或键的个数）称为环的大小。而结构中所有可能的环的大小的集合，我们这里称为结构的成键环数，RG2 中表示为一个数字序列，例如图 3.15 中结构的石墨烯和两个二维 3 配位石墨烯异构体，它们的成键环数分别为 $\{6\}$ ， $\{5, 6, 7, 9\}$ 和 $\{5, 12\}$ 。这种环信息是结构商图的一种拓扑特征，可以按环数对结构进行分类。

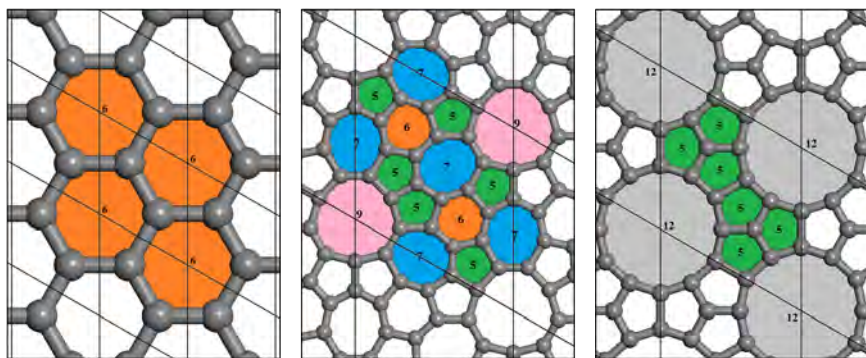


图 3.15 不同石墨烯异构体中的成键环数，RG2 中分别标记为：r6, r5679, r5x。

成键环数只跟成键商图有关，所以为了提高速度，实际搜索流程中筛选成键商图是在计算成键之后、结构优化之前的。RG2 中是通过 BFS——“广度优先搜索”获取最短路径的方法进行处理。具体来说，计算经过某个原子 A 的成键环的方法是：穷举与原子 A 成键的近邻原子对 BC，然后从 B 开始进行 BFS 搜索，记录沿途经过的原子，直到找到 C，中间需要禁止通过原子 A 本身。

此外，RG2 中只记录小于 10 的环，即 BFS 搜索深度最大为 8，等于或大于 10 的环则以符号 x 标记。这一方面是为了方便表示，另一方面是因为随着搜索深度的增加，算法需要的计算资源增长很快，而实际结构中大环比较少出现。

C. 结构维度的判断

维度也是结构的基本属性之一。不过晶体学中的维度与几何中的定义不同，因为晶体结构都是在三维空间的，所以任何晶体都是三维的。我们所说的维度指“晶体周期性的维度”，即判断结构在多少个非平行方向上有周期性；这种维度只有 4 种：三维，比如金刚石；二维，比如石墨烯或者磷烯；一维，比如各种纳米线；零维，即分子或团簇。注意其中的磷烯，虽然有一定的厚度，但因为只在平面内有周期性，故仍分类为二维结构。维度的判断已有很多现成的方法，这里不再一一赘述。

RG2 中为了提高速度，采用了一种只需要成键商图进行计算的新方法，其间不需要结构的原子坐标或晶格信息。具体原理是根据定义——判断结构在多少个方向上有周期。判断是否在某个方向上有周期的方法是：如果有，则对于任意原子，其必然与该方向上的其他周期格子中的自身之间有相通的成键路径。又因为晶格本身的周期性，若两个不同的格子中的相同原子之间有相通路径，则该路径必然能够经过所有中间格子中的对应原子。所以只需要判断所有直接相邻的格子（包含对角的格子），对应于共计 $3+4+6=13$ 种方向，检查其中对应的原子是否能够通过成键网络连通，具体的计算方法也是通过 BFS 搜索进行的，如果能找到 3 个不共面的方向相通，则是三维结构，以此类推。

此外有可能遇到一类特殊结构，是由两组或更多的、相互间不相通的两套网络镶嵌在一起组成的，即穿插结构。为了处理这种情况，RG2 中在搜索连通性的同时会标记所有已找到的相连的原子，如果搜索完所有近邻格子后仍有原子未标记，则说明出现了这种特殊情况，随后会针对剩余原子再次搜索，直到遍及晶胞中所有原子，从而找到所有可能的周期方向，最后合并在一起进行维度判断。

3.4.7 结构去重复方法

RG2 中的基本策略在本质上来看还是属于随机策略；因此，利用 RG2 软件搜索到的结果中必然会存在一些重复的结构；对于原子数本身就较少的小体系来说，这种重复现象是非常频繁的；为了避免对重复结构进行后续的结构优化、稳定性评估和性质研究，我们有必要对搜索到的结构进行重复性判断和处理；目前，对晶体结构进行重复性判断的功能已经在 RG2 中得到初步实现，去重成功率达到 90% 以上。下面，我们就对 RG2 中的结构去重复方法进行介绍。

RG2 程序首先是通过直接对比原子坐标进行粗筛，这样简单的操作可以去除一部分重复的结构。由于原子坐标能够平移，且晶格还可能是不同的超胞，所以必须先以某种方式将结构转换为统一的格式才能进行原子坐标对比；解决这一困难的方法是通过重新查找对称性，将结构转化为标准的惯胞——注意因为是随机搜索，所以 RG2 得到的结构有可能是超胞，且结构优化后对称性可能发生改变。寻找结构对称性的过程较为复杂，在 RG2 中是通过调用已有的比较完善的 spglib^[157]完成的。得到对称性信息后可以先根据空间群号、原子数、元素比例等进行初步去除不一致的结构——这些信息不同的则必定是不同的结构。

在完成晶胞摆放的统一后，RG2 开始对比原子坐标，除非遇到 P1 等对称性较低、导致某个晶格方向不受对称性约束，或者个别空间群存在等价的多种不同的起点的情况，否则如果两个结构确实相同，则其对应的原子坐标必然相差不多。具体比如如果要对两个结构 A 和 B 是否相同，则依次判断 A 中的所有原子是否能在 B 中找到对应的原子。但算法中 RG2 中并不直接对比所有坐标，因为实际结构往往有对称性，只需要对比非等价坐标即可，以便减少运算量。唯一需要注意的是两个结构的数据中对应的非等价原子可能取的是不同的等价位置，解决方法是对每组等价原子按坐标进行排序：先按 x 坐标，取最小的，如果 x 相同（或接近设定的容差），则对比 y，否则继续对比 z，这样可以保证取得的是统一的等价坐标。注意，只要结构是合理的，就不会出现 xyz 三个坐标都接近的情况。

经过坐标对比只能去除部分重复结构，所以我们在 RG2 中还使用了第二种去重复方法，其基本思路是判断是否能找到某个刚性变换使两组坐标重合。其中借鉴了利用迭代最近点算法（ICP, Iterative Closest Point）对原子坐标进行点云匹配（Point Matching）的思想。具体来说，假定两个结构相同，则可以先在其中各选定一个原子作为起点，假设它们是对应的原子；然后，在起点附近的原子中，尝试所有 3 个原

子为一组的不同排列，假设是对应的；有了 4 组对应坐标后，就可以计算两个结构的晶格空间之间的线性变换（表示为一个旋转矩阵和一个平移矢量），然后通过该变换将两个结构摆到重叠的位置，就可以检查剩余原子是否能一一对应，如果不是，则尝试别的近邻原子的组合，或者尝试别的起点，直到遍历所有可能。

但在实际测试中发现，因为 RG2 的结构优化并不精确，特别是晶格的优化，所以可能导致即便是正确的起点和对应的近邻，在较远的原子上误差可能会累积到导致无法匹配。为了解决这个问题，RG2 中使用的线性变换并非是严格刚性的，而是通过最小二乘法得到的一个近似刚性变换，且整个过程通过一个迭代进行：在每次配对后，如果找到了新的匹配原子但并非全部匹配，则根据已知的配对坐标计算新的线性变换，然后尝试搜索新的匹配，直到全部原子可以匹配（相同结构），或者无法找到更多的匹配原子（不同结构）。

线性变换矩阵和平移矢量的具体计算方法：设已知两组对应坐标 $A=\{a_i\}$ 和 $B=\{b_i\}$ ，每组有 n 个三维坐标，3 阶矩阵 m 和 3 维矢量 v 为将坐标 a_i 转变为对应的 b_i 的平移矢量和旋转矩阵，即：

$$m \cdot \bar{a}_i + \bar{v} = \bar{b}_i \quad (3-15)$$

则有：

$$\begin{aligned} m &= \left(C(A, A)^{-1} \cdot C(A, B) \right)^T \\ \bar{v} &= E(B) - m \cdot E(A) \end{aligned} \quad (3-16)$$

其中指数项的-1 表示矩阵求逆， T 表示求转置； $E(X)$ 表示求集合 X 的平均：

$$E(A) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \bar{a}_i; E(B) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \bar{b}_i \quad (3-17)$$

矩阵 $C(A, B)$ 表示两组坐标 A 和 B 的协方差矩阵：

$$\begin{aligned} C(A, B) &= \begin{pmatrix} c_{xx} & c_{xy} & c_{xz} \\ c_{yx} & c_{yy} & c_{yz} \\ c_{zx} & c_{zy} & c_{zz} \end{pmatrix} = (c_{uv})_{3 \times 3}; u, v = x, y, z; \\ c_{uv} &= Cov(A_u, B_v) = E(A_u B_v) - E(A_u) E(B_v); \end{aligned} \quad (3-18)$$

此算法有枚举和迭代过程，因而速度较慢，但适应性更高，不依赖于对称性或晶格配置（即不同的超胞），并对晶格误差有更大的容忍度。

3.5 晶体结构商图的稳定性和晶体结构的商图稳定性

定义：我们把晶体结构的商图在原子坐标扰动后还能在同一策略下重新关联回到自身或同构商图的能力，称作晶体结构商图的稳定性。我们把晶体结构在原子坐标发生扰动后，在固定商图不变的情况还能优化回到自身的能力，称作晶体结构的商图稳定性。两个定义非常相似，容易混淆，却有着本质上的区别；定义 1 指的是商图的稳定性，定义 2 指的是晶体结构的某一种稳定性；晶体结构商图的稳定性，可反映随机结构是否能被关联成指定商图的概率；它可以帮助我们理解为什么 RG2 中的商图关联策略会取得成功；晶体结构的商图稳定性，反映的是从给定商图优化到晶体结构的概率，可以帮助我们理解为什么 RG2 中的结构优化方案会取得成功；接下来，我们就用模拟实验的办法来向大家展示这两种稳定性和向大家说明 RG2 取得成功原因。

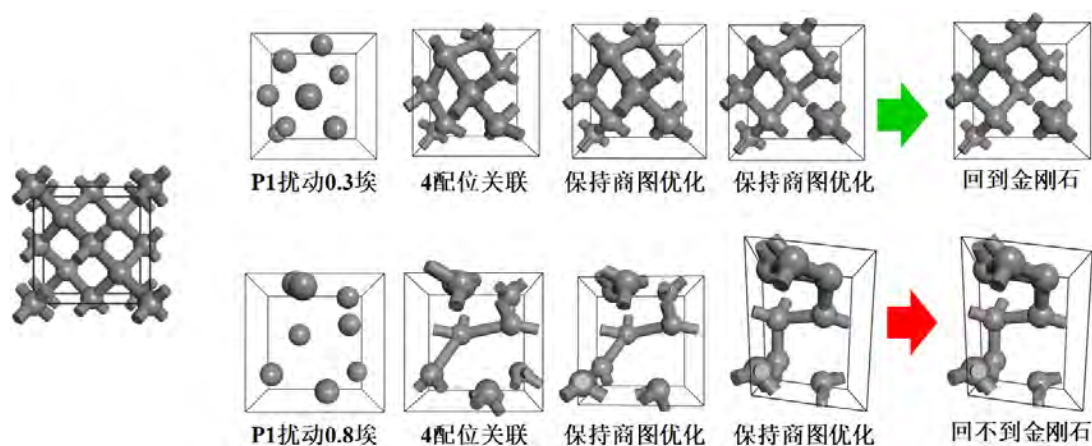


图 3.16 金刚石结构随机扰动，商图再关联和结构优化示例。

我们先来看晶体结构商图的稳定性：如图 3.16 所示，我们以三维 4 配位金刚石为例子来说明什么晶体结构商图具有稳定性；先将金刚石晶胞解除成键关系和去除对称性（P1），然后随机扰动 0.3 Å（或 0.8 Å）再进行 4 配位关联和结构优化看它是否还能回到金刚石；这里给出的 0.3 Å 时能回到金刚石自身和 0.8 Å 时不能回来的案例。事实上，因为扰动的随机性，能否回到金刚石同构商图是概率的，这种回归概率可以被用来衡量晶体结构商图的稳定性；很显然，回归概率与关联策略和关联半径有关，是扰动半径的函数，同时还与选用的初始晶胞有关。想要研究清楚晶体结构商图的稳定性与这些因素的具体关系并不是一件容易的事情，在本论文中并没有完成，我们暂不作讨论。

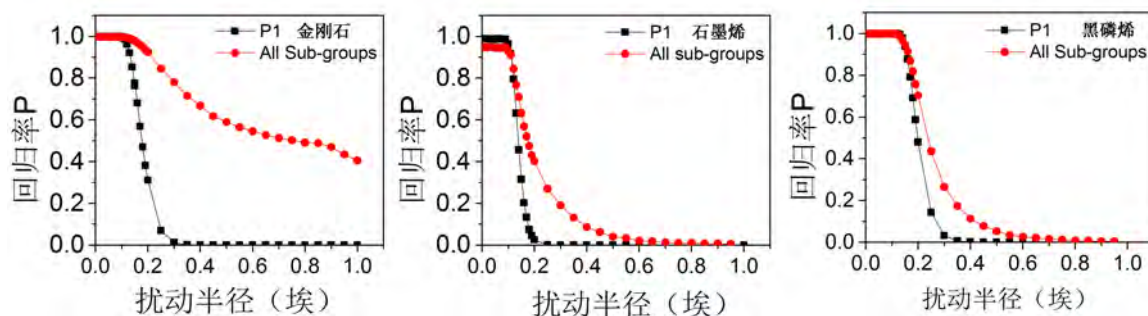


图 3.17 金刚石 4 配位商图，石墨烯结构 3 配位商图和黑磷烯结构 3 配位商图的稳定性测试结果（皆考虑了有，无对称性两种情况）。

图 3.17 中我们针对金刚石（8 原子晶胞）4 配位商图，石墨烯（18 原子的 3×3 超胞）3 配位商图和黑磷烯（16 原子的 2×2 超胞）3 配位商图的稳定性进行模拟评估；从对金刚石超胞模拟的实验结果来看，在无对称性（P1）扰动下，其 4 配位商图能 100% 回归到原商图（结构）的临界半径约为 0.11 \AA ，约为金刚石 C-C 键键长（ 1.54 \AA ）的 7.1%；当扰动半径大于 0.11 \AA 之后，其回归原商图的概率呈现指数形式衰减，到达约 0.3 \AA （达到金刚石结构中 C-C 键键长的 20%）时接近于零。值得注意的是，当我们考虑对称性，将扰动限制在所选择超胞的所有子群（包括 P1）对称性下进行，回归率在大扰动半径的情况下得到明显提升；从图中还可以看到，金刚石的这张 4 配位商图在很大的扰动半径下都有概率能重新关联回到自身或同构商图；这说明金刚石的对称性对其 4 配位商图具有很好的保护作用。遗憾的是，我们目前还没有弄清楚这其中（包括石墨烯和黑磷烯的模拟结果）的机制，只是根据这一规律在 RG2 中引入对称性来提升从商图关联的成功率。

石墨烯 3 配位商图在 P1 扰动下能 100% 回归的临界半径约为 0.09 \AA ，（石墨烯 C-C 键长 1.42 \AA 的 6.3%），过了临界半径回归率呈现指数衰减，到 0.2 \AA （石墨烯 C-C 键长的 13%）时接近于零。考虑对称性之后石墨烯商图的回归率在小扰动半径下有所下降（ 0.09 \AA 之前略小于 P1 情况时的回归率），在大扰动半径却明显提升（ 0.13 \AA - 0.55 \AA 之间明显大于 P1 情况时的回归率）；然而，石墨烯的 3 配位商图不像金刚石的 4 配位商图那样能在对称性的保护下能在很大的扰动范围存活，扰动半径大于 0.6 \AA 之后就很难回归到原来的商图。层状黑磷烯 3 配位商图在 P1 扰动下能 100% 回归的临界半径约为 0.13 \AA （约黑磷烯 P-P 键长 2.2 \AA 的 5.9%）；过了临界半径其回归率也呈指数衰减，直到 0.4 \AA 后下降到 0；像石墨烯的情况一样，在考虑对称性之后黑磷烯商图的回归率也是在小扰动情况下略有降低，在大扰动情况下则明显提升。

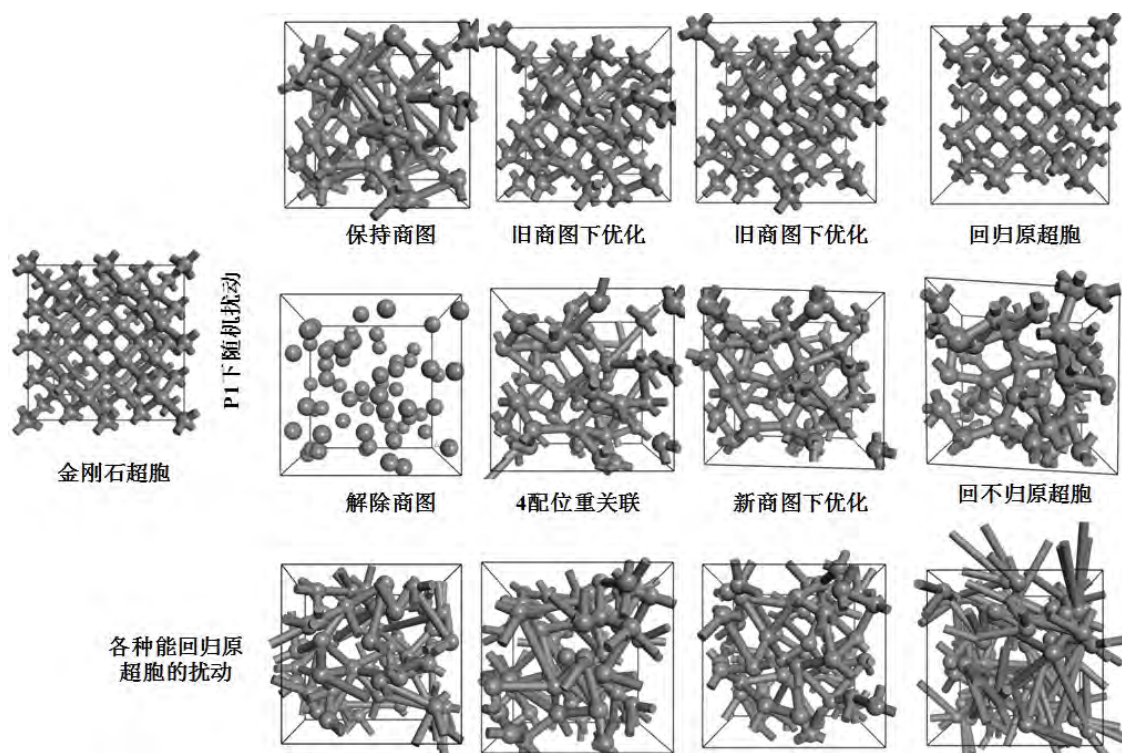


图 3.18 金刚石结构随机扰动，商图再关联和结构优化示例

(4 配位商图锁定的金刚石结构回归概率为 100%)。

我们现在讨论晶体结构的商图稳定性(晶体结构的一种稳定性);如图 3.18 所示,我们以 4 配位金刚石的 $2 \times 2 \times 2$ 超胞为起点,解除其对称性到 P1 做随机扰动,然后在保持原商图不变的情况下对随机结构进行优化;我们的实验结果示例表明,扰动后的随机结构都能借助原 4 配位商图所记录的信息快速回到完美的金刚石结构构型;接下来,我们放弃原商图重新做一次实验(在同一个随机扰动的基础上),对扰动后的随机结构按相同的关联策略(就近关联)重新建立一张 4 配位商图,并根据新商图记录的信息来进行几何结构优化;从示例中可以看到,随机结构确实能被关联成一张 4 配位商图;但遗憾的是,这张新商图并不能把结构指引到满足几何要求的状态上去,更没有回归到金刚石。

在前面谈商图稳定性时已解释过,扰动存在随机性,重新关联策略是有一定概率得到原商图的,在这里我们就不再多举例子。我们需要强调的是,对于这个 4 配位的金刚石结构,无论我们做多少次和多大的扰动,它都能在其 4 配位商图的指引下快速回归到完美的金刚石结构。如图 3.18 中,底部给出一些能成功回归的随机状态,测试表明回归率几乎不受扰动半径影响,总是接近 100%。这些结果表明金刚石结构在其 4 配位商图保护下非常稳定。

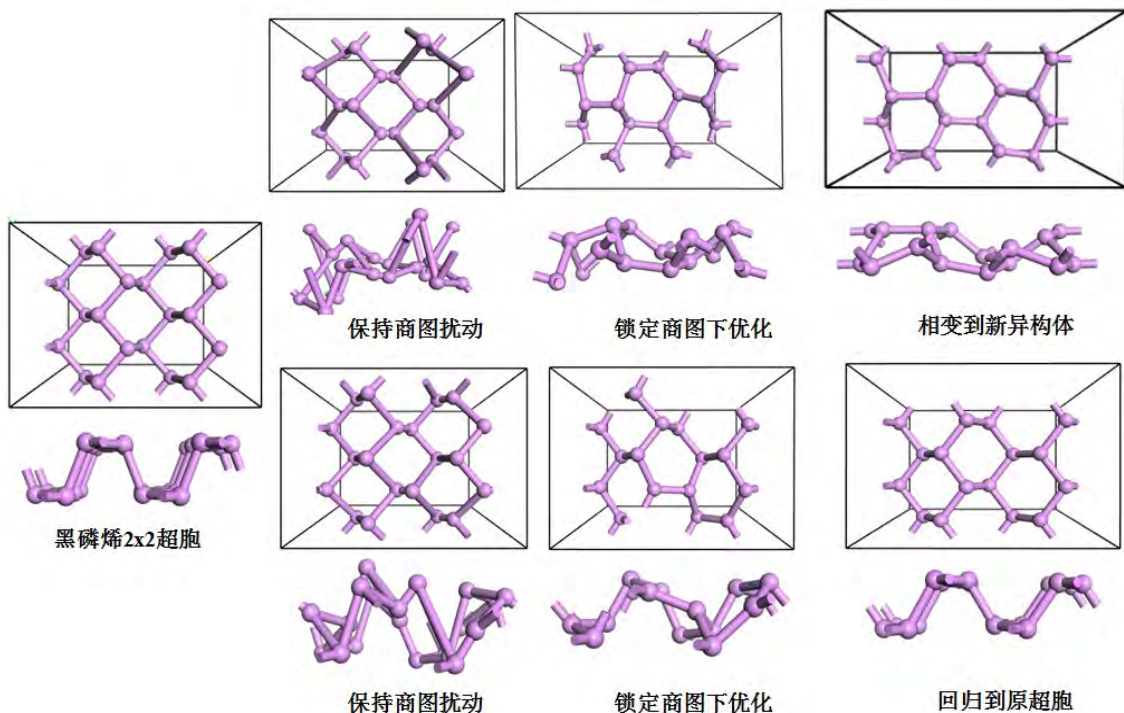


图 3.19 黑磷烯 3 配位商图的不稳定性示意

(有一定概率能回归，有一定概率发生相变)。

那么，是不是所有的晶体结构，都能在其商图的指引下回到完美晶体结构构型呢？由前面我们提到的同商异构现象（低配位中最常见）可知，这一问题的答案是否定的。接下来，我们就以对黑磷烯超胞进行模拟实验的结果来说明这件事情（这种晶体结构的商图不稳定性）。在图 3.19 中所给出的是我们以黑磷烯 2×2 超胞为起点做大量随机扰动后并保持原商图不变的条件下对结构进行优化的案例。从过程示意图中可以看到，两个案例中的初始随机结构明显不同，但它们都保留了从原来磷烯中继承来的成键列表关系（也就是商图）；在进行结构优化后，其中一个案例中的结构确实能回到完美的黑磷烯超胞，而另一个案例中的结构则发生了结构相变（商图没有相变，得到的是同商异构体）；这样的结果表明，黑磷烯的晶体结构 3 配位商图下不一定是稳定的；这种晶体结构在原子坐标发生扰动后，在固定商图不变的情况还能被优化回到自身的能力，称作晶体结构的商图稳定性，用回归概率来衡量。

根据我们的经验，晶体结构的商图稳定性与选用的超胞、扰动策略（半径、对称性等）、配位数和优化策略（对称性，步长，坐标更新方案等）等众多因素有关；我们暂时还没有弄清楚这里面的具体关系，所以在本论文中就只能向大家分享一些初步的模拟实验结果。

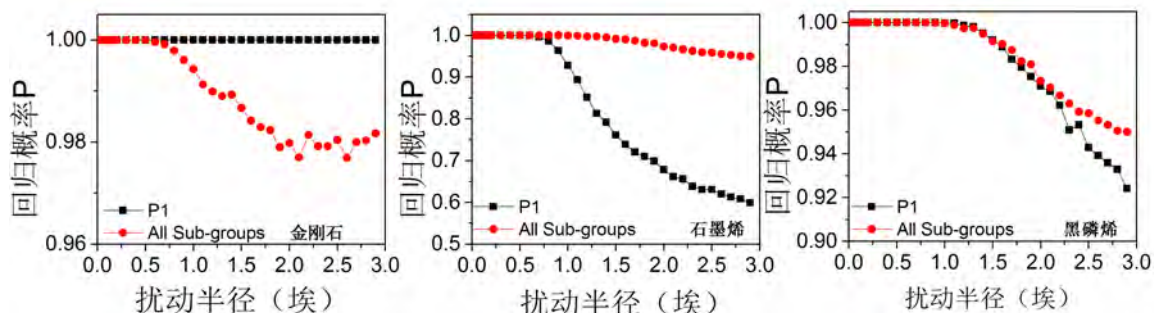


图 3.20 金刚石，石墨烯结构，黑磷烯结构的商图稳定性测试结果

(皆考虑了有、无对称性两种情况)。

图 3.20 中给出的是我们考察金刚石结构、石墨烯结构和黑磷烯结构商图稳定性的模拟实验结果；可以看到，金刚石结构（8 原子晶胞）在其 4 配位商图的保护下，可以 100% 从任意（无对称性 P1）扰动下被优化回到金刚石原有的完美晶体结构。这一结果表明，金刚石结构具有良好的 4 配位商图稳定性。另外，从实验结果还可以看到，当我们在扰动时考虑对称性之后，那些较大的（约大于 1 Å）的扰动状态有小概率不能被优化到完美的金刚石结构。我们猜测这是其中的原因为较大的扰动可能造成了高对称位置的交换，或出现了一些“奇异点”结构，这些结构在原商图下可能出现某些原子的近邻给它提出了相矛盾的移动要求，从而导致了震荡和不收敛。

从对石墨烯结构进行商图稳定性评估的结构可以看，其商图稳定性不如金刚石的那样好；虽然它在无对称的小扰动下（小于 1 Å）也能完全回归到自身的完美结构，但在扰动变大之后其有相当比例的随机状态无法回归；有意思的是，这种回归概率在我们考虑对称性之后得到明显提升（与金刚石的相反），对此我们暂时无法解释。对于黑磷烯结构来说，其商图稳定性是介于石墨烯和金刚石之间；从图中的模拟结果可以看到，黑磷烯的晶体结构在较大的扰动范围内（3 Å）都有非常高的概率能在其 3 配位商图的指引下回到自身，其 1.5 Å 以内的随机扰动状态几乎都能 100% 回归（需要注意的是，黑磷烯中 P-P 键长本身就远大于金刚石和石墨烯中的 C-C 键长）；另外，对称性的引入对黑磷烯结构回归率的影响规律和石墨烯中的情况一样。对于这些实验结果，我们同样也无法给出清晰的理解，但从中学习到的规律和经验，被我们应用到 RG2 软件中用于改进结构优化策略，以提升搜索速度和效率。

3.6 “商图守恒”要求的“几何势”本质

最后我们想用一個比较有趣的例子来展示 RG2 商图关联在晶体结构预测中所取得的拯救“劣质”初始结构的作用，以及展示 RG2 是如何利用类“几何势”（商图

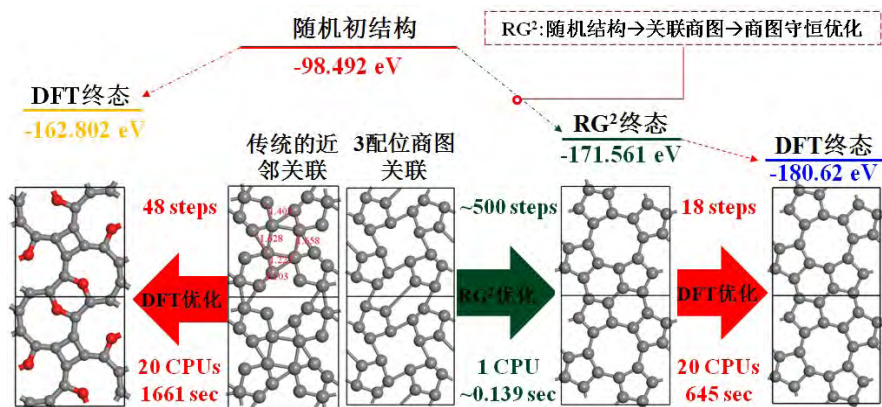


图 3.21 商图拯救“劣质”初始结构使其在类“几何势”作用下快速绕过真实势垒进入邻近局域态示例（二维 3 配位石墨烯异构体搜索）。

守恒要求）来帮助初始结构快速绕过真实势垒（DFT 势垒或说是量子力学势垒）而进入近邻局域态的。如图 3.21 所示，我们以 RG2 所产生的一个随机初始结构（系统总能为 -98.492 eV ）为起点，先将它交基于第一性原理计算软件 VASP 直接优化。可以看到，在量子力学的世界里（根据量子化学来判断成键）的邻近关系没有太多规律，它能有 2 配位，3 配位和 5 配位；可以想象，在 DFT 的描述下这个初始结构中的每一个原子要受到所有其他原子的相互作用，在真实的能量曲面中移动，最终进入真实的近邻局域态势阱（ -162.802 eV ）中稳定下来。可以看到，这一过程的能量降低还是很可观的（ 64.31 eV ），总共优化了 48 步，消耗机时 20 个 CPU 的 1661 秒。

有趣的是，经 RG2 进行 3 配位关联并保持商图守恒进行结构优化后，这一结构直接掉进了另一个更深的势阱（ -171.561 eV ），见图 3.21。整个 RG2 优化过程中，每一个原子只受到与自己近邻原子（成键列表中发生了关联和配位的原子）“几何势”的作用，经历的是与 DFT 路径完全不同的另一张虚假能量曲面。这个过程虽然经历了 500 步优化，却只消耗 1 个 CPU 台式机约 0.139 秒的时间。最后，我们将这个 RG2 终态交给 VASP 进一步优化 18 步（20CPU，654 秒）后稳定下来，这时它才进入真实能量曲面中稳定的势阱低部（ -180.62 eV ）。整个案例说明，RG2 在建立正确合理的商图后，确实能拯救一些不合理的初始结构（ -162.802 eV 的这个态在 DFT 理论上会被认为是很不稳定的结构），在商图守恒的“几何势”作用下，有机会将初始结构（经一张虚假势能曲面）优化到真实势能曲面中偏离初始结构位置势阱的其他更深的势阱中（注意，RG2 优化很难直接到势阱低部，需要 DFT 进一步优化）；这一过程中的势阱跨越，一定是绕开了某个真实势垒，发生了“隧穿”现象。

第 4 章 RG2 使用说明及案例介绍

4.1 RG2 程序简介

RG2 是一套利用随机策略 (Random strategy), 结合群论 (Group theory) 和图论 (Graph theory) 的晶体结构搜索代码。RG2 搜索晶体结构的基本思路流程为: **I.** 在考虑对称性的基础上产生随机初始结构并计算结构的距离矩阵; **II.** 根据指定的成键列表 (商图要求) 按“就近关联”原则建立结构商图; **III.** 根据指定键长和键角标准在保持商图守恒的前提下对结构进行快速整理和优化; **IV.** 根据指定的几何拓扑特征 (环、成键列表、维数等) 进行晶体结构筛选和输出; 总的来说, RG2 能够快速高效的为人们提供较合理的具有指定结构特征的晶体结构构型。目前的 RG2 提供了三种可选的搜索模式: 完全随机、框架随机和初始结构读入随机, 其中后两种模式用于自定义搜索起点; RG2 目前可用于凝聚态物理和计算材料科学中所感兴趣**晶体结构求解**, **晶体结构预测** (3 配位高压氮, 4 配位或 3-4 混合配位的石墨相变产物, 多配位金属或合金体系等) 和**功能材料设计** (超硬材料, 储能材料, 压电材料, 光催化材料等) 等课题的研究。

RG2 软件的使用要求用户有一定的晶体结构知识和结构化学基础, 能分析出目标材料基态或局域态 (来源于实验或可靠的全局搜索软件) 中各种原子的几何成键特征和能写出目标材料的成键列表 (商图); 因此, RG2 在使用上不如已经非常成熟的 CALYPSO 和 USPEX 等大型晶体结构预测软件方便。RG2 的主要思想和方法已于 2018 年以论文的形在美国物理学学会 (APS) 主办的学术期刊《物理评论 B》上向世人分享^[130], 其算法和代码框架也在 2019 年年底基本完成, 已获得中国版权局计算机软件著作权 1 项 (2020SR0295721)。测试结果表明, RG2 能重复预测出绝大多数的已知材料, 并能产生众多结构相似的候选体; 早期的 RG2 主要是课题组组内成员使用从事晶体结构预测和功能材料设计等工作, 2020 年起, RG2 已经开源免费提供给国内一些感兴趣的课题组和同行使用 (QQ 交流群群号: 43140515); 目前 RG2 已在三维超硬碳晶体结构, 直接带隙硅晶体结构, 二维硅薄膜量子材料, 石墨烯异构体, 石墨炔异构体, 石墨相 C_3N_4 , 磁性 C_xN_y 和层状磷锆合金等的预测中取得丰富研究成果, 已经在国际著名学术期刊 Phys. Rev. Lett., Phys. Rev. B, JPCL, Nanoscale 和 JPD 等上发表学术论文 20 余篇^[130-133, 146-155, 158-164]。

4.2 RG2 程序的功能介绍

4.2.1 基础功能

RG2 的核心功能是根据用户所提出的成键列表要求产生满足一定键长键角容差晶体结构构型；严格来说，RG2 不算是晶体结构预测软件，而是晶体结构构型采样软件，或说是晶体结构产生器。使用 RG2 的用户必须清楚，RG2 并不负责前端的商图分析（也就是成键表），也不负责后期的能量计算和稳定性评估。RG2 只是根据键长和键角要求在保持成键列表不变（商图守恒）的情况下对初始晶体进行几何优化，但其精准程度肯定无法与基于 DFT 的第一性原理方法进行比较。所以 RG2 的输出一般还需要进一步利用第一性原理软件进行优化和评估。简单来说，RG2 这一特征晶体结构产生器的基础功能为：

- 调用对称群（层群和空间群）产生随机结构；
- 根据成键列表要求，按“就近关联”原则建立商图；
- 保持商图守恒对结构进行键长和键角优化；
- 几何拓扑结构筛选和晶体结构去重复；

以上四个基础功能使得 RG2 可以（结合第一性原理方法）用于对具有可描述几何特征的晶体结构构型进行预测；目前 RG2 可以进行包括三维、准二维和准一维的 2 配位，3 配位，4 配位，2-3 配位，2-4 配位，2-6 配位，3-4 配位，3-6 配位，4-6 配位以及一些混合配位的晶体结构构型进行快速搜索；对于高配位金属（6-，8-，10-，12 配位等）体系和合金结构 RG2 也有明显的产生效率。RG2 还能用于搜索边缘重构，表面重构，界面重构，超晶格界面和相变等。也可以用于帮助人们产生非等的磁排列、原子吸附和原子掺杂等模型。

4.2.2 特殊功能

- **框架随机：**如果我们已经提前知道晶体结构的部分框架，就不需要再用完全随机的办法从头搜索结构。我们可以利用 RG2 提供的**框架随机**功能，在读入框架的基础上进行原子填充，商图关联和结构优化一系列操作流程来搜索整体上能满足几何要求的晶体结构构型；这一功能主要用于**搜索边缘重构，表面重构，界面重构，超晶格界面和特殊结构设计**等科研任务。

- **素材扰动:** 在 RG2 程序中, 我们提供了读入素材 (已有晶体结构) 进行操作的功能; RG2 可对读入的结构进行对称性弱化, 商图破坏, 原子扰动, 商图重建和结构优化等一系列操作来实现晶体结构的搜索; 这一功能的设置, 可以用于对**相变和相变路径**的搜索; 对于**分子自组装, 高压新物相, 边缘、表面和界面重构, 铁电相**的搜索都十分有帮助。
- **元素替换或删除:** 在 RG2 程序中, 我们还提供了对读入素材进行随机的 (按概率) 或指定的 (按成键列表要求) 元素替换或删除操作; 这一功能的设置, 可以用于对给定晶体结构进行**缺陷构造 (缺陷重构), 原子掺杂, 商熵合金相**的搜索; 还可以用于帮助人们分析**非等价磁序**。
- **自定义输入模式:** 在 RG2 程序中, 我们还提供了以读入初始结构 (有区别于读入框架和素材的功能) 为起点的功能; 这一功能为用户提供了更灵活的初始结构产生方式。例如, 用户可根据自己的需要在特殊空间, 如曲面, 球面, 柱面或其他指定区域中撒点构建初始结构, 只借用 RG2 做商图关联和结构优化来进行晶体结构搜索; 此外, 这一功能还可以帮助使用者对搜索到的大量结构进行去重复和再筛选。

4.2.3 RG2 中功能命令集

除了前面基本功能和四个特殊功能外, 我们还将 RG2 中所用到的各种功能函数做成了可调用的命令集, 用于对晶体结构实施各种各样的操作; 基于这些命令集, 使用者可以编写脚本实现自定义的晶体结构搜索流程, 或对搜索到的大量晶体结构进行 DFT 计算前的预处理, 包括结构去重复和结构筛选 (密度, 原子数, 环, 维数等)。所有可用的命令及其说明都可以通过通过程序参数-h 显示 (用于命令行版 RG2, 如: 命令 `rg2 -t`), 或者使用内置命令 `help`, 或者快捷键 H (用于 Windows 图形版 RG2)。

RG2 内置命令的运行有两种情况: 1、直接在 Windows 图形版 RG2 的命令行窗口, 或者在命令行版 RG2 的交互模式 (通过参数-t 进入: `rg2 -t`), 键入对应命令并回车; 部分命令可以使用快捷键, 在图形版 RG2 的图形窗口上按对应快捷键即可; 2、通过命令行版 RG2 的命令模式 (通过参数-c 进入): 以字符串的形式运行一个或多个命令后退出。命令之间以分号隔开:

rg2 -c " cmd1;cmd2...cmdn; " #依次执行 cmd1, cmd2...cmd2

例如可通过 `rg2 -c " help "` 命令，列出所有命令：

命令及参数	快捷键	功能
help	H 或 F1	显示帮助信息
ver	无	显示版本等信息
exit	无	退出程序
log message	无	记录一条信息到日志文件
sys command	无	运行一条系统指令
e2s eid	无	查询元素序号 eid 对应的元素符号
s2e sym	无	查询元素符号 sym 对应的元素序号
ispolar {gid}	无	查询对称群 gid 的极性，忽略则显示当前结构
detail	E	切换是否显示搜索过程中的详细信息
srand {seed}	无	重置随机数种子为 seed，忽略则以时间为种子
step	S	搜索一次。
start	J	开始搜索循环。未搜索时按 J 开始。
stop	J	终止搜索循环。搜索时按 J 停止。
load fname	鼠标拖入	载入结构文件为当前结构
loadlib {dir}	无	从目录 dir 载入结构库，忽略则用参数 LIBDIR 的值，默认为 slib。
save {path}	ctrl+S	保存结构到 path，后缀定格式。忽略则用数字。
relax {n}	N 或 Y	结构弛豫 n 步，忽略 n 则弛豫到收敛或最大步数；快捷键 N 只弛豫 1 步，快捷键 Y 相当于忽略 n。
setlatt	无	设置晶格常数，6 个数字作为参数。
rlatt	无	重定义晶格，9 个数字作为参数。
scell n m l	无	建立超胞 n*m*l
sel {n}	鼠标单击	选中编号为 n 的原子，忽略 n 则清除选择
info {n}	I	显示原子 n 的信息，忽略 n 则显示选中原子，无选中原子则显示结构信息。
add {e} {x} {y} {z}	无	添加一个元素为 e 的原子在坐标 xyz 处，省略坐标则随机添加在选中原子附近，若没有选中原子，则随机在设定区域。
remove {n}	del	删除编号为 n 的原子，忽略则删除选中原子
setgid {n}	无	设置群号为 n，省略 n 则查找所有子群并显示
savegid {n}	无	保存满足对称群号为 n 的 cif 结构文件，省略 n 则对所有满足的子群保存文件。
randnet	ctrl+R	生成随机结构
randpos	R	随机扰乱结构
randpos r	无	按给定范围 r 随机扰乱
link	ctrl+F	截断距离内成键
link r	无	按给定范围 r 成键
linknear	F	键长误差范围内成键
unlink	shift+F	删除所有成键
unlast	无	如果成键不考虑对称性，删除每个原子最后一个成键；否则，删除首个成键原子的最后一个键。
check	C	检查结构
findsym	无	查找对称性并显示结果
symm	无	转换到对称性胞，类似于 findsym
prim	无	转换到原胞（最小胞），会丢失对称性信息

conv	无	转换到惯胞（同对称性胞），会丢失对称性信息
kpgrid	无	生成 k 点网格文件，用参数-h 显示详细说明
cmp f1 {f2} {prec}	无	比较结构；f1 为第一个结构文件名；f2 为第二个结构，如果省略 f2，则使用当前工作结构文件；prec 为比较的精度，需大于 0 小于 1，默认 0.2。
filter3d	无	从 input 目录的结构文件中筛选出三维结构，保存在目录 out3d 中。非三维结构保存在目录 outbad 中，同时原结构保存到 outorg 中。
mark	无	标记团簇
set X=A	无	修改参数 X 的值为 A。注：需要初始化的参数不能通过此命令修改，只能通过设置文件设定。
msgon	无	打开屏幕输出
msgoff	无	关闭屏幕输出
注 1：快捷键只在图形模式下有效；		
注 2：加花括号的参数表示可选参数，省略的话会使用默认值。		

4.3 RG2 的启动方式

（一）Windows 版本：

1、文件准备：将可执行文件 rg2_gui.exe 和输入文件 para.ini 放置在同一工作目录，并根据使用手册，在 para.ini 根据搜索要求做好参数设置。

2、程序启动：双击 rg2_gui.exe 启动程序，会出现两个窗口：黑色的命令窗口和蓝色的图形界面窗口（如图 4.1 所示）。其中命令窗口中可以通过一系列命令对进程进行操控，而图形界面中可以使用快捷键启动或暂停程序。

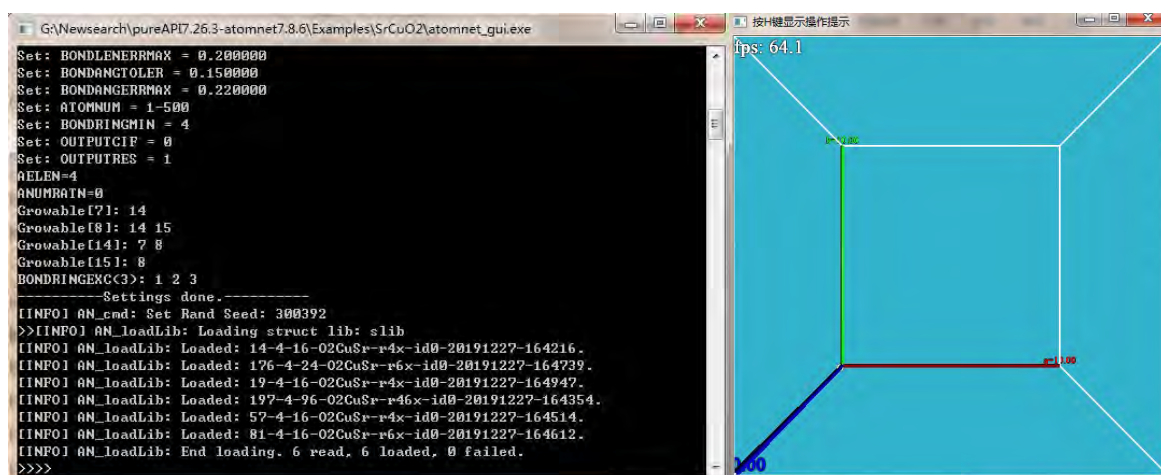


图 4.1 RG2 的命令窗口和图形界面窗口。

3、搜索开始：单击激活图形界面窗口，在其中按快捷键 J 启动搜索；或者在命令窗口中使用命令 start 启动搜索。启动后，图形窗口中会随时显示当前正在处理的结构，命令窗口中则对应输出搜索过程中的提示信息，如图 4.2 所示；

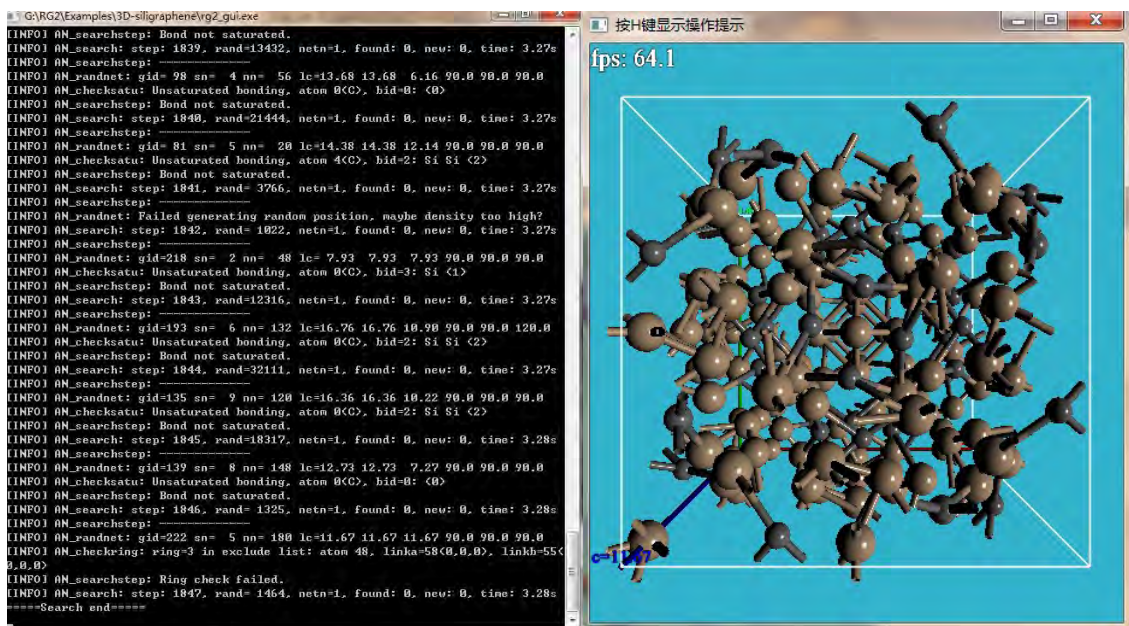


图 4.2 RG2 搜索过程中的命令窗口和图形界面窗口。

4、控制说明：在图形界面窗口中按快捷键 H，或者在命令窗口中使用命令 help 来获取可用命令集。快捷键 H 会额外显示图形界面专有快捷键提示。如图 4.3 所示。

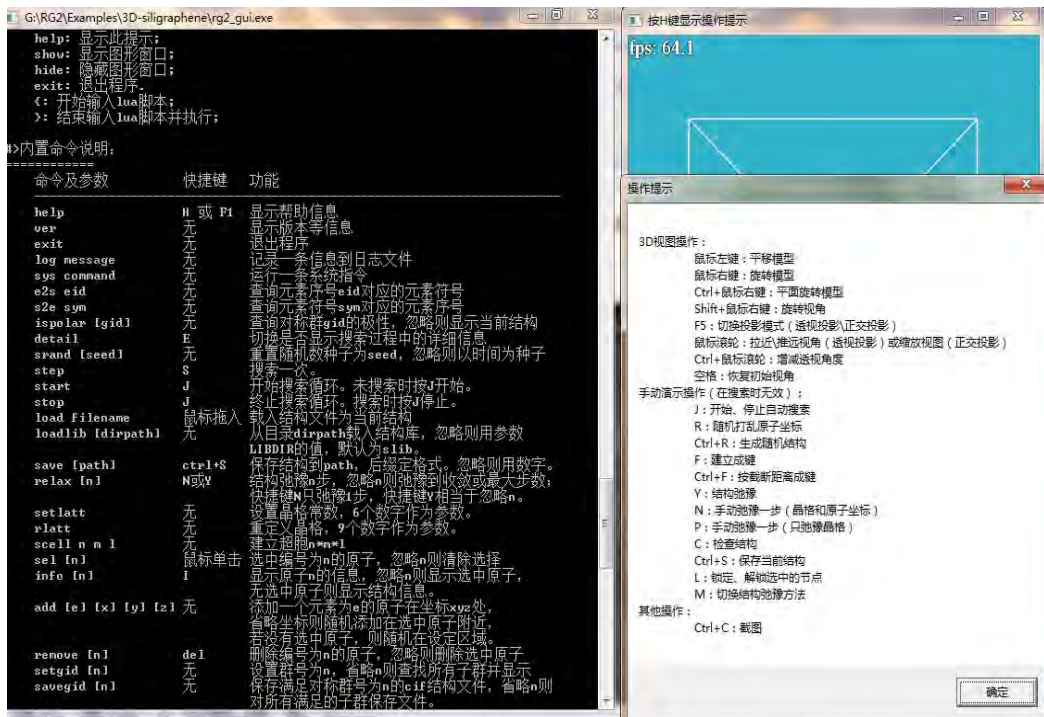


图 4.3 RG2 的帮助菜单及命令集示意图。

5、暂停或结束：搜索进行时再次使用快捷键 J 可停止搜索，或者使用 stop 命令——搜索进行时命令窗口仍在滚动显示的输出信息不影响键入。另外，图形界面窗口的关闭并不影响搜索，之后可在命令窗口中用命令 show 重新调出图形界面。要退出程序可直接关掉命令窗口，或者使用命令 exit。

(二) Linux 版本:

1、文件准备: 将可执行文件 `rg2` 和输入文件 `para.ini` 放在同一工作目录, 并根据使用手册, 按照搜索要求在 `para.ini` 做好参数设置; 使用前可能要用命令 `chmod -R u+x rg2` 使 `rg2` 变成可执行文件; 对于 `rg2` 在 Linux 系统下的使用, 可以先将它拷贝到系统的环境目录中去, 比如命令 `cp rg2 ~/bin` 来完成。

2、程序启动: 可通过命令 `./rg2 >Llog&` 启动程序, 或 `mpirun -np 10 ./rg2 >Llog&` 多进程运行; 我们还可将 `mpirun -np 10 ./rg2 >Llog` 写在脚本, 如 `runrg2.sh` 中, 通过命令 `nohup sh runrg2.sh&` 运行脚本来启动 `rg2` 程序; Linux 系统中并不会弹出图形界面窗口, 搜索过程信息会根据设置输出到屏幕。程序一旦启动, 它会根据 `para.ini` 中的要求搜索结构, 并生成相应文件目录。搜索过程中的信息流可以被我们重定向到日志文件 `Llog` 中, 可以用 `tail -f Llog` 命令查看并监控搜索过程。下图是通过 `runrg2.sh` 脚本来调用 `rg2` 程序的示例。

```
17:46 customer@node09 ~/soft/RG2/NewRG2/Examples/study : $ ls
para.ini rg2 runrg2.sh
17:46 customer@node09 ~/soft/RG2/NewRG2/Examples/study : $ clear
17:46 customer@node09 ~/soft/RG2/NewRG2/Examples/study : $ ls
para.ini rg2 runrg2.sh
17:46 customer@node09 ~/soft/RG2/NewRG2/Examples/study : $ cat runrg2.sh
time -p mpirun -np 10 rg2 >Llog
17:46 customer@node09 ~/soft/RG2/NewRG2/Examples/study : $ nohup sh runrg2.sh &
[1] 12904
17:46 customer@node09 ~/soft/RG2/NewRG2/Examples/study : $ nohup: 忽略输入并把输出追加到"nohup.out"

17:46 customer@node09 ~/soft/RG2/NewRG2/Examples/study : $ ls
debug Llog log nohup.out out para.ini rg2 runrg2.sh slib
17:46 customer@node09 ~/soft/RG2/NewRG2/Examples/study : $ ls out/
10-3-12-C-r58-np-id0-20210329-174631-orig.res 191-1-4-C-r6-np-id0-20210329-174627-orig.res 65-1-2-C-r6-np-id0-20210329-174633-orig.res
127-3-20-C-r568-np-id0-20210329-174637-orig.res 191-1-6-C-r6-np-id0-20210329-174627-orig.res 65-1-8-C-r6-np-id0-20210329-174630-orig.res
175-5-26-C-r567-np-id0-20210329-174636-orig.res 191-1-8-C-r6-np-id0-20210329-174627-orig.res 65-1-8-C-r6-np-id0-20210329-174631-orig.res
175-5-30-C-r567-np-id0-20210329-174630-orig.res 191-1-8-C-r6-np-id1-20210329-174629-orig.res 65-1-8-C-r6-np-id1-20210329-174635-orig.res
189-5-24-C-r5679-np-id0-20210329-174634-orig.res 47-3-32-C-r568-np-id0-20210329-174630-orig.res 65-1-8-C-r6-np-id1-20210329-174636-orig.res
191-1-16-C-r6-np-id0-20210329-174627-orig.res 55-4-16-C-r57-np-id0-20210329-174633-orig.res 65-5-32-C-r567-np-id0-20210329-174627-orig.res
191-1-18-C-r6-np-id0-20210329-174627-orig.res 65-1-12-C-r6-np-id0-20210329-174630-orig.res
17:46 customer@node09 ~/soft/RG2/NewRG2/Examples/study : $ tail -f Llog
[INFO] AN_search: step: 3438, rand=729759735, netn=151, found: 88, new: 7, time: 53.23s
[INFO] AN_output: Reduplicated structure: 191-1-4-C-r6-np-id1-20210329-174721 -> 191-1-16-C-r6-np-id0-20210329-174627 (78)
[INFO] AN_search: step: 3589, rand=332294469, netn=154, found: 89, new: 7, time: 54.01s
[INFO] AN_output: Reduplicated structure: 191-1-8-C-r6-np-id2-20210329-174722 -> 191-1-16-C-r6-np-id0-20210329-174627 (79)
```

图 4.4 linux 版本 RG2 的使用示意图。

4.4 RG2 的输入

RG2 以 `para.ini` 作为其主要参数输入文件, 其中需要用户对搜索过程中所必须的一些参数进行设置, 其中包含十余个常用参数, 以及大量其他参数。其中一些参数需要配合起来使用。参数文件格式是:

- 1、每行一条参数设置;
- 2、参数格式是“参数名=参数值列表”或者“参数名 参数值列表”, 即等号等价于空格。一些针对不同元素设置的参数, 比如参考键角 `BONDANG`, 可以写为:

“参数名[元素序号]=参数”的形式，特别地，对于两种元素设置的参数，比如参考键长，可以写为“参数名[元素序号 1][元素序号 2]=参数”的形式，但注意，其中的方括号和等号仅用于方便阅读，全部替换为空格并不影响程序运行，即将元素序号也当作参数值，只需要保证多个参数的顺序正确。

3、如无说明，所有参数涉及的长度单位为 Å，时间单位为秒，角度采用角度制，逻辑值则以 0 与 1 来分别表示是与否。此外，路径参数支持相对路径，但路径中不能有空格；矩阵参数以 9 个空格隔开的数字表示，且列优先。

4、如无特别说明，同一个参数多次赋值时，后面的会覆盖前面的；

5、可以用符号#表示注释，会忽略其后的所有内容直到行尾。需要注意：如果#不在行首，则#之前需要有至少一个空格，以便与其之前的内容区分；

6、如果有不能识别的参数（比如拼写错误），程序会报错并终止。

接下来以功能分类对这些参数进行介绍，包括**搜索流程控制参数**，**结构生成参数**，**成键参数**，**结构筛选和输出参数**，**结构优化参数**，**素材结构参数**，**随机点参数**，**其他参数**等。

4.4.1 搜索流程控制参数

RANDMOD: 选择搜索模式。可用值：0，3 或 6。默认值：0。

0 表示随机搜索，即通过随机坐标、近邻关联产生结构，是主要的模式；

3 表示生长法搜索，即通过在已有原子附近，算出可生长位点集合，并通过随机挑选生长点方案来模拟生长过程产生初始结构，用于边缘、表面重构搜索（或者用于减少大结构搜索的耗时，此方法处于探索中）；

6 表示结构批处理模式，用于从 **LOADDIR** 指定的目录中读取结构进行批量去重、弛豫优化、元素替换等处理，结果正常输出，而对应的原始结构文件会被移到目录 **outorig** 中。该模式主要是作为工具以方便使用。

LOADDIR: 设置 **RANDMOD**=6 时的读取目录，可以是相对路径。默认值：**input**。

ISWATCHING: 设置 **RANDMOD**=6 时是否监视目录。默认值是 0，即不监视目录，此时当输入目录中的文件处理完毕后程序会停止；如果设置为 1，监视目录，则在文件处理完后程序会继续等待有新的文件被放入目录。监视功能用于配合其他结构搜索软件使用，比如可以多进程搜索输出到相同目录，同时用该功能进行同步去重复等处理。

WATCHINTV: 监视等待间隔, 浮点数, 可以小于 1; 默认值: 0.5。

RUNLIMIT: 运行步数限制, 用于限制运行的步数。默认值为 0, 表示无限制。步数的具体含义有多种, 通过参数 **RUNLIMITMOD** 设置。

RUNLIMITMOD: 运行步数限制方式, 用于配合参数 **RUNLIMIT**。

可用值: 0, 1, 2, 3; 默认值: 0。

0 表示按搜索时尝试的总步数;

1 表示成功得到商图的次数;

2 表示搜索到结构的次数;

3 表示搜索到新结构的次数。

CUSTOMSEARCHBATPATH: 自定义搜索流程, 用于指定一个文本文件, 其中列出每次搜索时需要运行的内置指令, 从而控制搜索的细节。可用的内置指令参见程序内的 **help** 命令。

ISP1SEARCH: 是否以无对称性模式搜索, 默认值为 0。如果设置为 1, 则在生成初始结构后, 去掉对称性信息, 之后的流程不考虑对称性。某些特殊情况可能需要这个功能。

MAPELE: 元素映射表, 即是否在输出结构时进行元素替换, 第一个数字为替换成的目标元素序号, 后面的为待替换的元素序号列表。比如: **MAPELE 6 7 8** 表示在输出时将 7 和 8 号元素全部替换为碳原子。目标元素序号可以为 0, 这表示删除对应元素的原子。可以有多条参数分别设置不同的元素替换关系。

4.4.2 晶体结构信息参数

GID: 用于设置搜索中选用的对称群编号。可以是单一值, 也可以是用空格隔开的列表, 或者以-号连接的两个数字表示的范围。目前可用的对称群有空间群(默认)以及层群(**DIMENSION=2** 时启用); 注意: 该参数无默认值, 必须设置, 而且默认调用程序内置的空间群或层群。

空间群可用的值为 1-230, 它们与晶系的对应关系为: triclinic: 1-2; monoclinic: 3-15; orthorhombic: 16-74; tetragonal: 75-142; trigonal: 143-167; hexagonal: 168-194; cubic: 195-230。层群可用的值为 1-80, 它们与晶系的对应关系为: triclinic: 1-2; monoclinic: 3-18; orthorhombic: 19-48; tetragonal: 49-64; trigonal: 65-72; hexagonal: 73-80。示例: **GID= 89 95 100-200 210-220**。

LCPARA: 设置 6 个晶格常数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, 其中 a, b, c 为三个基矢的长度; α, β, γ 为相对的两个基矢的夹角, 范围在 30 至 150 之间。每个常数可以用-号连接两个数表示一个随机的范围。注意, 因为晶系对晶格常数有约束, 实际产生的结构未必完全符合设置的值, 比如对于立方晶系, 除了 a 外其余 5 个参数会被忽略。示例: LCPARA=8-16 8-16 8-16 30-150 30-150 30-150。默认值: LCPARA=10 10 10 90 90 90。

AELE: 结构包含的元素序号列表, 目前可用的元素为 1-110 号。示例: 比如搜索碳氮化合物, 则应设置 AELE= 6 7。该参数无默认值, 必须根据需要设置。

AELENUM: 设置每种元素的非等价原子数范围, 对应于 AELE 参数。非等价原子数越多, 则对于特定的对称群, 结构一般也越大, 但搜索速度也会越慢。该参数无默认值, 必须根据需要设置。

DIMENSION: 设置结构维度。目前可用值: 3, 2。默认值 3。注意, 设置 DIMENSION=2, 即搜索二维结构, 则默认真空层方向沿 c 方向, 且对应晶格常数中的 c 将用于表示层厚, 而不再是 c 方向的晶格基矢长度; 同时应设置 α 和 β 为 90。

VACUSIZE: 用于在 DIMENSION=2 时指定真空层厚度, 默认值 12。

SURFSIZE: 用于在 DIMENSION=2 时指定表面层厚度, 即在随机产生坐标时, 限制配位数小于 3 的原子出现在表面一定范围内, 以提高搜索效率。默认值 1.0。

4.4.3 成键 (商图) 参数

LINKMAX: 设置某种元素的配位数, 比如 LINKMAX 6 3 表示设置碳元素为 3 配位。注意, 通过此参数每种元素只能设置一种配位, 如果需要多种配位混合, 可以用 ADDBONDLIST。LINKMAX 参数会被 ADDBONDLIST 覆盖。

ADDBONDLIST: 添加一个允许的成键列表, 其中第一个数字为对应的元素序号, 后面的数字为与该元素成键的所有其他原子的元素序号列表。例如, 石墨烯中, 每个碳原子与其他 3 个碳原子成键, 则应设置: ADDBONDLIST 6 6 6 6。同一元素可以设置多种成键列表。如果设置了某种元素的 ADDBONDLIST, 则对应元素的 LINKMAX 参数会被忽略。

BONDANG: 设置某种元素成键的参考键角。目前对每种元素只能设置一种键角。示例: BONDANG 6 120, 表示设置碳元素成键的键角为 120 度。

BONDLEN: 设置两种元素之间成键的参考键长。示例: BONDLEN[6][6]=1.5, 表示设置碳碳键长为 1.5Å。

4.4.4 结构筛选和输出参数

OUTDIR: 设置输出路径。默认值: out。

OUTPUTRES, OUTPUTCIF, OUTPUTVASP: 0 或 1, 晶体结构文件的输出格式选择开关, 设置是否输出 .res, .cif 或者 vasp 采用的 POSCAR 格式。三种格式可以独立设置是否输出。默认只输出 res 格式。

OUTPUTORIGCELL, OUTPUTCONVCELL, OUTPUTPRIMCELL: 0 或 1, 晶体结构的晶胞类型, 设置是否输出原始晶胞 (即初始结构经优化后的胞), 惯胞 (用于方便处理对称性) 以及最小胞 (部分对称群下会比惯胞更小)。三种格式可以独立设置是否输出。默认只输出原始晶胞。

LIBDIR: 结构库目录, 用于在去重复结构时, 存放已知结构。此目录会自动生成, 且所有搜索到的结构都会保存在里面。如果程序启动时目录已经存在, 则会读取其中的结构用于去重复。默认值: slib。

BONDLENMAX: 成键的截断半径, 用于忽略过远的原子以减少计算量。单位为参考键长的倍数, 默认值: RANDMOD=6 时为 1.2, 其他为 5.0。

BONDLENTOLER, BONDLENERRMAX: 筛选结构时键长与参考值的相对容差, 前者设置所有键长误差的平方平均的最大值, 后者设置每个键长误差的最大值。默认值分别为 0.15 和 0.30。

BONDANGTOLER, BONDANGERMAX: 筛选结构时键角与参考值的相对容差, 前者设置所有键角误差的平方平均的最大值, 后者设置每个键角误差的最大值。默认值分别为 0.15 和 0.30。

ATOMNUM: 筛选结果中晶胞内总原子数范围, 0 表示不限制。默认值 1-300。

ATOMDENS: 筛选结果中结构的原子密度倒数的范围, 负值表示不限制。默认 -1。例如石墨的值为 8.85, 金刚石为 5.71。

ALLOWUNSAT: 是否允许结果中部分原子成键不饱和, 即原子的配位数小于 LINKMAX, 会被 ADDBONDLIST 设置覆盖。0 表示所有原子必须满配位, 正数表示允许缺少的成键数目, 负值表示忽略。默认: 0。

BONDRINGINC: 筛选结果中结构的成键必须包含的环数列表。默认为空。

BONDRINGEXC: 筛选结果中结构的成键不能包含的环数列表。默认为空。

BONDRINGMIN: 筛选结果中结构的成键允许的最小的环数。默认为 0, 表示不限制。

OUTDIMENSION: 筛选结果中结构的实际维度。可选值：0, 1, 2, 3 或负值。负值表示忽略。默认值-1。

REPEATCHECK: 通过结构对比来去除重复结构的方式，可选值 0, 1, 2, 3。其中 0 表示不去重；1 表示只使用第一种方法，即对比基本信息和非等价原子坐标；2 表示只通过第二种方法，即点云匹配去重；3 表示方法 1 和 2 的组合。默认值 3。

ISALIGNVACU: 设置是否在输出原胞时重新对齐真空层方向，使其回到默认的 c 方向，用于二维模式搜索，因为原胞操作可能导致晶格发生变化。默认值 1。

4.4.5 素材结构参数

ISLOADFILE: 是否读取素材结构的总开关，可以在 $RANDMOD=0$ 和 $RANDMOD=3$ 时使用。如果开启，会从指定目录中读取其中所有结构作为素材，搜索时会随机选择素材作为初始结构。默认值：0。

STRUCTLIBPATH: 素材读取目录，默认值：structs。

ISFIXLOADATOM: 读取素材后是否锁定素材中原子的坐标，使其坐标在结构优化过程中保持固定，用于比如在框架搜索时锁定组成框架的原子。默认值：0。

RANDRANGE: 对素材结构中的原子进行随机扰动的半径，负值表示不扰动。该操作在建立成键之前，用于得到与原结构不同的成键商图。默认值：-1.0。

ISCALCLOADNET: 0 或 1；是否预先对素材结构进行一次额外的商图关联（计算成键），所用的成键半径并非是成键截断半径 $BONDLENMAX$ ，而是按设定的对参考键长的容差范围： $1+BONDLENERRMAX$ （相对键长）。用于得到素材中已有原子间的成键。默认值：1。

ISMARKCLUSTER: 是否标记素材结构中根据成键网络确定的连通关系，以避免已连通的原子在后续再次成键，因为搜索流程中采用的成键截断半径很大，而框架搜索时其表面原子一般是未饱和的，会导致框架与自身有多余的成键。默认值：1。

PERTUBRANGE: 对于读取的素材结构在成键后对其原子坐标进行随机扰动的范围，负值表示不扰动。用于在保持已有成键的情况下通过随机化坐标令未饱和原子随机建立新的成键，或者用于测试优化效果等。默认值：0.8。

PERTRATE: 用于配合 $PERTUBRANGE$ ，指定随机扰动的非等价原子比例或数目，正值表示比例，负值表示个数，最少会有一个非等价原子被选中。默认值 1.0，即全部扰动。

CMAT: 变形矩阵, 载入素材结构后对初始晶格进行变形操作, 用于比如减少层间距使二维结构层间成键。默认值为单位矩阵。

RMAT: 超胞矩阵, 载入素材结构后创建超胞, 默认值为单位矩阵, 即不变。

PMAT: 扰动矩阵, 扰动原子坐标时对扰动矢量左乘该矩阵, 用于限制扰动的方向等, 影响参数 **RANDRANGE**、**PERTUBRANGE** 以及内置命令 **randpos**。默认值: 单位矩阵, 即随机扰动量为各向同性。

EPMAT: 同 **PMAT**, 但针对不同元素单独设置, 第一个参数为元素序号, 后面跟 9 个数字表示的矩阵元 (列优先)。

TMAT: 结构优化时对移动矢量左乘此矩阵, 用于限制优化时原子的移动方向。默认值: 单位矩阵。

ETMAT: 同 **TMAT**, 但针对不同元素单独设置, 第一个参数为元素序号, 后面跟 9 个矩阵元数字 (列优先)。

ELESUB: 每次搜索开始前随机替换素材结构中的元素, 有多个参数, 格式为: **ELESUB eid eidnew [rat [eid1 eid2 ...]]**, 其中 **eid** 为待替换元素序号; **eidnew** 为替换成的元素序号, 或者 0 表示删除; **rat** 为替换概率, 且正值表示比例, 负值表示个数, 最少替换一个, 默认值为 1 即全部替换; 后面的 **eid1 eid2 ...** 为选择待替换原子时对其成键列表进行筛选, 即只替换已成键原子中与列表中的元素完全匹配的原子。**ELESUB** 可以针对不同元素 **eid** 设置多条。相同的 **eid** 会覆盖。

ISGENRANDGRID: 是否在读取素材结构时, 自动根据没有原子的区域生成坐标随机区域, 默认值: 0。只在使用 **GRIDRAND*** 启用了网格法产生随机坐标时有效。默认值: 0。注意: 即便没有开启此功能, 搜索过程随机添加原子时, 仍然会检查坐标避免与已有坐标过近。此参数用于提高随机效率。

GRIDRANDREPRAD: 用于配合 **ISGENRANDGRID**, 指定每种元素的原子占据空间的半径。默认使用对应元素的共价半径。

4.4.6 结构优化参数

AN_STEP_METHOD: 结构优化方法, 可用值: 0, 1, 2, 默认值 2。

0 表示使用简化的 Verlet 方法 (见 3.4.5);

1 与方法 0 相同, 但键角的优化不是移动键角两边的原子, 而是键角顶点上的原子, 速度会更快, 但对 1 配位原子无效;

2 表示梯度下降法。

RELAX_LEN: 是否根据键长优化, 默认值: 1。

RELAX_ANG: 是否根据键角优化, 默认值: 1。

AN_STEP_LEN: 键长优化强度, 在 0 到 1 之间, 默认值: 0.3。

AN_STEP_ANG: 键角优化强度, 在 0 到 1 之间, 默认值: 0.1。

AN_STEP_POS_DIFF: 坐标优化收敛标准, 默认值: 0.00001。设置越大则速度越快, 但有可能因不准确而错过某些结构。

AN_STEP_CELL: 晶格优化步长, 默认值: 50.0, 设置为 0 则表示不优化晶格。

AN_STEP_INTV: 计算梯度时用的试探偏移 ε , 默认值: 0.001。

AN_STEP_CELL_DIFF: 晶格优化收敛标准, 默认值: 0.0001。

AN_STEP_MAX: 最大优化步数, 默认 1500。适当的值可防止某些不合理结构占用过多的时间。

4.4.7 随机点参数

STARTRNDSEED: 随机数种子, 为一个整数。默认值: 0, 表示根据时间自动设置。影响所有涉及随机的过程, 包括产生随机原子坐标、晶格、随机替换元素等等。如果设置了非零值, 则每次会得到同样的搜索结果, 用于测试等。

GRIDRANDITV: 网格法产生随机坐标时的步长, 默认值: 0.1。具体见章节 3.4.3。

GRIDRANDPARA: 设置网格法产生随机坐标时的随机区域形状, 该参数可以设置多个, 表示多个形状的组合。默认值为空, 表示不限制区域。可用的形状和对应参数格式:

修饰词 **outof**: 表示求非 (不出现在区域内), 必须放在形状关键词前;

形状关键词 **anywhere**: 表示任何位置, 用于配合 **outof** 使用, 无需参数。

形状关键词 **range**: 坐标范围, 6 个参数, 分别是范围的中心坐标, 和正负随机幅度;

形状关键词 **sphere**: 球壳, 5 个参数: 前 3 个是球心坐标, 后 2 个分别是内径和外径;

形状关键词 **cylind**: 圆柱体壳, 8 个参数: 前 6 个分别是圆柱中心坐标和半轴向量, 后 2 个是内外径;

形状关键词 **layer**: 平面层, 7 个参数: 前 6 个分别是体心坐标和层面朝向,

最后是层厚。

注意：除了半径或层厚是直角坐标外，其余都是直接坐标。

举例：“GRIDRANDPARA outof sphere 0.5 0.5 0.5 0 5”表示球心在中间、半径为 5 的球体外部。

SPOINTPROB：设置随机到特殊点的总概率，负值表示不启用该功能，大于 1 则当作 1。默认值为-1。该参数用于指定添加一些特殊坐标，随机坐标时会以指定概率从中间挑选，用于产生一些特定结构。具体见章节 3.4.3。

SPOINTFILENAME：特殊点列表文件的路径。默认路径 samples/sp.txt。文件格式为每行 4 个数字：前三个表示特殊点坐标；最后一个表示相对概率，可以大于 1，程序内会统计所有点的相对概率之和后求得实际概率。

4.4.8 其他参数

RANDPOSTRYMAX：生成随机坐标时的最大尝试次数，默认值：20。产生随机坐标时会丢弃与已有坐标过近的坐标，以防止局部密度过大。该值为连续尝试次数上限，如果超过，则视作当前搜索步骤失败，会重新开始。该参数主要用于防止随机到不合理晶格（比如原子数过多，而晶格太小）导致无法随机到合适坐标或耗时过长。

LCMERGETOL：通过“融合”操作处理 Wyckoff 特殊位置时的融合半径，默认值 0.8。详见章节 3.4.2。

SYMPREC：查找结构对称性时的精度，用于结构去重复时的结构对比功能，也影响内置命令 findsym 等相关功能。可用值：0-1，默认值 0.3。

COORDSORTPREC：坐标排序精度，通过非等价原子排序坐标对比法去重复时，按坐标值排序原子时判断坐标是否相同的精度（单位埃）。默认值 0.001。

COORDCMPPREC：坐标等价精度，非等价原子排序坐标对比法去重复时，判断两个坐标是否相同的精度（单位埃）。默认值 0.2。

COORDMATCHPREC：坐标匹配精度，迭代近邻原子法去重复时，判断两个坐标是否匹配的精度（单位埃）。默认值 0.3。

SETGIDPREC：通过 setgid 查找子群时的坐标精度（单位埃）。默认值 0.001。

ISCMPSKIPBASE：指定对比结构时是否跳过标记为基底的原子，用于在读取的素材结构为基底的随机搜索时提高速度。默认值 0。

4.5 RG2 的输出

RG2 运行过程中会自动生成多个目录用于输出运行结果，包含搜索到的结构、日志等信息。这一节将分别介绍每个输出目录的作用。

结构输出目录 out: 用于输出所有搜索到的结构。可通过输入参数 OUTDIR 设置为其他路径。输出的结构文件名的命名规则是：Gn-In-An-Es-Rs-Pm-ID-Ct，其中 Gn 表示国际空间群序号；In 表示非等价原子个数；An 表示晶胞原子总数；Es 表示元素比率字符串，比如 C₃N₄；Rs 表示成键环字符串，比如 r48；Pm 表示是否是极性结构的标记，p 表示极性结构，np 表示非极性结构；ID 为防重名编号；最后的 Ct 表示其他信息，一般用于标记晶胞类型，比如：orig 表示是原始晶胞，prim 表示原胞，conv 表示惯胞，关于不同晶胞的具体说明参见 4.4.4 节。关于防重名编号，旧版本中以 0 开始的数字序号表示，比如 id0，具体编号规则是判断输出目录或已知结构的名称的前面部分中是否有完全相同的，如果有则依次递增序号，不过这会导致多次独立搜索结果中的相同结构编号不一致；新版本中以生成对应的初始结构时的随机数种子表示，比如 id2051834554，可以保证在同样的输入参数下不同的结构一定会有不同的编号，且不同的输入参数下不同结构的编号重复的概率也会非常小。

结构库目录 slib: 用于保存已知的结构，作为对比是否是重复结构的依据。可通过参数 LIBDIR 设置为其他路径。程序搜索到新结构时，除了输出到 out 目录，还会自动将其保存到 slib，不过为提高效率，自动保存的格式是 RG2 专用的 cell 格式，如果需要，可通过 RG2 内置命令将 cell 格式转换为其他格式。用户也可以在运行 RG2 前将需要排除的结构放到该目录中，文件格式可以是其他 RG2 支持的格式。

原结构文件目录 outorig: 专用于 RANDMOD=6 模式时，保存处理过的结构的原文件，以方便使用，比如在用于优化结构时，对比优化前后结构的变化。

日志保存目录 log: 用于输出运行过程中的日志信息。RG2 在每次运行均会产生一个独立的 log 日志文件，文件名为程序启动时的时间。日志文件的内容包括读取的参数设置、搜索到的结构信息、错误或警告提示等，可以根据其内容进行测试、结果统计或反馈程序漏洞。

调试信息保存目录 debug: 用于保存产生调试信息。其中会固定输出一个统计搜到重复结构数量的日志文件，文件名为 celllib 加日期。其他调试信息只在遇到错误时才会输出，用于反馈程序漏洞。注意，以上的目录在 RG2 运行时会根据情况被自动生成，如果已经存在也不影响运行。如果不需要其中的内容，用户可自行清理。

4.5 经典案例及输入文件解读

参数的组合使用可实现不同的搜索功能和需求。在使用 RG2 搜索结构之前需要对目标材料的已知类似晶体结构（通过实验制备或理论预测得到）进行几何结构特征进行分析，按 3.3 节中给出办法得到成键列表，以此写出输入文件 para.ini。RG2 目前包含很多可用参数，但多数参数不是必须的，只需要掌握流程控制，结构生成，商图生成，结构筛选和输出等参数中的几个关键参数即可，其他的大多都有默认值。下面我们通过几个经典搜索案例说明几个主要参数的使用方法，其他一些高级功能参数的使用可以加入 RG2 软件的 QQ 交流群（43140515）进行咨询学习。

4.5.1 三维（单质）全 sp^3 碳晶体

首先以三维 4 配位 sp^3 型共价键的单质碳晶体结构为例。根据金刚石的结构特征，其中每一个碳原子都形成 4 配位四面体构型，其中键长键角分别是 1.54 Å 和 109°；因此，我们可以写出的输入文件 para.ini 内容为（注释符#后为说明）：

RANDMOD=0	#普通随机模式。
GID=75-230	#选择 75 到 230 号空间群。
LCPARA= 3-12 3-12 3-12 30-150 30-150 30-150	#晶格参数随机范围。
AELE= 6	#只有一种元素：碳。
AELENUM= 1-6	#1 至 6 个非等价碳原子。
ADDBONDLIST 6 6 6 6 6	#每个碳与另外 4 个碳成键。
BONDANG[6]=109	# sp^3 型共价键键角为 109°。
BONDLEN[6][6]=1.54	#碳碳键长约为 1.54 Å。
BONDLENTOLER=0.12	#可选，键长平均容差。
BONDLENERMAX=0.2	#可选，键长最大容差。
BONDANGTOLER=0.15	#可选，键角平均容差。
BONDANGERMAX=0.22	#可选，键角最大容差。
ATOMNUM=4-500	#可选，晶胞中原子数范围。
BONDRINGMIN=5	#可选，通过设置最小环为 5，

以排除 4 及 3 环等会导致键角偏差过大的情况。

注意，其中有些参数是可选的，去掉也可以正常运行。可选参数的目的是提高搜索速度或减少输出结果中不理想的结构等，可以根据实际情况选择使用或修改。

4.5.2 三维（化合物）全 sp^2 氮化硼

以三维 sp^2 杂化 BN 晶体结构为例，我们先根据六方氮化硼（h-BN）中 B, N 原子的成键特征，分析出成键列表要求为：B 原子周边需要 3 个 N 原子，N 原子周边需要 3 个 B，不允许出现 B-B 键和 N-N 键；其中 B 原子和 N 原子均为 3 配位 sp^2 构型，键长键角为确定值：1.42 Å 和 120°；所以相应的输入文件 para.ini 为：

```
RANDMOD=0                                #普通随机模式。
GID=75-230                                #选择 75 到 230 号空间群。
LCPARA= 3-12 3-12 3-12 30-150 30-150 30-150 #晶格参数随机范围。
AELE= 5 7                                #两种元素，硼和氮。
AELENUM= 1-4 1-4                          #非等价原子数，与 AELE 对应。
ADDBONDLIST 5 7 7 7                        #每个硼原子与 3 个氮成键。
ADDBONDLIST 7 5 5 5                        #每个氮原子与 3 个硼成键。
BONDANG[5]=120                             #硼原子键角参考值
BONDANG[7]=120                             #氮原子键角参考值
BONDLEN[5][7]=1.45                         #硼-氮键长的参考值
BONDLENTOLER=0.12                          #可选，键长平均容差。
BONDLENERMAX=0.2                           #可选，键长最大容差。
BONDANGTOLER=0.15                          #可选，键角平均容差，一般比键长大。
BONDANGERMAX=0.22                          #可选，键角最大容差，一般比键长大。
ATOMNUM=4-500                              #可选，限制晶胞中的实际原子数。
BONDRINGMIN=4                              #可选，设置最小环为 4，排除 3 环。
```

可以看到，与单质相比，区别只在于 AELE、AELENUM、ADDBONDLIST、BONDANG、BONDLEN 需要对应添加每种元素的设置。此外，因为 BN 化合物中一般没有 B-B 键或 N-N 键，所以不需要对应的 ADDBONDLIST 或者 BONDLEN。

如果不是通过 ADDBONDLIST 来精确规定各种元素（节点）的成键列表，而是通过 LINKMAX[6]=3 和 LINKMAX[7]=3 来模糊指定配位数，这时就需要配合参数 BONDLEN[6][6]=负值（如-1.45）和 BONDLEN[7][7]=负值来排除 B-B 键和 N-N 键。这个例子展示了 RG2 对化合物的搜索，包括二元化合物如常见的半导体碳化硅，砷化镓，二氧化硅，以及任意多元化合物。

4.5.3 二维（层状）磷烯异构体

随着科学技术水平的提高，越来越多的二维层状材料被人们制备出来；在制备二维层状材料的众多方法中，自下而上的自组装生长法可能因基底，温度，压强等实验条件的不同而制备出不同的异构体材料，是晶体结构预测工作中值得关注的一个重要方面。这里，我们就以搜索可能的磷烯异构体为例来展示 RG2 程序的层状材料搜索功能。我们可以从实验上已经制备得到的黑磷烯和蓝磷烯结构为例进行分析。从黑磷烯和蓝磷烯的晶体结构中可以看到，磷原子之间倾向于以 sp^3 杂化轨道形成 3 配位共价键，键长键角大致为 2.2 Å 和 105°；因此，这一案例中的搜索参数可设置为：

```

RANDMOD=0                #普通随机模式。
DIMENSION=2               #设置二维搜索，会自动采用层群。
GID=1-80                  #对称群范围，层群有 80 个。
LCPARA=6-16 6-16 5 90 90 30-150 #注意，此时（DIMENSION=2 开启时）第 3
    个数字表示层厚，同时 c 垂直于 ab 平面，所以对应的两个角度为 90 度。
VACUSIZE=15               #可选，真空层厚度。
AELE= 15                  #只有一种元素：磷。
AELENUM= 1-15             #层群对称性弱，可使用更多非等价原子。
ADDBONDLIST 15 15 15 15  #每个磷原子与另外 3 个磷原子成键。
BONDANG[15]=105           #sp3 型 3 配位共价键的键角为约 105 度。
BONDLEN[15][15]=2.2       #磷-磷键长的参考值为 2.2 Å。
BONDLENTOLER=0.10        #可选，键长平均容差。
BONDLENERMAX=0.15        #可选，键长最大容差。
BONDANGTOLER=0.20        #可选，键角平均容差，一般比键长大。
BONDANGERMAX=0.25       #可选，键角最大容差，一般比键长大。
ATOMNUM=4-500            #可选，限制晶胞中的实际原子数。
BONDRINGMIN=5            #可选，设置最小环为 5，排除 3、4 环。

```

二维搜索的开关是 DIMENSION=2，此时 GID 表示层群编号，范围最大 1-80；同时要注意晶格 LCPARA 的设置，RG2 中默认二维结构平面在 ab 平面，此时 c 值表示层厚，同时需要设置 ab 与 c 垂直（即 $\alpha=\beta=90^\circ$ ）；另外，真空层厚度 VACUSIZE 为可选参数，默认值为 12 Å，其与 LCPARA 的第三个参数之和即为实际的基矢 c 的长度；最后，层群对称性较弱，可以使用更多的非等价原子。

4.5.4 二维（平面）石墨烯异构体

二维六角蜂窝状石墨烯是打开二维材料世界大门的先驱材料，近二十年来一直是凝聚态物理，计算材料科学等领域的研究热点。从几何上来说，石墨烯可以存在众多丰富的同素异构体。在理论上，一些具有不同结构和功能的二维石墨烯异构体相继被人们提出，它们当中一些结构的片段或是晶体已经在实验上得到合成。这里，我们就以二维纯平的石墨烯异构体为例来展示 RG2 对于平面二维结构的搜索功能。从石墨烯及其低能量异构中可以看到，其中碳原子之间倾向于以 sp^2 型共价键与周围碳原子形成 3 配位周期性网络。对应参数可设置为：

RANDMOD=0	#普通随机模式。
DIMENSION=2	#设置二维搜索。
GID=1-80	#对称群范围，层群有 80 个。
LCPARA=6-16 6-16 0 90 90 30-150	#注意，第三个数字层厚设置为 0。
VACUSIZE=20	#可选，设置真空层厚度为 20。
AELE= 6	#只有一种元素：碳。
AELNUM= 2-48	#单层结构对称性弱，可用更多非等价原子。
ADDBONDLIST 6 6 6 6	#每个碳原子与另外 3 个碳原子成键。
BONDANG[6]=120	# sp^2 型共价键键角为 120 度。
BONDLEN[6][6]=1.426	#碳-碳键长参考值约 1.426。
TMAT=1 0 0 0 1 0 0 0 0	#优化时限制原子只在 ab 平面内移动。
BONDLENTOLER=0.10	#可选，键长平均容差。
BONDLENERRMAX=0.15	#可选，键长最大容差。
BONDANGTOLER=0.20	#可选，键角平均容差，一般比键长大。
BONDANGERRMAX=0.25	#可选，键角最大容差，一般比键长大。
ATOMNUM=4-500	#可选，限制晶胞中的实际原子数。
BONDRINGMIN=5	#可选，设置最小环为 5，排除 3、4 环。

为得到单原子层的平面二维结构，可以通过设置 LCPARA 在生成随机坐标时限制 c 方向厚度为 0，使得所有原子的 c 坐标为相同的初始值；同时设置原子移动向量附加矩阵 TMAT=1 0 0 0 1 0 0 0 0 来限制原子只能在 ab 平面内移动，使得在结构优化过程中，所有原子都被限制在二维平面上。

4.5.5 二维（平面）石墨相 C_3N_4

接下来，我们将以搜索二维石墨相 C_3N_4 的案例来向读者展示 RG2 中可以利用 ADBONDLIST 的“并集”属性来实现搜索同一元素具有不同配位数的晶体结构构型。我们从常用的二维石墨相 C_3N_4 模型中可学习到，其中 C 原子为 3 配位的 sp^2 型共价键，周围全是 N；而 N 原子有 2 配位和 3 配位两种成键方式，它们的周围全都是 C 原子。因此，我们可以用如下 para.ini 对其他可能的异构体进行搜索：

```

RANDMOD=0                #普通随机模式。
GID=1-80                  #层群编号范围。
DIMENSION=2               #搜索层状或二维材料。
LCPARA=3-12 3-12 0 90 90 30-150 #晶格参数随机范围，厚度为零。
VACUSIZE=20               #晶格 c=20+0=20。
TMAT=1 0 0  0 1 0  0 0 0  #只优化 x,y 坐标。
AELE= 6  7                #搜索 2 种节点，不投影就是碳和氮。
AELENUM= 1-3  1-3         #随机撒 1-6 个非等价碳原子。
ADDBONDLIST  6  7 7 7     #每个碳原子与周围 3 个氮原子成键。
ADDBONDLIST  7  6 6 6     #每个氮原子与周围 3 个碳原子成键。
ADDBONDLIST  7  6 6       #每个氮原子与周围 2 个碳原子成键。
BONDANG[6]=120            #碳原子键角参考值为 120 度。
BONDANG[7]=120            #氮原子键角参考值为 120 度。
BONDLEN[6][7]= 1.45       #碳氮键长标准为 1.45。

```

注意，除了通过为氮元素同时设置两种成键列表，也可以将 2 配位和 3 配位的 N 当作两种不同类型的节点，临时用两种元素代替，比如用 8 和 9 两种编号分别表示，再用参数：MAPELE=7 8 9，设置在输出时将 8 和 9 都替换回 7 号元素氮。

第 5 章 三维全 sp^3 碳晶体结构的系统搜索

5.1 引言

碳 (Carbon) 是元素周期表中第 6 号元素, 电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^2$, 其中包含了 4 个价电子; 碳的这种电子组态使它具有活跃的的化学性质, 能与几乎所有其他元素进行化学反应生而成各种各样的化合物。碳原子发生化学反应时能采取不同形式的杂化方式来适应各种不同的配位环境。例如, 碳原子在形成碳单质时可以形成四面体 sp^3 键 (4 配位烷键), 三角形 sp^2 键 (3 配位烯键) 和直线型 sp 键 (2 配位炔键); 自然界中分布着丰富的碳同素异构体, 例如石墨, 碳黑, 无定型, 金刚石和六角金刚石等; 碳材料人类生活和生产实践中的重要物质材料 (石墨润滑剂和金刚石刀具等) 和能源来源 (木炭和煤等), 对于人类的生存和发展十分重要。仅从几何上来看, 能满足碳原子成键特征的周期性节点网络非常多, 其数量几乎为无穷大; 即便剔除那些不满足物理要求 (动力学不稳定, 弹性力学不稳定或热力学稳定性极差) 的部分, 碳晶体结构状态空间仍然十分巨大。随着科学技术的发展与进步, 一些新型碳晶体被人们发现或制备出来; 例如三维低密度的 T-碳 (T-carbon) ^[165-167] 和冷压缩碳笼子合成的 V-碳 (V-carbon) ^[168], 具有磁性的 Q-碳 (Q-carbon) ^[169], 二维石墨烯^[63] 及其异构体^[170, 171], 二维石墨炔^[55] 及其异构体^[56-59, 172], 准一维的碳纳米管^[173] 和准零维的富勒烯^[174], 以及一些实验已证实存在但结构仍然未知的同素异构体 (如陨石中发现的超级立方碳^[98], 超级六角碳^[94-96] 和其他一些形式的碳结构等^[97]) 等; 尽管这些已证实的碳材料在碳晶体结构状态空间中只是冰山一角 (理论预测的碳晶体已有 500 多个, 见碳结构数据库 SACADA^[175]), 它们的发现还是给探索新型碳晶体结构的人们给予了极大的肯定和鼓励。

为了从理论上提出更多可能的碳晶体结构用于解释实验和指导实验 (寻找新型功能碳材料), 我们在本章中利用自主开发的晶体结构预测软件 RG2 对可能存在的三维全 sp^3 碳晶体结构进行系统搜索; 基于初级版本的 RG2 我们共发现了 284 个全新的碳晶体结构构型, 14 个可用于解释冷压石墨形成超硬碳的候选结构, 1 个新型碳笼子结构, 3 个只包含碳六环的立方碳, 一系列成对出现的手性碳晶体和 1 个具有最大禁带宽度的超硬超级立方碳。这些研究结果已发表在美国物理学学会 APS 主办的物理学学术期刊《物理学评论快报》和《物理学评论 B》上^[130, 131]。

5.2 基于 RG2 对 75 到 230 号空间群的系统扫描

从金刚石，六角金刚石以及大量已提出的低能量三维全 sp^3 碳的晶体结构中可以看到，全 sp^3 碳晶体的成键列表十分简单，它要求每一个碳原子要与邻近的 4 个碳原子成键，即(C: C C C C)；将这一成键列表写成 RG2 的输入格式便是 ADDBONDLIST 6 6 6 6 6；我们以金刚石中 C-C 键的键长和键角为标准，就可以在 RG2 输入文件 para.ini 中提出要求：BONDLEN[6][6]=1.54 Å 和 BONDANG[6]=109°；再设置一下空间群的搜索范围 (GID=75-230)，非等价原子数目要求，键长键角容差等基本要求后，便可得如图 5.1 所示的输入文件 para.ini。将输入文件和 RG2 软件 (linux 版本的 rg2 和 windows 版本的 rg2_gui.exe) 放置在同一目录，就可提交搜索任务进行搜索，RG2 能够快速的输出满足几何要求的候选结构。

```
>>cat para.ini
RANDOM=0          #随机模式
GID=75-230        #空间群挑选范围,此次搜索只关心四角，六角和立方晶系
LCPARA= 3-30 3-30 3-30 30-150 30-150 30-150 #晶格参数随机范围
AELE= 6           #搜索只有一种节点碳
AELENUM= 1-6      #随机撒1-6个非等价碳原子
ADDBONDLIST 6 6 6 6 6 #每个碳周围4个碳
BONDANG[6]=109    #键角标准参照值
BONDLEN[6][6]=1.54 #6，6允许成键，键长标准参照值为1.54
BONDLENTOLER=0.12 #键长平均误差上限
BONDLENERMAX=0.2  #键长最大误差上限
BONDANGTOLER=0.15 #键角平均误差上限
BONDANGERMAX=0.22 #键角最大误差上限
ATOMNUM=1-500     #总原子数要求
BONDRINGMIN=4     #最小环为4，用于快速跳出包含3环的高能量结构
```

图 5.1 RG2 搜索三维全 sp^3 碳晶体结构时的参数设置。

此次搜索 RG2 输出了大量满足要求的结构；去除重复的结构和前人已提出碳晶体外，还有 281 个属于全新的碳结构。值得注意的是，此次搜索仅用一台台式 PC 机的单个 CPU 在 3 天完成；除一些比较特殊的结构（例如，包含碳 3 环的 T-碳^[165]和 hcp-C3^[176]等，以及一些用特殊办法搭建的超级碳结构^[177-179]）外，SADACA 数据库中收录的 95 个四角，六角和立方晶系的全 sp^3 碳结构有 57 个在这一次搜索中都能被 RG2 找到。为了方便管理（特别是去重复）这些晶体结构，我们提倡^[131]用它们的空间群号 (No)，非等价原子数 (Ne)，晶格常数映射字符（将晶格 a, b, c 根据大小映射到 26 个字母 a-z 和 A-Z），杂化配位方式 (H=3, 4 或 34) 和防重名编号 (i) 构建名字 “No-Ne-abc-H-i” 来对它们进行命名。在此次搜索到的 281 个晶体结构中，单胞原子数大于 40 的就有 129 个，单胞原子数大于 100 的有 35 个，单胞原子数大于 200 的有 5 个，这些结果充分展现了 RG2 对大尺寸晶体结构的搜索能力。

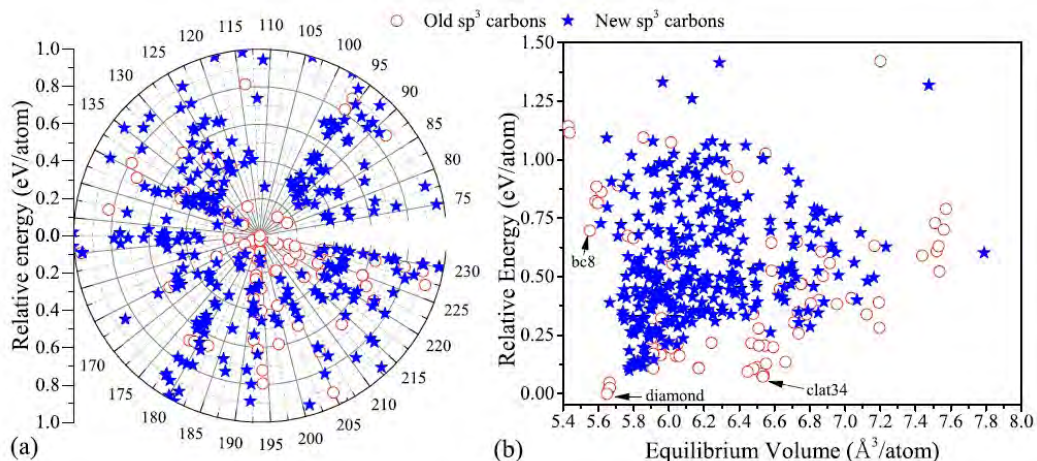


图 5.2 (a)三维全 sp^3 碳晶体结构在 75-230 号空间群中的分布图; (b)三维全 sp^3 碳晶体结构能量-体积分布图; 蓝色五角星代表新结构 (281 个), 红色圆圈代表旧结构。

随后, 我们利用基于密度泛函理论的第一性原理计算软件 VASP 对这些新型碳晶体结构的能量稳定性进行研究, 并将它们与 SADACA 数据库^[175]中收录的 95 个的四角, 六角和立方晶系的全 sp^3 碳结构进行比较讨论, 计算结果如图 5.2 所示; 从图中可以看到, 我们所预测的 281 个碳晶体结构绝大多数处于 100-1000 meV/atom 的这一能量区间, 参照 SACADA 中的 500 多个结构, 属于相对比较稳定的; 对于这 281 个新结构中一些低能量的或有结构特色的碳晶体, 我们还进一步研究了它们的动力学稳定性, 电学性质和力学性质等; 在本章接下来的部分中, 我们将按晶系对所得研究结果进行详细介绍。

5.2.1 立方碳

通过文献学习我们了解到, 实验上确实发现了一些立方碳晶体的存在, 它们大多数晶体结构都还没有被确定下来^[98, 180-184]。也有不少科研工作者试图从理论上去预测和解释这些结构未知的碳晶体材料, 取得众多有价值的研究结果^[97, 185-188]; 在著名的 Samara 碳晶体结构数据库 (SACADA) 中, 就存放着 38 个全 sp^3 的立方碳晶体结构, 例如金刚石, BC8^[189, 190], T-carbon^[165], Fcc-C34^[191] 和 SC-C46^[191]等; 本次搜索中我们的 RG2 能快速搜索到这些小尺寸立方碳结构; 对于那些过于庞大的特殊晶体结构, 如 clathrates I-100, clathrates I-280, clathrates II-100, clathrates II-280, clathrates II+Iva 和 clathrates I+I 等^[177-179]并没有被 RG2 发现; 除了能搜索到这些旧结构外, 我们的 RG2 一共发现了 65 个全新的三维 sp^3 碳晶体结构, 它们的结构与能量信息可在我们已发表工作^[131]的附件列表和图 FigS1 (a)中看到。

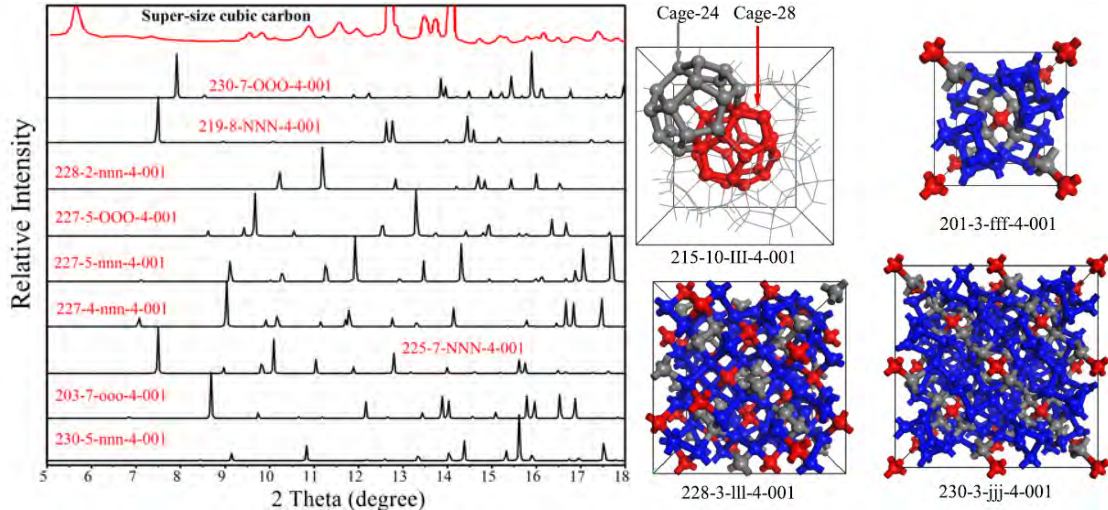


图 5.3 左图为 RG^2 在立方空间群中搜索到的 9 个大尺寸碳晶体结构的 XRD 模拟图和实验上发现的超级立方碳实验结果的对比；右图为笼子结构 215-10-III-4-001，201-3-fff-4-001，228-3-III-4-001 和 230-3-jjj-4-001 的晶体结构透视图。

在我们搜索到的 65 个三维全 sp^3 立方碳中存在一些晶格常数非常大的体系，它们是 230-7-OOO-4-001（304 原子/晶胞），224-10-KKK-4-00（226 原子/晶胞），224-10-kkk-4-001（220 原子/晶胞），230-5-nnn-4-001（208 原子/晶胞），230-5-MMM-4-001（208 原子/晶胞），227-9-PPP-4-001（170 原子/晶胞），221-7-JJJ-4-001（160 原子/晶胞），230-4-LLL-4-002（156 原子/晶胞）和 230-4-LLL-4-001（156 原子/晶胞）；此外，一些名字中包含“NNN”，“nnn”，“OOO”和“ooo”的体系（230-7-OOO-4-001，219-8-NNN-4-001，228-2-nnn-4-001，227-5-OOO-4-001，227-5-nnn-4-001，227-4-nnn-4-001，225-7-NNN-4-001，203-7-ooo-4-001 和 230-5-nnn-4-001）的晶格常约为 14.7 \AA ，这与在陨石冲击坑中发现的超级立方碳非常接近；遗憾的是，它们的 XRD 模拟结果并不能很好的解释实验结果（如图 5.3 左图所示）；但这些结果表明， RG^2 已经有能力对大尺寸晶体结构进行预测，这为我们在将来某一天能解释实验上发现的这一超级立方碳^[98]带来了希望。

在图 5.3 右图中还给出了一些比较有意思的晶体结构，其中 215-10-III-4-001 具有典型的笼状结构特征，其能量比金刚石结构高了 269 meV/atom ，比实验上已经合成的 T-carbon^[149-151]和理论预测的 BC8^[189, 190]都更加稳定；215-10-III-4-001 在结构上与前人提出的 FCC-C34^[191]，Hex-C40^[191]和 SC-C46^[191]非常相似，它们都可以由碳笼 C20，C24 和 C28 等以共边或共面的方式拼接组成，是水合物中常出现的笼状结构。在我们的附件材料中已经证实了 215-10-III-4-001 是动力学和弹性力学稳定的，并且

属于透明、超硬绝缘体材料。在图 5.3 右图中的另外三个全 sp^3 立方碳晶体非常特别——它们的结构中仅包含有 6-元环，我们将这三个结构分别命名为 201-3-fff-4-001, 228-3-lll-4-001 和 230-3-jjj-4-001。值得一提的是，这种不包含 4-, 5-, 7-, 8-, 9-元环的三维全 sp^3 立方碳晶体结构在拓扑上是比较稀少的，在所有前人提出的 65 个全 sp^3 立方碳中只有金刚石、BC8^[189, 190]和 BC12^[188]满足这一特别的几何拓扑特征。

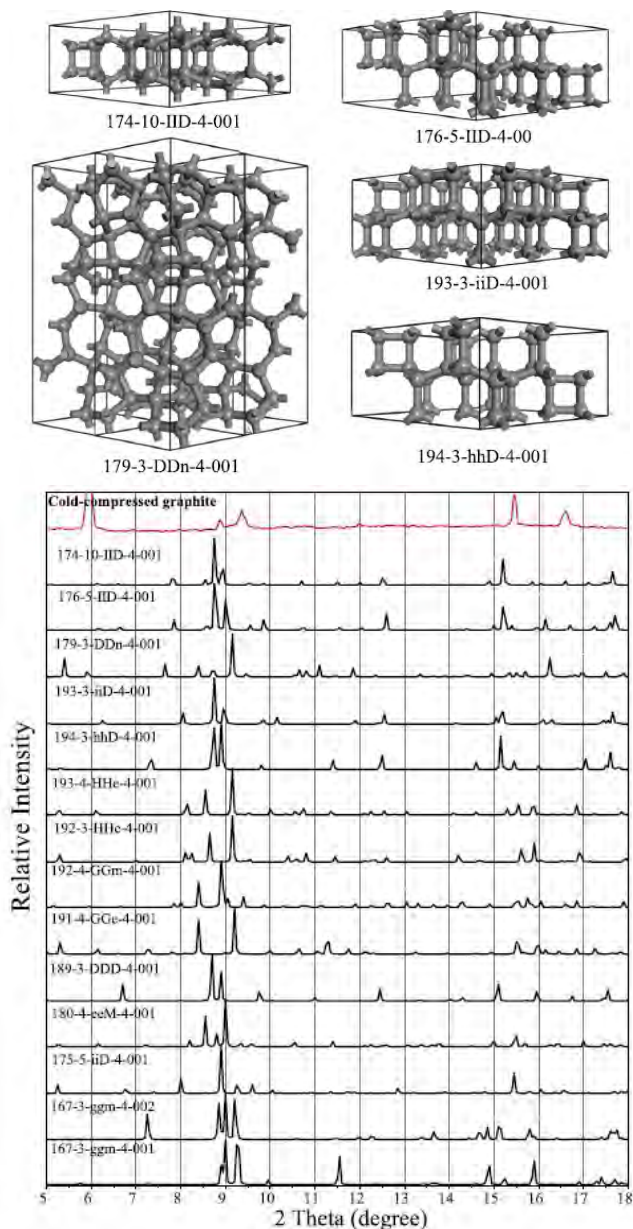


图 5.4 上图为 RG2 在六角空间群中搜索到的五个能量最低的晶体结构 174-10-IID-4-001, 176-5-IID-4-001, 179-3-DDn-4-001, 193-3-iiD-4-001 和 194-3-hhD-4-001；下图此次 RG² 在六角空间群中搜索到的 14 个可以由石墨相变而得到的晶体结构的 XRD，以及实验上通过冷压缩石墨合成的超硬透明碳相的 XRD。

5.2.2 六角碳

大家最熟知的六角碳晶体结构是石墨和六角金刚石 (2H-diamond)，其中石墨是全 sp^2 的；在过去几十年里，人们从理论上提出了大量三维全 sp^3 六角碳晶体结构；SACADA 收录的数据表明，这种三维全 sp^3 六角碳晶体至少已经有 35 个，包括 4H-diamond, 6H-diamond, 12R-diamond^[192]，手性结构 CFSs^[193]和 Hex-C40^[191]等。在我们的此次搜索中，RG2 除了找到绝大多数的这些已知六角碳外，还发现 92 个全新全 sp^3 六角碳晶体结构。它们的能量-体积关系可在图 5.2(b)和我们已发表工作^[131]的附件图 FigS1 (b)中看到，其中有一些全新的六角碳晶体在能量上比大多数的旧结构要稳定；在图 5.4 上部分给出的是几个结构上可以由全 sp^2 石墨相变得到的低能量全 sp^3 六角碳，它们分别为 174-10-IID-4-001 (166 meV/atom)，176-5-IID-4-001 (125 meV/atom)，179-3-DDn-4-001 (196 meV/atom)，193-3-iiD-4-001 (114 meV/atom) 和 194-3-hhD-4-001 (145 meV/atom)；这些新型六角碳的能量稳定与前人用来解释冷压缩石墨相变产物^[194]的 M-Carbon^[195, 196]，W-Carbon^[197]，Z-Carbon^[198-200]和 S-Carbon^[201]相当，而且在动力学上（见已发表工作附图 FigS2^[131]）和弹性力学上（见已发表工作附表 S4^[131]）都是稳定的；另外，从我们附件中给出的能带结构，带隙值和力学性能评价参数（硬度和模量等）等可以看出，在力学、光学和电学性质上这些六角碳也都属于超硬透明的绝缘体。

事实上，在此次搜索中我们总共发现 14 个可以由全 sp^2 石墨发生相变而得到的全 sp^3 六角碳晶体结构；值得注意的是，所有前人提出来解释冷压石墨相变产物的超硬碳晶体中没有一个是六角的，这引起了我们进一步的研究兴趣。如图 5.4 下所示的是这 14 个潜在候选晶体结构的 XRD 模拟图，在图中我们放入了实验的测量结果^[194]用作对比。可以看到，与 M-Carbon^[195, 196]，W-Carbon^[197]，Z-Carbon^[198-200]和 S-Carbon^[201]等一样，这些 14 个全新的六角超硬透明绝缘碳晶体也能在一定 XRD 上解释实验结果。我们目前还不能确定实验所合成的超硬透明相是哪一个具体晶体结构，但这些结果很好的表明了冷压石墨相变过程的复杂性和产物多样性，试验得到的生成产物有可能是众多候选结构的一种混合相。

在搜索得到的 92 个全新六角碳中，存在一些成对出现的手性结构，它们主要分布在手性空间群 152/154, 169/179, 178/179 和 180/181 中；在图 5.5 中我们展示了前人提出的手性结构 CFSs (P6122/P6522)^[193]和我们发现的手性结构 169-4-FFe-4-001 /170-4-FFe-4-001 作为例子。此外，我们的工作中还得到两个晶格常数接近实验上所

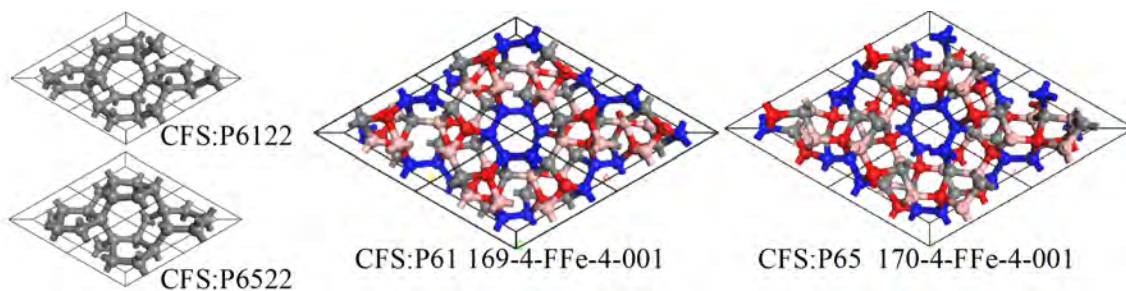


图 5.5 左图为已知的手性晶体结构：CFS:p6122/p6522；右图为 RG2 搜索到的其中一对六角手性晶体结构：169-4-FFe-4-001 /170-4-FFe-4-001，其中不同颜色用于区分不同的非等价原子。

发现的超级六角碳^[94-96] (chaoite, $a = 8.948 \text{ \AA}$, $c = 14.078 \text{ \AA}$)，它们是 193-6-IIIm-4-001 (637 meV/atom) 和 193-6-IIIm-4-001 (362 meV/atom)，晶格常数分别为 ($a=9.47 \text{ \AA}$ 和 $c=12.84 \text{ \AA}$) 和 ($a = 8.95 \text{ \AA}$ 和 $c=13.27 \text{ \AA}$)。有趣的是，172-26-iiM-4-001 在结构上可以由石墨直接发生相变而得，这与实验上直接处理石墨而合成 chaoite 的事实非常接近。但非常遗憾，无论 193-6-IIIm-4-001 还是 172-26-iiM-4-001，都没有办法很好的解释实验所测量得到的 XRD 数据^[94-96]。

5.2.3 四方碳

实验上经常会报导关于四角硅晶体存在的存在^[103, 202]，然而关于四角对称性碳晶体的实验报导却特别少；根据我们的文献调研，目前实验上只报导过一个四角碳；它被称作 P-diamond 的^[203]，晶格常数为 ($a=3.68 \text{ \AA}$ 和 $c = 3.47 \text{ \AA}$)。尽管实验上已经

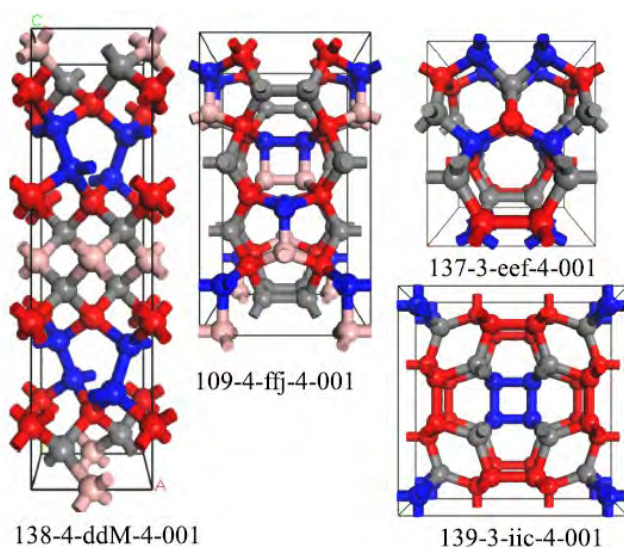


图 5.6 RG2 在四角空间群中搜索到的四个低能量碳晶体结构 138-4-ddM-4-001, 137-3-cef-4-001, 109-4-ffj-4-001 和 139-3-iic-4-001；图中不同颜色用于区分不同的非等价原子。

给出明确的晶格信息，而且这一碳结构的尺寸也相对较小，可理论上至今没有人找到这一四角碳材料的候选晶体结构。事实上，人们已经提出的可能的四角碳晶体结构至少 28 个，其中一些具有良好的能量稳定性，例如 T12^[204] (108 meV/atom)，clathrates III^[205] (113 meV/atom) 和最近提出的 P41212^[206] (132 meV/atom)；我们此次搜索一共发现 142 个全新的四角碳（大多数前人提出的四角碳也能被 RG2 搜索到），其中 138-4-ddM-4-001 (139 meV/atom)，137-3-eef-4-001 (207 meV/atom)，109-4-ffj-4-001 (261 meV/atom) 和 139-3-iic-4-001 (264 meV/atom) 这四个结构拥有不错的能量稳定性，它们的晶体结构如图 5.6 所示；另外我们还进一步通过声子谱和弹性常数的计算证明了这四个低能量四角碳晶体结构的动力学和弹性力学稳定性；并通过第一性原理计算发现它们也都是超硬的透明绝缘体，具体的研究结果可以在我们已发表论文的附件材料^[131]中学习。

我们也在 92, 96 这对手性空间群中发现了一些成对出现的手性晶体结构，例如 92-6-HHC-4-001 (96-6-HHC-4-001) 和 92-4-ggD-4-001 (96-4-ggD-4-001)，在图 5.7 中我们展示了这两对四角碳晶体经第一性原理优化后的晶体结构图；这两个新型四角手性碳晶体结构的相对能量分别为 318 meV/atom 和 391 meV/atom，与最近提出的 P41212 (P43212)^[206] 具有相当的稳定性。还有一些其他的四角手性结构可以在我们已发表论文的附件中找到，例如 92-4-eei-4-001 (303 meV/atom)，96-3-eeE-4-001 (685 meV/atom) 和 96-2-CCi-4-001 (338 meV/atom)。考虑到我们此次工作的重心是对基于群论图论和随机策略的晶体结构预测软件 RG2 进行测试，而不是对每一个所预测的碳晶体结构都进行详细的性质研究，这些四角的或六角的手性碳晶体的动力学和弹性力学稳定性，以及基本的电学和力学性质就不在此作过多讨论。

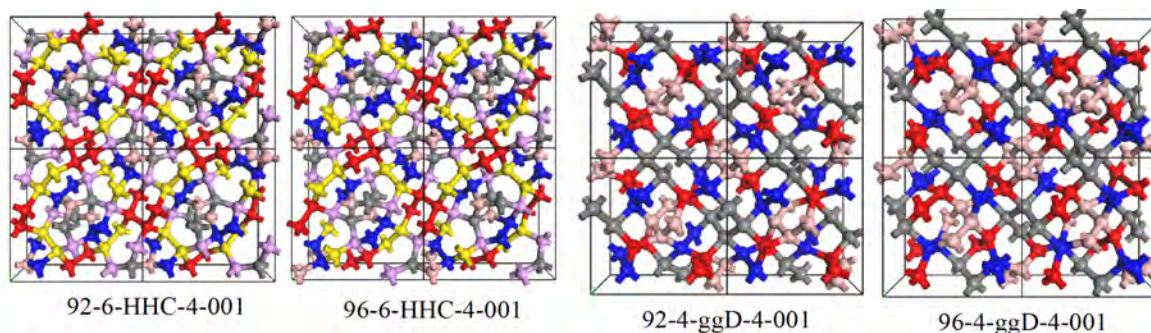


图 5.7 RG2 在四角空间群中搜索到的两对手性晶体结构模型 92-6-HHC-4-001 (96-6-HHC-4-001) 和 92-4-ggD-4-001 (96-4-ggD-4-001)；图中不同颜色用于非等价原子示意。

5.3 三个新型低能量碳晶体

除前面提到的 281 个全新的 sp^3 碳晶体结构之外，在随后的 RG2 测试搜索中，我们还找到一些有趣的 sp^3 碳晶体结构，特别是三个具有可观能量稳定性的透明超硬碳晶体结构^[130]Pbam-32, P6/mmm 和 I-43d。在图 5.8 中我们给出了 Pbam-32, P6/mmm 和 I-43d 作为碳单质时的晶体结构，分别属于正交晶系，六角晶系和立方晶系，晶胞中各自包含 32, 36 和 188 个碳原子；第一性原理计算结果表明，Pbam-32, P6/mmm 和 I-43d 相对于金刚石结构的平均能量分别为 96 meV/atom, 131 meV/atom 和 112 meV/atom，这比绝大多数前人提出的碳晶体结构都要稳定。此外，我们还计算了三者的弹性常数和晶格振动谱，确认它们在弹性力学和动力学上都是稳定的。基于所计算得到的弹性常数可计算得 Pbam-32, P6/mmm 和 I-43d 三者的维氏硬度分别为 83.58, 78.45 和 85.33 GPa，非常接近立方金刚石的 91.32 GPa，这表明三者都是潜在的超硬材料。电子结构的计算结果表明 Pbam-32, P6/mmm 和 I-43d 都是绝缘体，带隙分别为 5.97, 4.76 和 7.24 eV，因此它们在光学上将像金刚石一样透明。特别需要提到的是，I-43d 型立方碳 7.24 eV 的带隙值比金刚石的 5.32 eV 大了约 2 eV，是迄今为止发现的带隙最大碳晶体结构。有趣的是，I-43d 这一特殊的结构在硅、锗、锡等其他碳族元素中仍然表现出良好的稳定性，同时也都是带隙最大的同素异构体。关于这一部分内容还有很多有趣的研究结果，感兴趣的读者可以在我们发现的《物理评论快报》^[130]及其附件中找到。

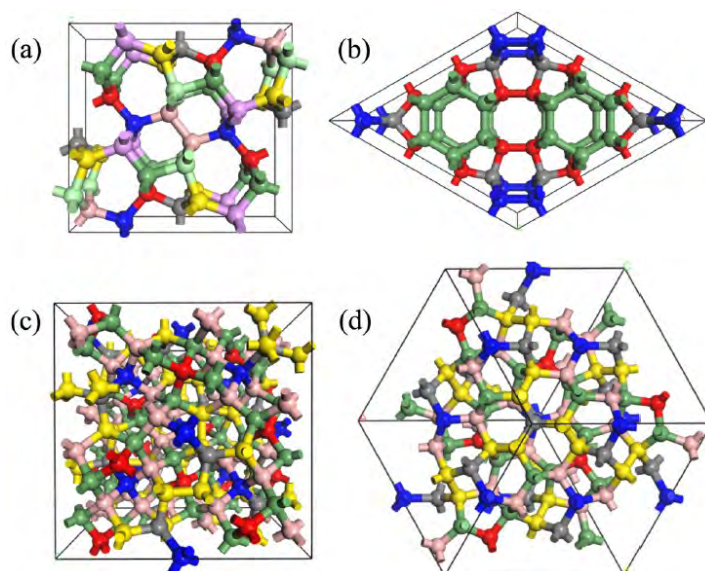


图 5.8 晶体结构 Pbam-32 (a)，P6/mmm (b) 和 I-43d (c) 的模型透视图；图中不同颜色用于区分不同的非等价原子；图 (d) 是立方相 I-43d 沿 111 方向的透视图。

5.4 本章小结

本章中我们基于自主开发的晶体结构搜索软件 RG2, 对四角、六角和立方晶系中的潜在三维全 sp^3 碳晶体结构进行系统搜索; 搜索中我们成功发现 281 个全新的三维碳晶体结构, 包括大量的大尺寸晶体结构 (原子数大于 40); 所得研究结果充分的证明了基于群论和图论的晶体结构随机预测方法的优越性和可靠性, 同样也证明了我们所开发晶体结构预测代码 RG2 的可靠性和高效性; 我们所预测的 281 个全新碳晶体结构在很大程度上丰富了碳同素异构体家族的晶体结构数据库, 为以后解释实验工作提供了丰富的候选结构; 相关研究工作连同基于群论和图论的晶体结构随机预测方法一起发表在凝聚态物理著名期刊《物理评论 B》上^[131]。此外, 我们还在进一步的搜索中发现三个新的全 4 配位三维周期性拓扑构型 (P6/mmm, Pbam-32 和 I-43d), 三者作为碳、硅、锆和锡晶体时都展现出优越的能量稳定性, 并且在动力学上和弹性力学上也都是稳定的; 最引人注目的是, 立方相的 I-43d 碳晶体结构具有接近于金刚石的维氏硬度 (金刚石: 91.32 GPa; I-43d: 85.33 GPa) 和比金刚石更大的电子禁带宽度 (金刚石: 5.32 eV; I-43d: 7.24 eV), 这一带隙是目前所有已知碳晶体结构中最大的禁带带隙; I-43d 硅也是目前所有已知硅晶体结构中带隙最大的一个; 相关研究成果发表在 18 年第 17 期《物理评论快报》上^[130]。

第 6 章 二维石墨烯异构体的系统搜索

6.1 引言

石墨烯的成功制备^[63]为人们打开了二维材料世界的大门，引起了人们对二维材料的研究热潮^[207-209]。石墨烯是由碳原子组成的二维六角蜂窝状结构，其中的每个碳原子都以 sp^2 杂化轨道与周围的三个碳原子形成化学键；碳原子有 4 个价电子，在使用 3 个与周围原子形成共价键之后，每一个碳原子还余下 1 个孤电子，它们之间又以较弱的 π 键结合形成网络，这种特殊的相互作用赋予了石墨烯独特的狄拉克锥（Dirac-cone）型半金属电子性质，超高的载流子迁移率^[63, 210, 211]和量子霍尔效应^[211-213]等。近年来，在石墨烯双层中发现的魔角超导态^[214, 215]又进一步激发了人们对石墨烯相关材料和物性的研究热情^[216-223]。

六角蜂窝状石墨烯格子并非碳原子以 3 配位方式铺满二维平面的唯一方式；在我们的工作之前，已经有大量二维全 sp^2 碳晶体结构被人们从理论上预测出来。例如，1996 年和 2000 年被人们提出来的 R57-1 和 R57-2，它们属于正交晶相，结构中只包含有碳 5 环和碳 7 环^[224-226]，还有仅包含碳 4 环和碳 8 环的 T-graphene^[227-229]，以及由 Terrones 提出的海克尔型石墨烯^[226]H567 和 O567，由 Csanyi 等人提出的 ψ -graphene^[230, 231]，通过缺陷工程^[232-235]构建的 Dimerite-I, Dimerite-II, Dimerite-III, octite-M1, octite-M2, octite-M3 和 octite-SC，包含了 4-6-8 环的 W-net 和 C-net^[236, 237]，由石墨烯片段组成的超晶格（Pza-C10）^[238]，包含 5-6-8 环的 HOP-graphene^[239]， δ -graphene^[240]和 pentahexoctite^[241]，只包括 5-8 边 PO-graphene^[242, 243]（OPG-Z 和 OPG-L），可由 5-7 边形碳连组装而成的低能量 Phagraphene^[170]和 TPH-graphene^[171]等。这些理论上预测的二维碳晶体结构绝大多数在能量上都比实验上已经合成的碳 60 和石墨快要稳定，是很有希望在实验上制备得到的。例如，T-graphene 纳米条带^[244]，Phagraphene^[171]和 TPH-graphene^[171]都已经在实验上合成得到。

考虑到目前制备石墨烯的方法中存在自下而上的分子自组装策略（化学或物理气相沉积法，分子束外延生长法等），生成产物的具体晶体结构构型会受前驱体，基底，温度，压强等因素的影响而存在差异；也就是说，其他可能构型的二维碳晶体结构是有机会被实验制备得到的，石墨炔^[55]，T-graphene 和 Phagraphene 的片段^[171, 244]就是很好的例子；因此，从理论上去预测尽可能多的二维碳晶体结构是一件非有意义的事情；它可以为实验提供候选结构用于解释实验结果，甚至可以提前发现一些

具有新奇物理性质的二维碳晶体结构，来激发和指导实验工作者进行新型二维功能碳材料的探索。在本章中，我们结合自主晶体结构预测软件^[131]RG2 和第一性原理计算软件 VASP 对可能存在的二维全 sp^2 碳晶体结构进行系统搜索，取得了丰富的成果；我们的搜索是在 RG2 代码编写和完善的过程中分阶段进行的，主要的结果共有 3 组，总共发现了 1179 个全新的二维石墨烯异构体；这一部分所取得的研究结果已通过 3 篇学术论文^[133, 152, 155]（阶段性成果）的形式向国际同领域的学者进行分享；接下来，我们就按时间顺序分别对这 3 篇论文进行详细介绍。

6.2 搜索过程及输入文件

对石墨烯和一些低能量石墨烯异构体的晶体结构进行分析，我们得到二维全 sp^2 碳晶体中的成键列表为 (C: C C C)；也就是说，每一个碳原子有且仅有 3 个近邻；这一成键列表要求在 RG2 中可用参数设置 ADDBONDLIST 6 6 6 6 来实现；以完美石墨烯中 C-C 键的键长和键角为参照标准，可将搜索中的键长和键角要求设置为 BONDLEN[6][6]=1.426 和 BONDANG[6]=120；需要提醒的是，我们要搜索二维纯平材料，需要使用二维模式并指定层厚为零，并将真空层厚度设置为一个比较大的值（DIMENSION=2；VACUSIZE=20），同时调用层群（GID=1-80 号）；为了保证结构是纯平的，我们在优化的过程中可以施加位移修饰矩阵来限制移动方向为沿 ab 平面（TMAT=1 0 0 0 1 0 0 0 0）；具体的输入文件中图 6.1 所示，与三维搜索时的主要差异已经用红色标记出来。在准备好输入文件（para.ini）之后，接下来的搜索过程和搜索三维体系是一样的，这里我们就不再重复叙述。

```
>>cat para.ini
RANDOM=0                #随机模式
GID=1-80                #层群挑选范围
DIMENSION=2             #搜索层状材料
LCPARA= 3-12 3-12 0 90 90 30-150 #晶格参数随机范围，厚度为零
VACUSIZE=20              #晶格c=20+0=20
TMAT=1 0 0 0 1 0 0 0 0 #优化时z方向不动
AELE= 6                 #搜索只有一种节点6，也就是碳
AELENUM=1-15            #随机撒1-6个非等价碳原子
ADDBONDLIST 6 6 6 6     #每个碳周围3个碳---sp2
BONDANG[6]=120          #键角标准参照值
BONDLEN[6][6]=1.426     #6, 6允许成键，键长标准参照值为1.54
BONDLENTOLER=0.12
BONDLENERMAX=0.18
BONDANGTOLER=0.11
BONDANGERMAX=0.15
ATOMNUM=1-300
BONDRINGINC=4
```

图 6.1 RG2 搜索二维全 sp^2 碳晶体结构时的参数设置。

6.3 具有幻数稳定性的狄拉克锥型半金属石墨烯 SW-graphene

从文献调研和学习的结果我们知道，在 2019 年之前被人们从理论上提出的二维石墨烯异构体大约有 26 个^[133]；除去半导体型的 octite-SC^[235]在其原胞中包含 28 个原子外，其他结构原胞中的原子数都不大于 20；因此，我们在对 RG2 二维搜索功能用于搜索二维石墨烯异构体时仅关心原胞原子数少于 24 的情况，以此来快速的对方法可靠性和效率进行测试。我们的 RG2 在此次搜索中能重现绝大多数前人提出的二维 sp^2 碳结构；除此之外，我们还发现 33 个全新的低能量二维石墨烯异构体，如图 6.2 所示，更详细结果参见已发表的《物理评论 B》及其附件^[133]。值得注意的是，我们此次发现了一个在能量上比所有前人提出的二维碳都稳定的新型石墨烯异构体 SW-graphene，具体晶体结构信息可见已发表《物理评论 B》及附件^[133]。SW-graphene 在能量上仅比石墨烯高出 149 meV/atom，比前人提出的 ψ -graphene^[231]（159 meV/atom），octite-M1^[234]（199 meV/atom）和 Phagraphene^[170]（201 meV/atom）都要稳定；第一性原理计算结果表明也 SW-graphene 在动力学上也是稳定的，而且它能在室温下保持其基本的晶体结构特征。根据 SW-graphene 的结构特征，我们发现它可由 ethylene 和 benzene（cyclopentene 和 propylene）脱氢拼装而得到，具体的结构关系可在我们发表工作的附件材料中找到^[133]。

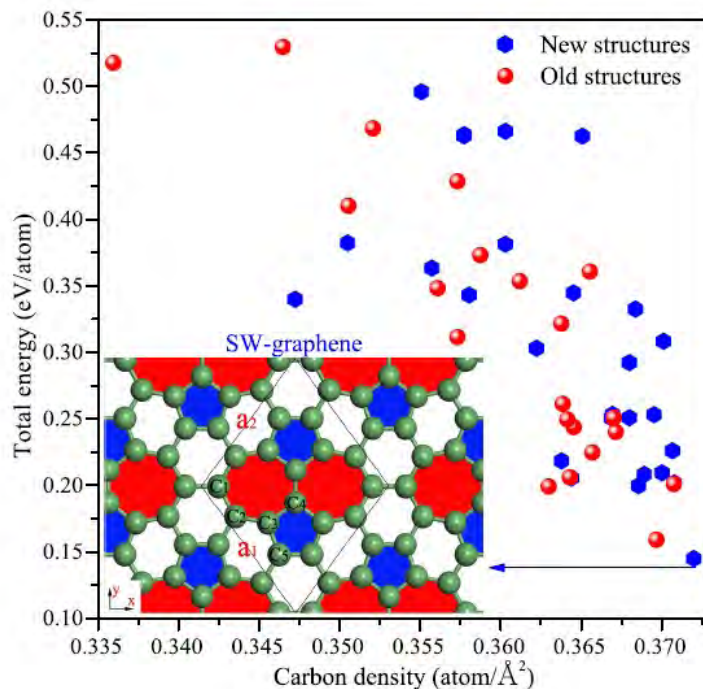


图 6.2 二维全 sp^2 石墨烯异构体（新：蓝色六边形，旧：红色小球）的能量-密度关系图。

图中插图为能量最低的异构体 SW-graphene 的晶体结构模型。

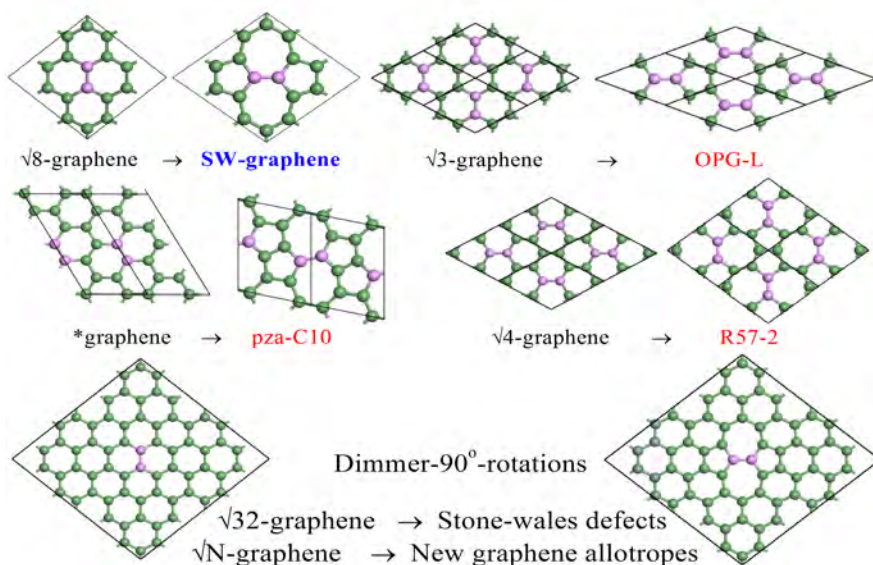


图 6.3 SW 型石墨烯异构体搭建示意图。

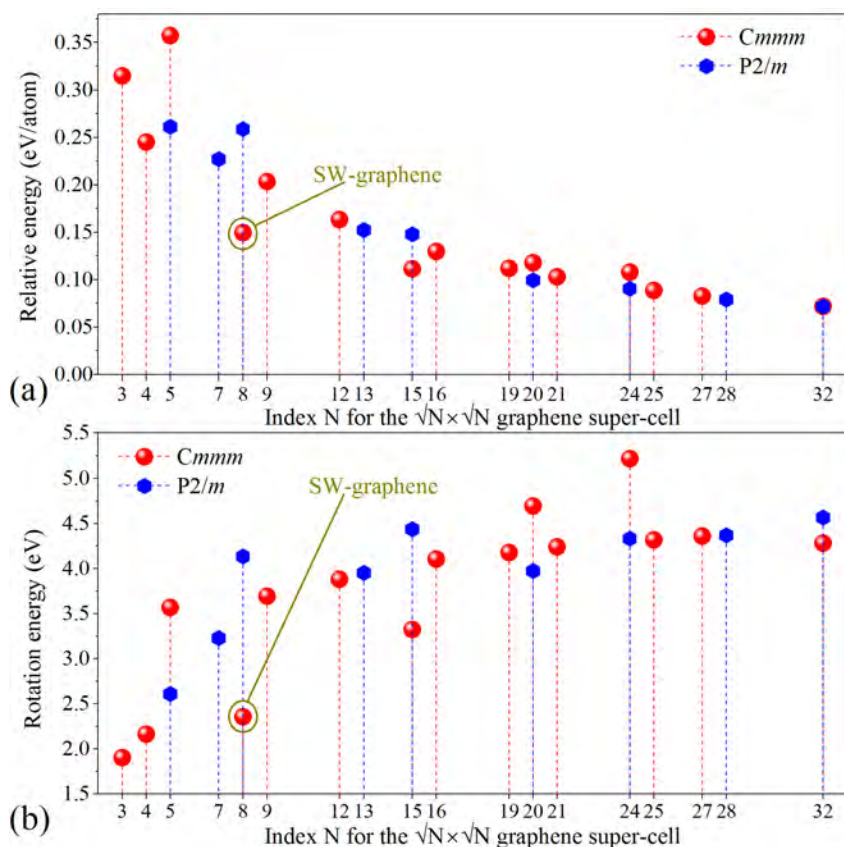


图 6.4 不同尺寸 SW-graphene (N=3-32) 平均能 (a) 和旋转能 (b) 的计算结果。

另外, SW-graphene 在几何上还可以通过在一个包含 16 个碳原子的石墨烯超胞中引入一个 SW 缺陷 (C-C 键旋转 90 度) 而得到, 如图 6.3 所示。受这一特征的启发, 我们随后通过在一组 $a=b$ 的不同尺寸的石墨烯超胞中引入一个 SW 缺陷来构

建更多类似的新型 SW 型石墨烯异构体，并利用第一性原理方法计算了他们的旋转能（添加 SW 缺陷前后的能量差异）和稳定性（平均原子能量），计算结果如图 6.4 所示。按照一般的理解，超胞晶格（ $a=b$ ）超大，系统中的非缺陷原子越多，其平均能量应该越低，但我们此次用 RG2 所发现的超胞尺寸 $N=8$ 的 SW-graphene 却比 $N=9$, 12 和 13 的结构更加稳定，这属于一种反常现象；这种小尺寸比大尺寸更稳定的反常现象在团簇研究中经常见到，被人们定义为“幻数”稳定性（例如 C_{60} 在碳笼子系列中的幻数稳定性）；因此，这里我们也将 SW-graphene 异构体中的超胞尺寸 $N=8$ 看作一种幻数。为了在物理上对这一“幻数”稳定性进行理解，经过一些计算和分析，最终我们综合了几何效应（晶格畸变能和原子弛豫能）和化学效应（电子弛豫能）两个方面的因素后，提出了“能级劈裂与反转”模型，来对 SW-graphene 中这一反常的幻数现象进行了定性的解释。

图 6.5 中我们给出了在电子弛豫、原子弛豫和晶格畸变三个过程中的旋转能和平均能量变化情况，可以看到，从左图的刚性旋转能上来看， $N=7, 8, 9, 12, 13$ 的情况下相关都不大，都约为 11 eV 左右。经过原子原子弛豫和晶格弛豫之后，各个超胞根据自身中“好”、“坏”原子的比例不同和对称性差异而释放出不同的能量而发生“能级劈裂”；可以看到， $N=8$ 的 Cmmm 异构体在原子弛豫和晶格弛豫之后放出的能量最多，这使得其系统总能得到大幅度降低；再考虑到其原子数少于 $N=9$, 12 和 13 的超胞，这一降幅平均到每个原子之后比 $N=9$, 12 和 13 的体系更大，从而进一步降低其平均能量和“能级反转”，出现了我们所看到的“幻数”稳定现象，具体的分析和数据可见已发表的《物理评论 B》及其附件^[133]。

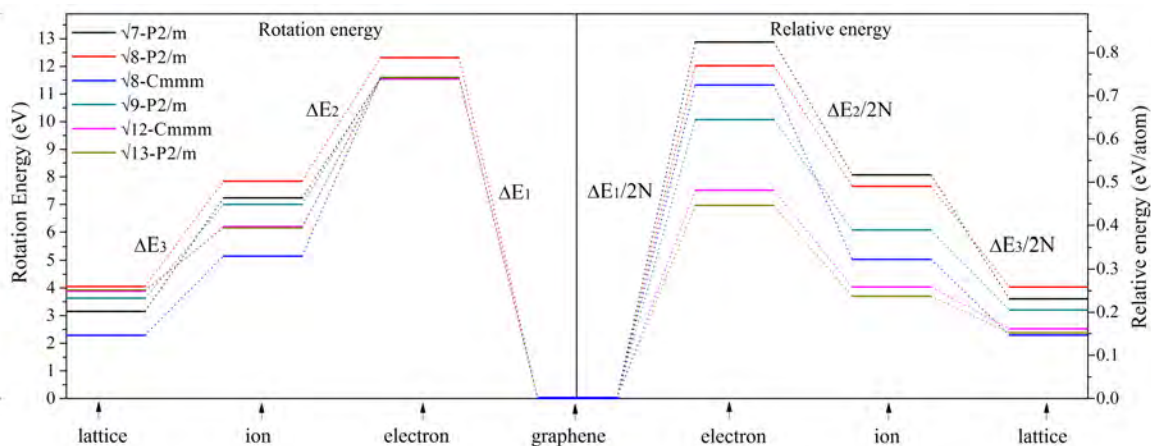


图 6.5 不同尺寸 SW-graphene ($N=7, 8, 9, 12, 13$) 的旋转能和平均能在电子弛豫、原子弛豫和晶格畸变过程中的劈裂和反转示意。

SW-graphene 的电子结构计算结果表明它是一种具有高各向异性狄拉克锥的半金属，其电子结构如图 6.6 所示。我们通过波函数投影等数据证明 SW-graphene 中的能带简并点不是由偶然的接触点或是能带折叠造成的，而是由于能带反转交叉得到的，可以判断为狄拉克点；进一步的三维能带图的数据表明（图 6.7），它们是两张能量曲面交叉形成的狄拉克锥。从图 6.6 中可以看到，在其第一布里渊区的边界上存在 4 个对称性等价的狄拉克锥（D1，D2，D3 和 D4），但它们只有 2 个完全属于第一布里渊区，这跟石墨烯中的情况是一样的（6 个第一布里渊区顶点处 6 个狄拉克锥，只有 1/3 属于第一布里渊区）；不同的是，SW-graphene 中的狄拉克锥具有明显的各向异性，其在各向方向上的费米速度差异较大，明显强于前人提出的 Phagraphene^[170]。

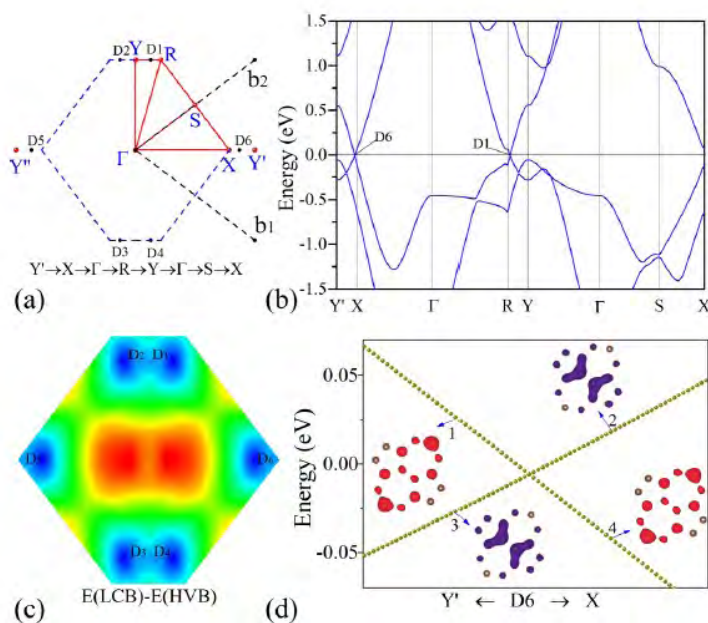


图 6.6 SW-graphene 的电子结构：倒空间，能带结构，Dirac 锥分布和投影电荷密度。

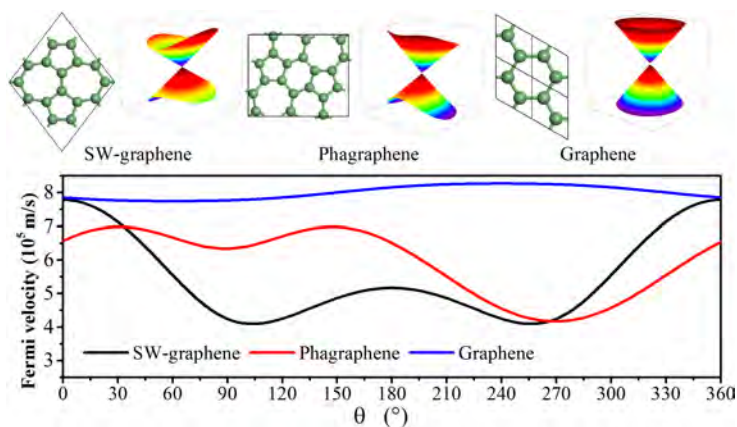


图 6.7 SW-graphene，Phagraphene 和 graphene 的各向异性 Dirac 锥及相应的费米速度。

6.4 本征 Type-III 型狄拉克锥半金属石墨烯异构体 SW40

碳原子的成键特征使得二维 sp^2 石墨烯异构体数量巨大，在理论上人们已经预测出众多二维石墨烯异构体^[133, 170, 224-245]；这些异构体的性质各异，可以为实现各种功能的碳基微纳电子器件提供参考。近年来，具有强各向异性狄拉克电子态的结构因其奇特的电子性质引起人们的关注^[246]；目前，想要在二维的碳晶体结构实现这种强的各向异性狄拉克电子态，一般需要通过外加周期性势场，或元素掺杂的方式对本征非各向异性狄拉克电子态（如石墨烯）进行调控而获得^[247-249]。在二维石墨烯异构体中也存在一些本征各项异性的狄拉克电子态的体系^[242, 243]，但其中的各项异性不是很强，结构本身能量稳定性较差。因此，从理论上探索具有强各向异性狄拉克电子态^[250-252]的二维石墨烯异构体在理论和应用上都具有重要的意义，特别是那些具有 Type-III 型^[253]狄拉克点或狄拉克锥的半金属材料。

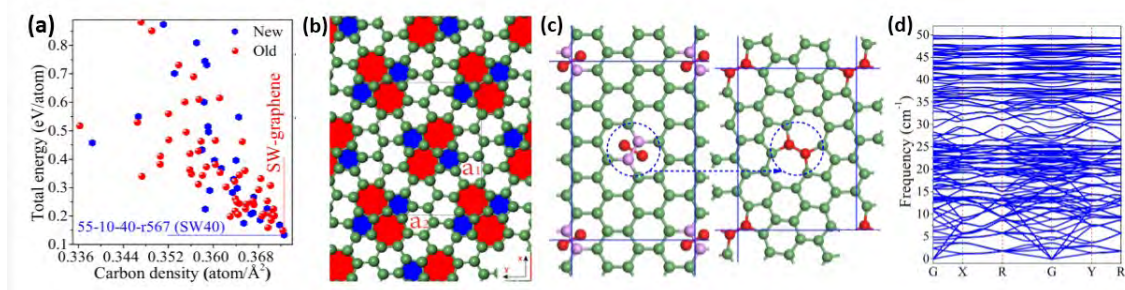


图 6.8 (a) 二维石墨烯异构体的能量-密度关系图；(b) 和 (c) SW40 结构模型及其结构特征；(d) 为 SW40 的晶格振动谱。

本工作中我们利用 RG2 对包含 48 个原子以内的二维石墨烯异构体进行搜索，进一步得到 30 个全新的二维碳晶体结构，如图 6.8 (a) 所示。在这些新异构体中，我们发现一种非常稳定的结构，其能量仅比石墨烯高出 133 meV/atom，是当前发现的除了石墨烯之外能量最低的二维 sp^2 碳结构，比前面提到的 SW-grapehe 还要稳定。该异构体的结构如图 6.8 (b) 所示，其属于 55 号空间群，一原胞中总共有 40 原子，其中只有 10 个非等价原子。如图 6.8 (c) 所示，该结构可以通过在具有 40 个原子的石墨烯矩形超胞中旋转 C-C 键 90° 的方式来引入一个 Stone-Wales 缺陷构建，因此我们称之为 SW40。通过计算发现 SW40 的声子谱中没有虚频，表明其具有良好的动力学稳定性。此外，我们也采用第一性原理分子动力学，计算了 SW40 在 300K 和 500K 下的结构性质，发现其能量都在一个稳定值附近振动，且结构都保持完整，未出现结构破坏和相变。这说明 SW40 也具有良好热力学稳定性。

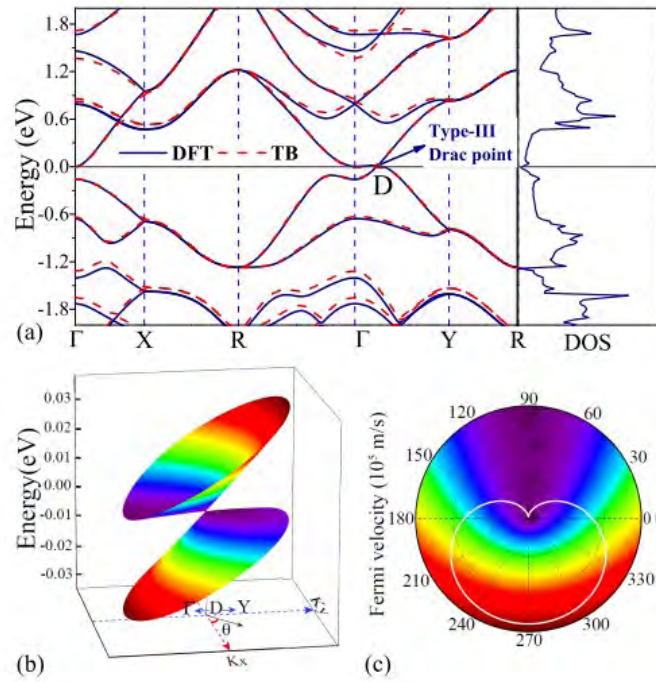


图 6.9 (a) 为 SW40 的能带结构和态密度，其中虚线为紧束缚近似计算的能带，实线为 DFT 计算的能带；(b) 为 D 点附近的最高价带和最低导带的三维狄拉克锥；(c) 为在狄拉克点 D 附近基于最低导带的电子费米速度。

通过计算其电子性质，我们发现其在高对称线 Γ -Y 上的费米能级附近有一个狄拉克电子态，如图 6.9 (a) 中 D 点所示。通过计算 D 点两侧附近 k 点电子态的电荷密度，发现这个狄拉克是由于两条不同性质的能带交叉所形成的。在态密度图中发现狄拉克 D 点处的态密度为 0，这说明 SW40 是一个狄拉克半金属。有趣的是，从能带图上可以看到，形成狄拉克点的两条能带的斜率有非常大的差异，其中有一条能带是平的，这表明 SW40 具有 Type-III 型狄拉克锥。因此，为了进一步研究狄拉克 D 点附近完整的电子性质，我们采用密集的 k 点计算了 D 点附近一个圆形区域内的价带和导带的能带，如图 6.9 (b) 所示；可以看到 D 点处存在一个完美的狄拉克锥，而且这个狄拉克锥的斜率具有很强的各向异性。为了评估该狄拉克锥的各向异性，我们用公式 $v_f = E(k)/\hbar|k|$ 计算了狄拉克锥附近导带的电子费米速度，结果如图 6.9 (c) 白线所示；可以看到，SW40 费米速度的大小在不同的方向差异非常大，其整体形象像一个心形。在 $-k_y$ 方向上费米速度最小， $v_{f,min} = 2.611 \times 10^3$ m/s，而在 $+k_y$ 方向上费米速度取得最大值为 $v_{f,max} = 5.697 \times 10^5$ m/s，因此其各向异性大小为 $A = (v_{f,max} - v_{f,min}) / (v_{f,max} + v_{f,min}) = 99.09\%$ ，即 SW40 的狄拉克锥具有极大的各向异性；这是目前在本征二维石墨烯异构体发现现在的各向异性最大的低能量异构体。

通过对 SW40 施加平面应变，我们发现应变对 SW40 的狄拉克锥有很强的调控作用。从图 6.10 (a) 中可以看到，在应变的作用下，形成狄拉克锥的两条能带发生了明显的变化。在 Y 点处，其价带和导带的能量差随应变从-8%到 8%的逐渐增大而逐渐减小，而 Γ 点处价带和导带的能量差在逐渐增大。这导致了在压应变下，D 点的狄拉克锥从 Type-III 型变成了 Type-II 型，而在拉应变下由 Type-III 型变成了 Type-I 型。而且狄拉克锥附近的电子费米速度也发现很大的变化。在无应变时，SW40 在 90° 和 270° 方向上分别有最小和最大的费米速度。在-8%应变下，其费米速度最小为 0，出现在 30° 和 150° 附近，而在 270° 附近有最大值，其各向异性达到了 100%。然后在 8%的应变下，由于狄拉克锥变成了 Type-I 性，其费米速度变化很小，各向异性的特征几乎消失了。

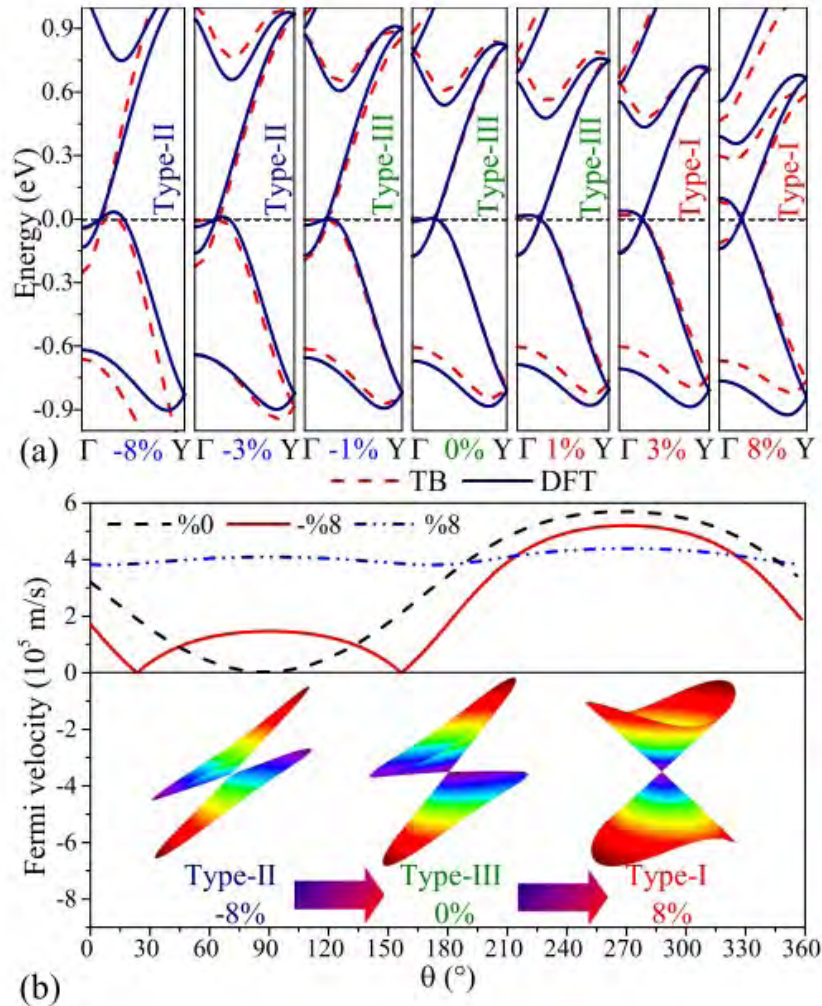


图 6.10 (a) SW40 在平面应变之下的能带结构变化图；(b) 在 $\pm 8\%$ 的平面应变之下 SW40 费米速度变化和狄拉克锥类型转变示意图。

为了理解 SW40 中的 Type-III 型狄拉克锥的形成, 我们采用基于 Slater-Koster 的紧束缚方法, 在只考虑了 C- p_z 轨道情况下计算了其能带结构。其紧束缚哈密顿矩阵和交叠积分矩阵分别为:

$$H = -\sum_{i \neq j} t_{ij} (c_i^\dagger c_j + H.c.) + \varepsilon_\pi \sum_i c_i^\dagger c_i; S = \sum_{i \neq j} s_{ij} (c_i^\dagger c_j + H.c.) + \sum_i c_i^\dagger c_i \quad (6-1)$$

其中 c_i^\dagger (c_i) 表示第 i 个原子上的电子产生和湮灭算符, ε_π 表示格点能, 由于所有原子都是碳原子的, 所以格点能都相等, 可以设为 0。 t_{ij} (s_{ij}) 分别表示跃迁积分和交叠积分, 它们都是距离的函数:

$$t_{ij} = V_{pp\pi} e^{q_1 \times (1-d_{ij}/d_0)} \quad s_{ij} = S_{pp\pi} e^{q_2 \times (1-d_{ij}/d_0)} \quad (6-2)$$

其中 d_{ij} 表示第 i 和第 j 个碳原子的距离, d_0 是石墨烯中的 C-C 键长 (1.426 Å), $V_{pp\pi}$ 和 $S_{pp\pi}$ 是原子距离为 1.426 Å 时的跃迁积分和交叠积分, $q_{1(2)}$ 是积分衰减强度因子。在计算中我们考虑了众多近邻间的相互作用, 当 d_{ij} 超过截断距离 d_{cut} 后认为原子间相互作用为 0。这些紧束缚参数, 通过拟合下面标准差函数获得:

$$\chi(\sigma) = \sqrt{\frac{1}{N_{data}} \sum_{n,k} \left[\mu_{n,k} \times (E_{n,k}^{TB} - E_{n,k}^{DFT})^2 \right]} \quad (6-3)$$

其中, $E_{n,k}^{TB}$ 和 $E_{n,k}^{DFT}$ 分别表示紧束缚和 DFT 计算的第 k 个 k 点的第 n 个能级。 σ 表示用来拟合的能量范围为 $|E_{n,k}^{TB} - E_{n,k}^{DFT}| \leq \sigma$ 。 N_{data} 是 $\pm\sigma$ 能量范围中总的的数据点数。为了获得能正确描述 SW40 中 Type-III 性狄拉克锥的紧束缚参数, 我们只拟合了最高价带和最低导带的能量, 并且通过逐渐增大截断半径, 发现紧束缚计算得到的能带与 DFT 的结果符合的越来越好 (如表 6.1 所以)。根据拟合结果, 发现拟合截断半径为 10 Å 时, 就能得到非常好的结果。因此, 我们采用拟合截断半径 10 Å 对应的紧束缚参数计算了 SW40 的能带, 发现当计算中采用的截断半径大于相邻两个 SW 缺陷的距离 7.445 Å 时才能获得正确的能带结构。

表 6.1 不同截断半径下的紧束缚参数和狄拉克锥的特征

d_{cut}	$V_{pp\pi}$	$S_{pp\pi}$	q_1	q_2	$\chi(vc)$	BS	DT
2	-2.354	0.0356	5.003	1.216	0.08803	Fig. S8(a)	Type I
4	-1.909	0.4628	1.794	2.136	0.03854	Fig. S8(b)	Type I
6	-2.431	0.3151	1.427	1.349	0.02702	Fig. S8(c)	Type I
8	-1.819	0.4621	1.358	1.205	0.01837	Fig. S8(d)	Type III
10	-1.786	0.4767	1.274	1.183	0.01855	Fig. S8(e)	Type III
12	-1.753	0.4913	1.192	1.161	0.01724	Fig. S8(f)	Type III

6.5 两个狄拉克节点线型半金属石墨烯异构体

以前关于二维石墨烯异构体的搜索和报道大多是单一、少数的，但是由于二维石墨烯异构体的数目巨大，逐个搜索不仅效率低，而且不够系统完整，发现新型异构体的可能性较小。因此，进行高通量搜索和电子性质计算在探索新型二维石墨烯异构体具有重要意义。我们采用 RG2 对二维石墨烯异构体系统的搜索，获得了 1116 个新的异构体，并采用紧束缚方法对这些二维石墨烯异构体的电子性质进行了快速计算，最后按金属、半导体、半金属对这些异构体进行分类，发现其中有 685 个金属、241 个半导体和 190 个半金属，特别是发现了两个具有狄拉克环(Dirac-nodal-loop)的半金属二维石墨烯异构体，这是首次在平面 sp^2 碳晶体结构中发现狄拉克节点线结构。我们的具体计算流程如图 6.11 所示。

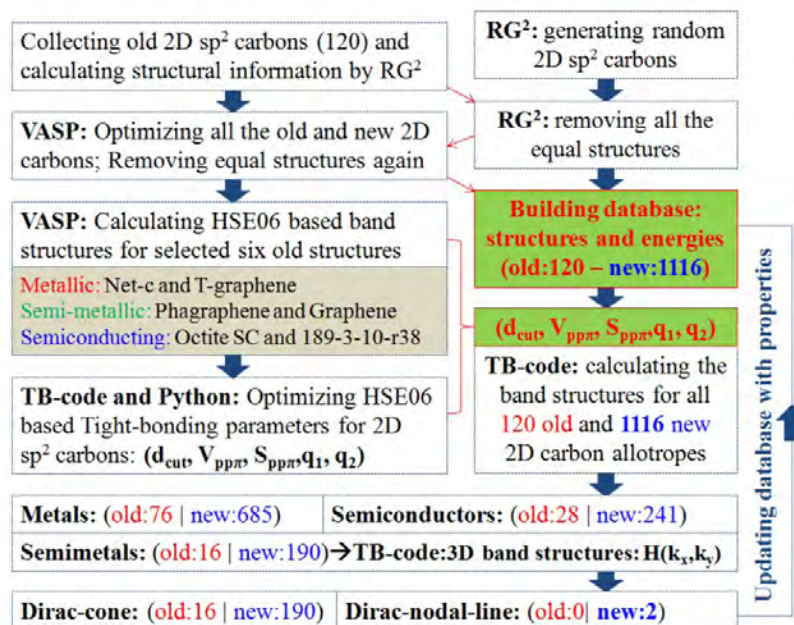


图 6.11 二维石墨烯异构体的高通量搜索和紧束缚性质计算及结果统计与分类。

本工作中，我们使用 RG2 对晶格常数在 3~30Å 范围内、不等价原子数不超过 20 的二维石墨烯异构体进行高通量搜索，在单 CPU 下搜索三小时候后，一共获得了 1.055955×10^7 初始随机结构；但是其中只有大约 5% (0.541026×10^6) 的结构能拓展成三配位的结构网络，对这些结构进行商图构造和优化之后得到了 0.65745×10^5 个二维石墨烯异构体；在进行多次去重复之后，最后获得了 1184 个二维石墨烯异构体，如图 6.12 左图所示。通过分析这些石墨烯异构体的结构，并与之前已经报道过的石墨烯异构体进行比较，发现这些异构体中除了 68 个是已报道过的之外，还有 1116 个新发现的二维石墨烯异构体。由于二维石墨烯异构体的数目很大，为了方便区分，

我们采用了统一的命名规则将其这些结构的名称命为“sn-in-tn-rs-id”形式，其中 sn 表示的是该结构的空群，in 表示其原胞中不等价的原子数，tn 表示其原胞中的总原子数，rs 表示其结构中包含的特征碳环，id 表示具有相同 sn-in-tn-rs 结构的序号。例如 127-11-84-r568-2 表示该二维石墨烯异构体的空群号是 127 号，原胞中有 11 个不等价原子和 84 个总原子，结构中包含碳的 5 环、6 环和 8 环，并且该异构体是多个具有 127-11-84-r568 结构特征中的第 2 个。

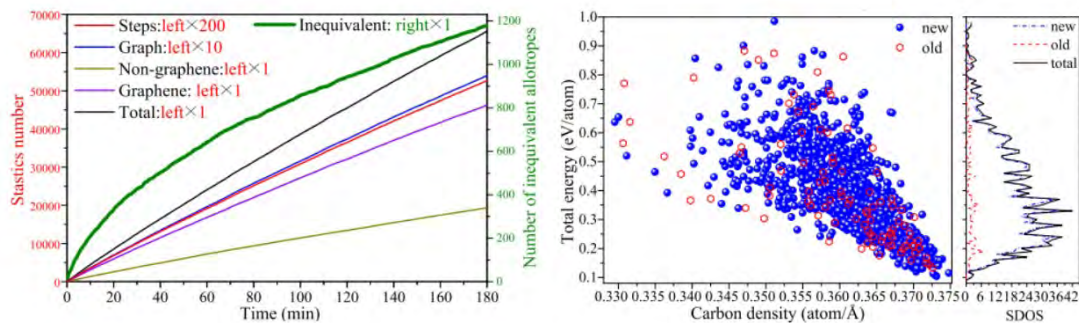


图 6.12 左图为搜索过程中的结构产生和筛选；

右图为新旧二维石墨烯异构体的碳原子密度以及能量对比。

为了评估这些二维石墨烯异构体的稳定性，我们通过第一性原理结构优化和总能计算，获得了所有这些结构（1116 个新结构和 120 个旧结构）的总能，并以石墨烯结构中碳原子的能量为参考将这些结构的相对能量展示在图 6.12 右图中。从图上可以看到，所有结构的能量都比石墨烯的能量大，表明这些结构都没有石墨烯稳定。而且分析能量和碳原子密度，发现随着碳原子密度的增大，二维石墨烯异构体的稳定性具有增强的趋势。石墨烯的碳原子密度为 $0.3789 \text{ atom}/\text{\AA}^2$ ，是所有石墨烯异构体中密度最大的，所以石墨烯也最稳定。通过分析单位能量区间石墨烯异构体的数目（Structure Density of State per eV in energy-space, SDOS），我们发现在 200 到 400 meV 的范围内的石墨烯异构体最多。并且通过新旧结构的能量对比，我们获得了一些非常稳定的结构，比之前所有报道过的结构都稳定。

为了获得比较准确的电子性质，需要采用基于第一性原理的杂化泛函 HSE06 进行计算。但是 HSE06 计算非常耗时，特别是对于原子数目比较大的结构其计算量会急剧增大。因此，为了快速准确的获得这些结构的电子性质，我们基于 HSE06 计算结果拟合了具有高可移植性的 Slater-Koster 紧束缚参数。由于二维碳结构中费米能级附近的电子态主要由 p_z 轨道贡献，所以我们的方法中只考虑了 $C-p_z$ 轨道，其紧束缚哈密顿矩阵和交叠积分矩阵以及相关参数的意义已经在上一节中介绍。

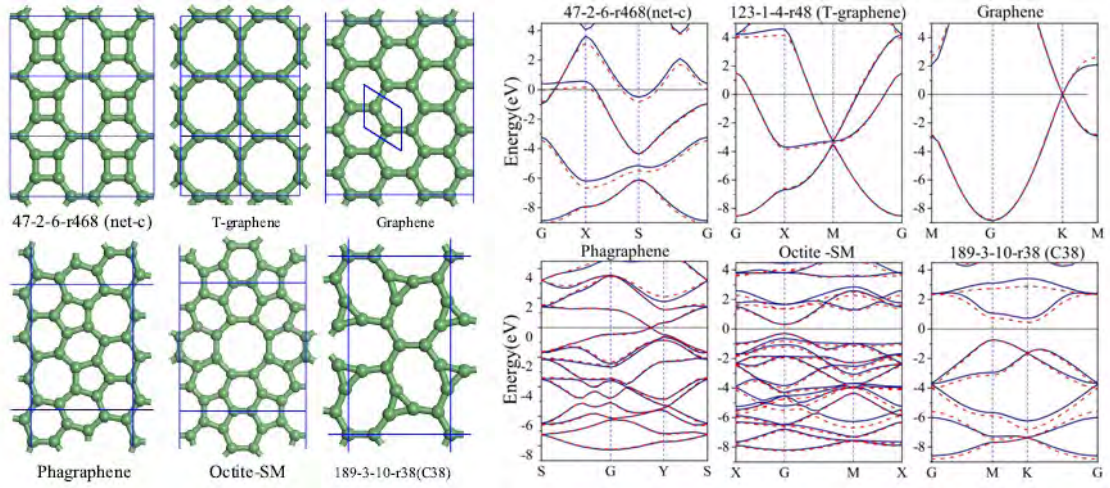


图 6.13 六个拟合组异构体的晶体结构以及它们的 DFT-HSE 和 TB 能带对比图。

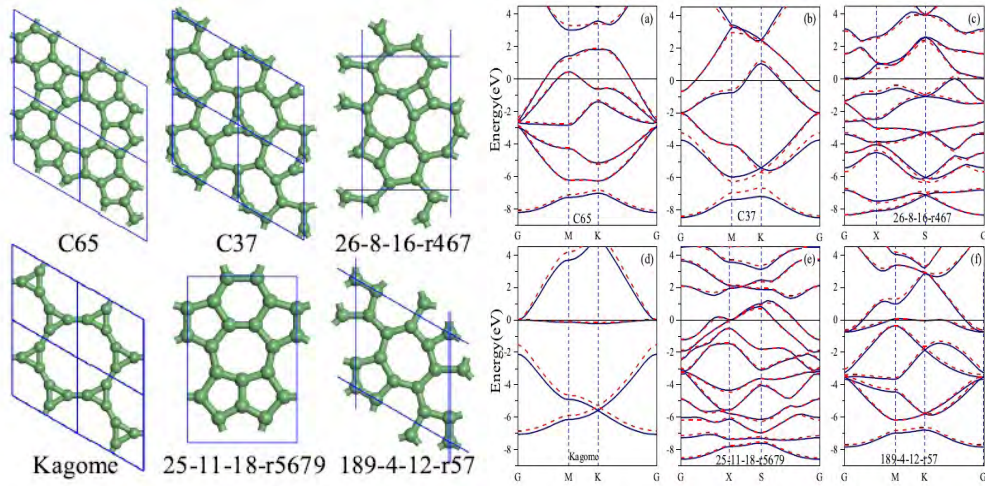


图 6.14 六个验证组异构体的晶体结构以及它们的 DFT-HSE 和 TB 能带对比图。

为了获得高精度和具有良好可移植性的紧束缚参数，我们先用 VASP 计算了六个不同性质的已知碳结构^[133, 152]的 HSE06 能带结构，包括金属性的 T-graphene 和 net-c、半金属的 phagraphene 和 graphene 以及半导体的 Octite-SC 和 189-3-10-r38。以这些 HSE06 能带作为输入文件，对紧束缚参数进行拟合，最终获得了紧束缚参数： $d_{cut}=10 \text{ \AA}$ ， $V_{pp\pi}=-3.02 \text{ eV}$ ， $S_{pp\pi}=0.235 \text{ eV}$ ， $q_1=2.11$ 和 $q_2=2.01$ 。通过测试，我们发现利用这组参数不仅可以很好的重复用来拟合的六个结构的能带（如图 6.13 所示），而且还可以很好的描述其他的二维碳结构^[133, 152]（如图 6.14 所示）。基于我们所得的这一组具有良好移植性的紧束缚参数，我们系统的计算了所有新旧二维石墨烯异构体的电子性质。统计发现这些结构中，16.7%的结构是半金属（190 个新结构和 16 个旧结构），21.7%的结构是半导体（241 个新结构和 28 个旧结构）以及 61.6%的是金属（685 个新结构和 76 个旧结构）。

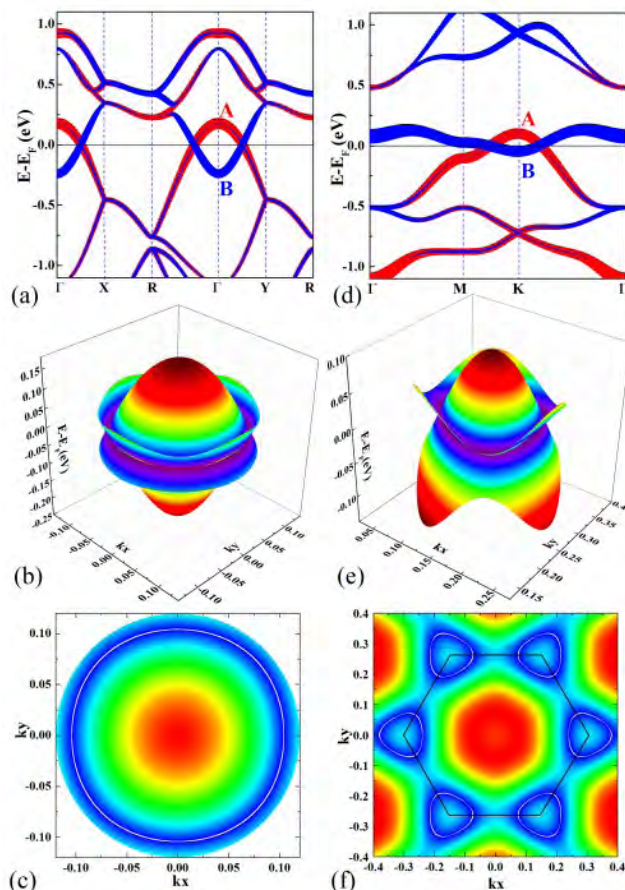


图6.15 左右两边的图分别是 127-11-84-r568-1 和 191-8-60-r567-1 的紧束缚能带结构(红、蓝颜色用来标记来自不同原子的电子态)、三维能带结构交叠示意(狄拉克环)以及最高价带和最低导带能量差在二维平面的投影图。

由于半金属二维石墨烯异构体一直以来是大家所关注的, 因此我们对这些半金属结构做了进一步分析。发现了一些具有多个非等价的狄拉克点的低能量石墨烯异构体, 这极大的丰富了二维 sp^2 碳家族中的狄拉克电子态成员。特别是, 我们还发现了两个具有狄拉克环的新型石墨烯异构体(127-11-84-r568-1 和 191-8-60-r567-1), 这是首次在二维 sp^2 碳结构中发现狄拉克环电子态, 这为二维 sp^2 碳家族中增添了新的优秀成员。如图 6.15 (a) 所示, 127-11-84-r568-1 在 Γ -X、 Γ -R 和 Γ -Y 三条高对称线上都出现了能带的交叉, 形成了多个狄拉克点, 而且交叉的能带来自原胞里不同原子的贡献, 如图 6.15 (a) 中的蓝色和红色圆圈所示。为了进一步探索其在 Γ 点附近的狄拉克电子态的分布, 我们计算了在 Γ 点附近圆形区域内最高价带(Highest Valance Band, HVB)和最低导带(Lowest Conduction Band, LCB)的电子性质, 发现在 Γ 点附近存在一个圆形的狄拉克环, 如图 6.15(b)和(c)所示。类似的对 191-8-60-r567-1, 发现其在第一布里渊区的六个 K 点附近各有一个狄拉克环。

6.6 本章小结

在对 RG2 二维搜索功能进行测试时，我们选择原子数不超过 24 的石墨烯异构体为对象进行系统搜索；测试结果显示，RG2 能快速搜索到几乎所有前人提出的二维石墨烯异构体；除此之外，RG2 还发现了 33 个全新的石墨烯异构体，包括一个能由 SW 缺陷周期性拓扑而成的低能量狄拉克半金属 SW-graphene。其中 SW-graphene 可通过在不同尺寸的石墨烯晶格超胞中引入一个 SW 缺陷得到，此办法可以帮助我们构建一系列新型二维石墨烯异构体结构。有趣的是，超胞尺寸为 8 的 SW-graphene 比尺寸为 9, 12, 13 的异构体稳定，表现出幻数稳定性。随后，我们进一步利用 RG2 软件搜索到 30 个全新的低能量石墨烯异构体，得到一个具有可观能量稳定性的新构型 SW40；第一性原理计算表明，SW40 具有本征 Type-III 型狄拉克锥，这一稀有的 Type-III 型狄拉克锥在应力作用下可以变成 Type-I 型和 Type-II 型；为了理解这种稀有 Type-III 型狄拉克锥的形成，我们借助常用的 TB 模型，拟合得到一套结构依赖的参数，参数具有良好的结构移植性，可以描述具有不同几何特征和电子性质的二维碳晶体结构。最后，基于 RG2 的高效性和 TB 参数的可移植性，我们采取高通量模式对潜在的二维 sp^2 碳晶体进行更为系统的搜索和研究，结果得到 1116 个全新的低能量二维碳，而 TB 计算结果表明，在 1116 个新结构和 120 个旧结构中，有 206 个（16 个为旧结构）狄拉克半金属，269 个（28 个为旧结构）半导体和 761 个（76 个为旧结构）金属，其中金属型、半导体型和半金属型结构的比例分别为 61.6%，21.7% 和 16.7%；结果充分说明了金属型的普遍性和半金属型的稀有性。值得注意的是，在我们发现的新结构中存在两个具有狄拉克节点环的二维碳，这种稀有的电子性质在此前所有的二维 sp^2 碳异构体中从未被报导过。

第 7 章 二维石墨炔异构体的系统搜索

7.1 引言

石墨烯的发现为二维碳材料的研究开辟了新的天地，大量具有各种结构和性质的二维碳同素异构体相继被提出^[133, 170, 171, 224-244]，例如 R57-1^[224-226]，H567^[226]，SW-graphene^[133]和 phagraphene^[170]等；这些独特的二维碳晶体结构为设计和制备新型光电器件以及实现新颖的拓扑现象提供了丰富的材料平台。同时包含 sp 和 sp^2 杂化碳原子的二维石墨炔是二维碳结构家族的另一个大分支，它拥有着更多可能的晶体结构构型；最早的石墨炔在 1987 年由 Baughman 预测^[54]，其中 γ -石墨二炔在 2010 年被实验合成^[55]。近年来， β -石墨二炔和碳 ene-yne 及其衍生物在实验中的成功合成^[56-59]则进一步激发了人们对此类同时具有 sp 和 sp^2 杂化态二维碳材料的研究兴趣^[60, 172, 254-265]。由于存在与 sp 杂化态相关联的炔键，石墨炔在几何结构上具有更多的可能性，具有更为丰富的同素异构体。除了丰富的结构构型以外，令人着迷的物理化学性质也在石墨炔家族中得到了预测。例如，由于 Kekule-distortion 效应的影响， γ -石墨炔和石墨二炔为本征半导体并具有适中的带隙和出色的载流子迁移率；得益于炔键的引入，石墨炔的热导率从根源上就低于石墨烯，因此卓越的热电转换效率有望在石墨炔中得以实现；由于其固有的孔洞特征，石墨炔可以有效地吸附离子或选择性地过滤分子，使其成为设计电极或分子筛的候选材料；更为有趣的是，具有狄拉克锥特征电子能带结构不仅在六角晶系石墨炔（ α -石墨炔^[256]，Pal-石墨炔^[266]， δ -石墨炔^[259]，circumcoro-石墨炔^[267]），而且还在正交晶系石墨炔（ β -石墨炔^[256]，6,6,12-石墨炔^[61]，S-石墨炔^[262]，Cp-石墨炔^[172]，14,14,14-石墨炔^[60]，14,14,18-石墨炔^[60]）中被发现。

最近，借助于模块算法，M.Park 等人^[265]设计了多种石墨炔结构，并在其中找到了 21 个具有狄拉克锥特征能带结构的新石墨炔同素异构体。实验制备上的成功突破和相关引人入胜的物理性能表明石墨炔将在众多领域中具有重要的应用前景，因此被认为是二维碳同素异构体中极具竞争力的材料之一，值得科研工作者们进行更为深入的研究。值得一提的是，到 2020 年为此，已经在理论上提出有 120 个以上的纯 sp^2 杂化态二维碳同素异构体；而我们的文献调研和学习结果^[159]表明，目前仅提出和发现了 72 种不同的石墨炔同素异构体。考虑到石墨炔相结构状态空间的增加，这种同时具有 sp 和 sp^2 杂化态的二维碳同素异构体理应具有更多的几何构型。

7.2 搜索过程——商图分析

合理的结构特征是 RG2 代码生成同素异构体结构的重要输入信息。因此，我们首先系统地研究、总结了所有先前所提出的石墨炔同素异构体中碳原子的成键特性。如图一所示，石墨炔中的碳原子可以分为三类，即：烯原子（type-1），炔原子（type-2）和二炔原子（type-3）。 sp^2 杂化态的烯原子具有三配位及四种成键类型（1: 1, 1, 1; 1: 1, 1, 2; 1: 1, 2, 2 和 1: 2, 2, 2）。两配位的炔原子和二炔原子为 sp 杂化态，它们的成键类型被约束为（2: 1, 2; 2: 1, 3）和（3: 2, 3）。基于这些成键特征，我们就可以利用 RG2 代码快速地生成石墨炔同素异构体，其大致流程如下：

- 1、不同数量的非等价烯、炔和二炔原子将随机的撒布在一个随机晶胞中（具有随机晶格常数和对称性）；
- 2、所有的等价原子将由晶胞的本征对称性操作生成并形成初始晶体结构；
- 3、将计算所有原子的距离矩阵，然后尝试根据上述成键类型列表构建标号商图，并丢弃配位数不符合的商图。
- 4、RG2 将根据键长和键角的要求进一步优化弛豫，并筛选出结果中合理的结构（即烯原子键长和键角的理想值分别为 1.44 Å 和 120° ，炔和二炔原子的标准键长和键角则设置为 1.25 Å 和 180° ）；
- 5、所有通过筛选幸存的结构（具有正确的配位数以及键长和键角与参考误差相比在设定的容差范围内）将会进一步通过第一原理计算软件 VASP 进行优化。后续能量、声子谱、分子动力学和物性计算同样也由 VASP 软件完成。

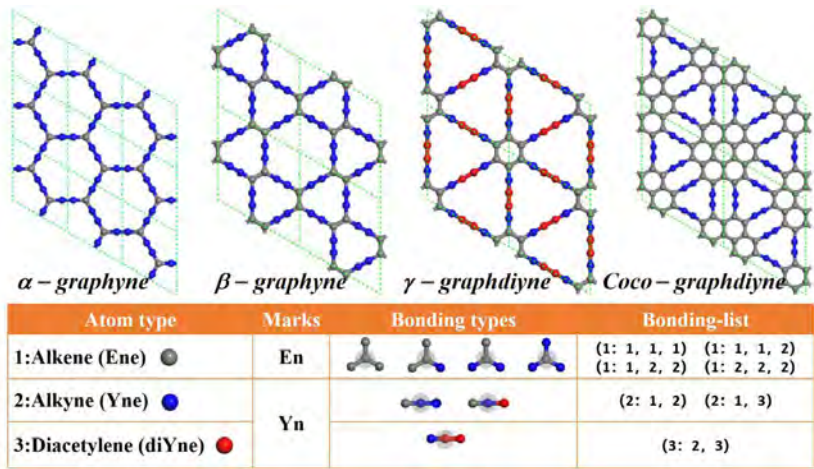


图 7.1 上图为四种典型石墨炔同素异构体的原子结构；下图为四种典型石墨炔同素异构体的原子成键特征示意，该特征将被用于 RG2 代码作为产生新结构的输入文件。

7.3 搜索结果与讨论

RG2 代码最终生成了数百个非等价二维 $sp-sp^2$ 碳薄膜材料，包含先前所有预测的石墨炔结构和 48 个新的同素异构体。为了揭示本征的结构对称性和基本的 sp 和 sp^2 杂化态组成成分，依据空间群数 (Sn)，原胞中 sp^2 杂化态 (En) 和 sp 杂化态 (Yn) 的碳原子数，按照“Sn-EnYn-n”格式我们将所有的石墨炔同素异构体进行了新的命名。这样的命名方法方便我们精确管理石墨炔家族中的几何结构，同时对于检查结构重复性也是大有裨益的。如果两个或多个石墨炔同素异构体具有相同的 Sn, En 和 Yn, 则使用新的标签“n”来区分它们 (n 是从 0 开始的整数)。根据新定义的命名规则，前人提出的 α -石墨炔, β -石墨炔, γ -石墨二炔, γ -石墨炔和 6,6,12-石墨炔则可以分别称为 191-E2Y6-0, 191-E6Y12-0, 191-E6Y12-1, 191-E6Y6-0 和 47-E8Y10-0。我们可以发现 β -石墨炔和 γ -石墨二炔拥有类似的名字。在我们已发表论文的附图 S1^[159] 中给出了所有先前文献所提出的石墨炔同素异构体晶体结构 (共收集 72 个旧石墨炔异形体), 包括它们的原子结构俯视图, 旧名称, 新名称和平均能量。RG2 搜索到的所有新结构均与旧石墨炔系统进行了仔细比较, 以确定它们是否为新的同素异构体。在已发表的论文的附图 S2^[159] 中, 我们提供了 RG2 所发现的所有 48 个新发现的石墨炔同素异构体的原子结构俯视图, 新名称和平均能量。我们还在已发表的论文的附件中以晶体学信息文件格式 (CIF) 提供了所有新旧石墨炔同素异构体的晶体结构以供有兴趣的读者学习^[159]。

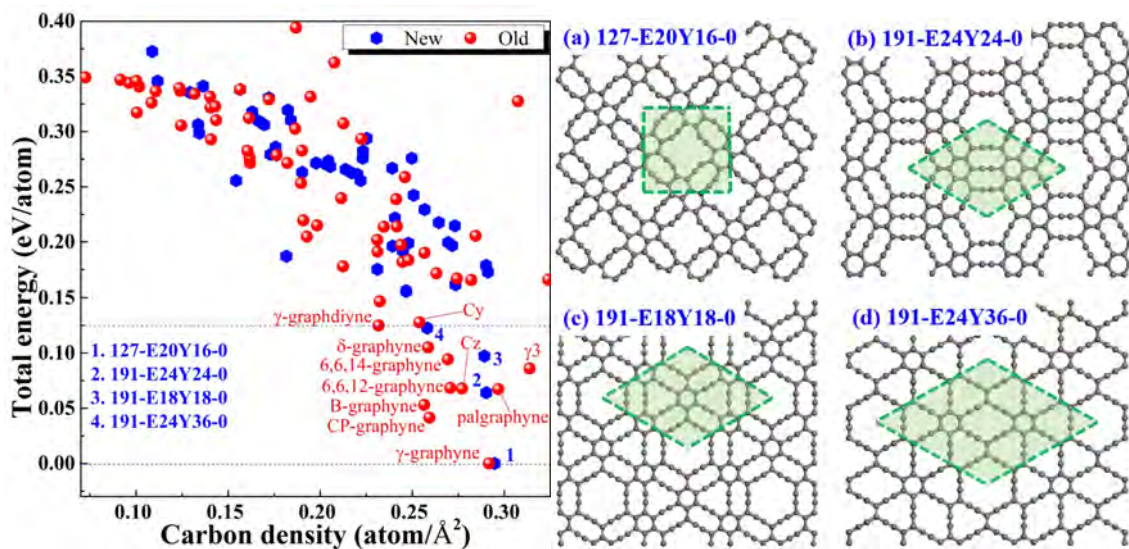


图 7.2 左图为二维石墨炔异构体能量-密度关系图 (新结构为蓝色六边形, 旧结构为红色小球); 右图为本工作中搜索到的四个最稳定石墨炔的晶体结构模型图。

为了评估相对能量稳定性，我们计算了所有新发现的和先前所提出的石墨炔异构体的平均能量，并按照它们相应的碳密度绘制于图 7.2 左图中，图中数据均以先前文献提出的 γ -石墨炔平均能量为参考零点。从图中可以明显看到，所有石墨炔同素异构体的平均能量会随着碳密度的增加而逐渐降低。在先前的研究中也发现了类似的现象，这主要是由于能量相对稳定的 sp^2 碳原子随着碳密度的增加而增加。众所周知，大面积的 γ -石墨二炔纳米片已经成功地在铜的表面上得到了合成。因此，我们将 γ -石墨二炔的平均能量用作另一个参考（由黑色虚线表示），以评估石墨炔同素异构体实

表 7.1 本工作中搜索到的四个最稳定石墨炔的晶体结构信息

System	Lattice information	Inequivalent atomic positions		
127-E20Y16-0	P4/MBM (No.127) a=11.05 Å, b=11.05 Å, c= 20.00 Å	C1 (0.205	0.613	0.500)
		C2 (0.172	0.489	0.500)
		C3 (0.154	0.826	0.500)
		C4 (0.403	0.734	0.500)
		C5 (0.953	0.546	0.500)
191-E24Y24-0	P6/MMM (No.191) a=13.81 Å, b=13.81 Å, c=20.00 Å	C1 (0.000	0.288	0.500)
		C2 (0.000	0.605	0.500)
		C3 (0.103	0.603	0.500)
		C4 (0.282	0.185	0.500)
		C5 (0.209	0.701	0.500)
191-E18Y18-0	P6/MMM (No.191) A=11.99 Å , b= 11.99 Å, c= 20.00 Å,	C1 (0.402	0.806	0.500)
		C2 (0.526	0.263	0.500)
		C3 (0.940	0.470	0.500)
		C4 (0.615	0.807	0.500)
		C5 (0.690	0.941	0.500)
191-E24Y36-0	P6/MMM (No.191) a=16.38 Å, b=16.38 Å, c=20.00 Å,	C1 (0.667	1.000	0.500)
		C2 (0.246	0.245	0.500)
		C3 (0.579	0.333	0.500)
		C4 (0.581	0.914	0.500)
		C5 (0.840	0.755	0.500)
		C6 (0.839	0.333	0.500)

验制备的可行性。从图 7.2 中我们可以看到，在前人预测的石墨炔同素异构体中有九种结构（即 γ -石墨炔，CP-石墨炔，B-石墨炔，Pal-石墨炔，6,6,12-石墨炔，Cz-石墨炔， γ 3-石墨炔，6,6,14-石墨炔和 δ -石墨炔）在能量上较 γ -石墨二炔更为稳定。而在我们此次预测中也发现了 4 个全新的低能量二维石墨炔异构体，它们分别被命名为 127-E20Y16-0、191-E18Y18-0、191-E24Y24-0 和 191-E24Y36-0；从图 7.2 中可以看到，它们的平均能量均小于实验合成的 γ -石墨二炔。其中 127-E20Y16-0 的平均能量与已知最稳定的 γ -石墨炔的平均能量相当。这些能量稳定性评估结果预示着这四种新型低能量石墨炔同素异构体很有希望在将来通过实验得到成功制备，我们有必要进一步对它们的结构、动力学稳定性、弹性力学稳定性、热稳定性和基本的力学电学

性质进行研究。为了更直观的表达出 127-E20Y16-0、191-E18Y18-0、191-E24Y24-0 和 191-E24Y36-0 的结构特征，我们将它们经第一性原理优化后的晶体结构模型图画在图 7.2 中右侧；此外，我们还在表 7.1 中列出了这四个新的低能石墨炔同素异构体的详细结构信息，包括它们的空间群，晶格常数和非等价碳原子坐标等；感兴趣的读者可以通过这些信息重新建出这四个低能量石墨炔的晶体结构。

通过构造 $3 \times 3 \times 1$ 的超胞，我们使用 Phonopy^[136] 软件计算了 127-E20Y16-0、191-E18Y18-0、191-E24Y24-0 和 191-E24Y36-0 的声子谱（已发表论文附图 S3）。计算结果显示，这四种新的低能石墨炔同素异构体声子能带结构不存在任何虚频率，表明它们在动力学上是稳定的；也就是说，这四种二维碳晶格可以在微弱振动下保持基本的构型。为了进一步评估这四个新构型的热稳定性，我们在对应的超胞上进行了第一性原理分子动力学（AIMD）模拟（NVT 系综，Nose-Hoover 热浴）。在 500 K 下加热 5 ps 后（时间步长为 1fs），这四种石墨炔同素异构体中所有的原子均只在其平衡位置附近振荡，其构型得到了很好的保持，具体结果可见于已发表论文附图 S4。它们的热稳定性还可以通过在非常窄的范围内振荡的总能量得到证实。这些结果表明 127-E20Y16-0、191-E18Y18-0、191-E24Y24-0 和 191-E24Y36-0 石墨炔同素异构体可以承受高达 500 K 的温度。

表 7.2 本工作中搜索到的四个最稳定石墨炔的弹性常数

	C_{11}	C_{22}	C_{12}	C_{66}
γ -graphyne	210.9	210.9	87.4	60.29
other work	202	202	82	60
other work	198.72		85.3	
γ -graphdiyne	157.6	157.6	67.23	45.34
other work	152.1	152.1	69.0	41.6
127-E20Y16-0	143.6	143.5	114.3	95.75
191-E24Y24-0	188.1	187.7	101.1	43.22
191-E18Y18-0	158.4	158.4	128.9	13.33
191-E24Y36-0	159	162.7	93.71	34.35

机械力学稳定性同样是评估材料是否稳定的一个重要方面。为此，我们计算了这四种新发现石墨炔同素异构体的二维线性弹性常数，并且在表 7.2 中列出了它们独立的弹性常数 C_{11} ， C_{12} ， C_{22} 和 C_{66} 。根据 Born-Huang 准则，这四角和六角二维石墨炔都应该满足机械力学稳定性判据： $C_{11} \times C_{11} - C_{12} \times C_{12} > 0$ 和 $C_{66} > 0$ 。从表 7.2 可以看出，这四种石墨炔同素异构体均满足上述条件，这表明 127-E20Y16-0、191-E18Y18-0、191-E24Y24-0 和 191-E24Y36-0 是弹性力学稳定的，它们可以在较小的应力，在发生微小形变之后有能力恢复自身晶体结构构型。

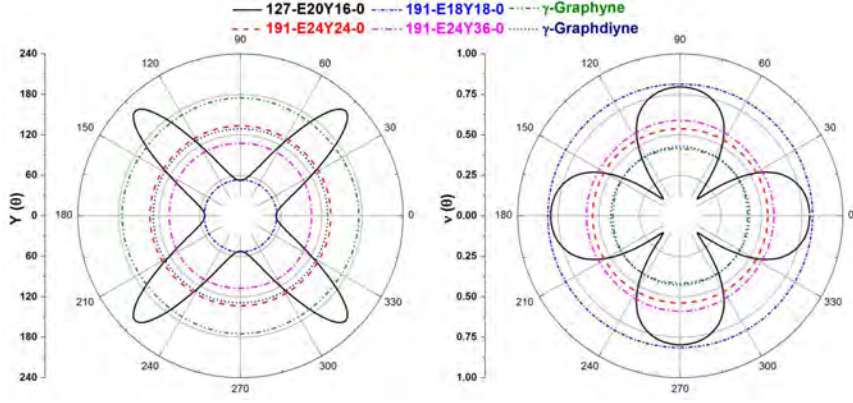


图 7.3 结构 γ -石墨炔, γ -石墨二炔, 127-E20Y16-0, 191-E24Y24-0, 191-E18Y18-0 和 191-E24Y36-0 的方向依赖的杨氏模量 $Y(\theta)$ 和泊松比 $\nu(\theta)$ 。

基于计算出的非关联弹性常数, 我们还可以通过使用下列定义来预测与方向相关的杨氏模量 $Y(\theta)$ 和泊松比 $\nu(\theta)$ [268]:

$$Y(\theta) = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{11}s^4 + C_{22}c^4 + \left((C_{11}C_{22} - C_{12}^2) / C_{66} - 2C_{12} \right) s^2c^2} \quad (7-1)$$

$$\nu(\theta) = -\frac{(C_{11} + C_{22} - (C_{11}C_{22} - C_{12}^2) / C_{66})c^2s^2 - C_{12}(s^4 + c^4)}{C_{11}s^4 + C_{22}c^4 + \left((C_{11}C_{22} - C_{12}^2) / C_{66} - 2C_{12} \right) s^2c^2} \quad (7-2)$$

其中 θ 为相对于原胞 x 轴的角度, s 和 c 分别表示 $\sin(\theta)$ 和 $\cos(\theta)$ 。从图 7.3 (a) 我们可以明显看出, 由于本征的四方对称性, 127-E20Y16-0 的杨氏模量表现出明显的各向异性。在 $\theta=0^\circ$ 到 90° 的范围内, 127-E20Y16-0 的杨氏模量先是随着角度的增加而单调增加。在临界角度 45° , 127-E20Y16-0 的杨氏模量达到最大值(约为 219.67 N/m)。当角度进一步增加时, 其杨氏模量会迅速减小, 并随着角度接近 90° 时达到 52.52 N/m 的最小值。127-E20Y16-0 最大和最小杨氏模量之比为 4.18, 这进一步说明了其机械性能各向异性。类似于 γ -石墨炔和 γ -石墨二炔, 191-E18Y18-0、191-E24Y24-0 和 191-E24Y36-0 的杨氏模量是准各向同性的, 量级序列为 191-E24Y24-0 > 191-E24Y36-0 > 191-E18Y18-0。这表明 191-E18Y18-0 是三个新发现的六角对称性石墨炔同素异构体中最易拉伸的结构。一般来说, 完全不可压缩材料的泊松比正好等于 0.5。从图 7.3 (b) 中可以看出, 由于本征的各向异性, 127-E20Y16-0 的泊松比行为与杨氏模量的趋势完全相反。对于 191-E24Y24-0 和 191-E24Y36-0, 它们的泊松比是各向同性的, 其值略大于 0.5。此外, 我们还可以注意到 191-E18Y18-0 的泊松比在所有方向上均可达到 0.81, 这意味着 191-E18Y18-0 在拉伸应变下会发生显著收缩。

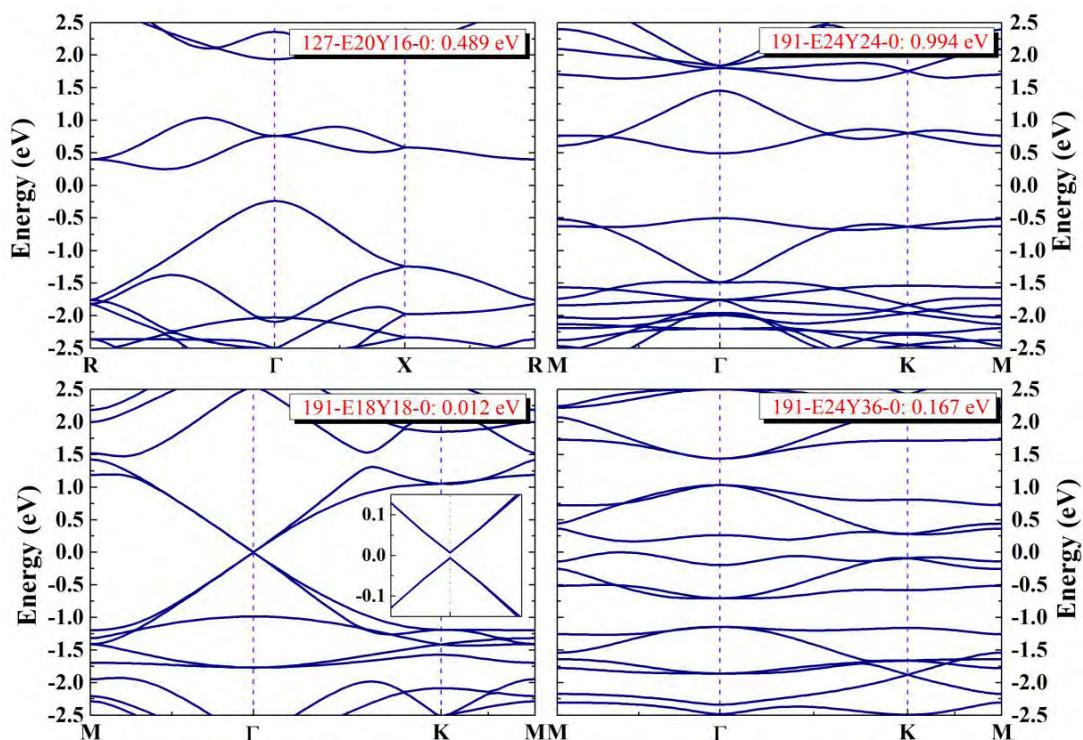


图 7.4 四种结构：127-E20Y16-0, 191-E24Y24-0, 191-E18Y18-0 和 191-E24Y36-0 基于 HSE06 杂化泛函的能带结构。其中 191-E18Y18-0 中的插图为其在费米能附近的能带放大图。

最后，基于高精度的杂化泛函 HSE-06 方法，我们利用 VASP 软件计算了 127-E20Y16-0、191-E18Y18-0、191-E24Y24-0 和 191-E24Y36-0 石墨炔异构体的电子能带结构，其结果如图 7.4 所示。从能带图中可以看到，四角晶系的 127-E20Y16-0 为间接带隙半导体，其带隙值为 0.489 eV，其最高被占据价带（VBM）位置位于 Γ 点处，最低未占据导带（CBM）位于高对称线 R- Γ 上。其他三个六角晶系的结构 191-E18Y18-0、191-E24Y24-0 和 191-E24Y36-0 均为直接带隙半导体；其中 191-E18Y18-0 的能带结构看起来非常有趣，它的 CBM 和 VBM 均在 Γ 点出现，而且看起来好像发生能带交叉而形成了一个罕见的 4 重简并狄拉克点；遗憾的是，精细的能带结构分析表明它只是一个带隙值为 0.012 的微小带隙半导体。191-E24Y24-0 和 191-E24Y36-0 也都是直接带隙类型半导体，它们的带隙分别为 0.994（CBM 和 VBM 均在 Γ 点处）和 0.167 eV（CBM 和 VBM 均高对称线 M- Γ 上的同一点）。这些基于 HSE06 的计算结果表明，新发现的四种低能量石墨炔同素异构体都是窄带隙半导体或微小带隙半导体，这样的电子性质预示着它们将在超红外光电检测器件设计领域具有极大的应用潜力。

7.4 本章小结

基于随机策略、群论和图论的晶体结构预测新方法，我们在本章中对石墨炔同素异构体进行系统的结构搜索并发现了 48 个全新的具有 sp 和 sp^2 混合态的二维石墨炔异构体。在这些新发现的结构中存在四个具有可观能量稳定性的石墨炔同素异构体，它们分别是四角的 127-E20Y16-0，六角形的 191-E24Y24-0、191-E18Y18-0 和 191-E24Y36-0；第一性原理计算的平均能量结果表明，127-E20Y16-0、191-E24Y24-0、191-E18Y18-0 和 191-E24Y36-0 在能量上都低于实验已成功制备的 γ -石墨二炔、 β -石墨二炔和碳 *ene-yne*；这种良好的能量稳定性表明它们很有希望在不久的将来能通过实验得到成功制备。此外，我们还从动力学、分子动力学和弹性力学等方面评估了 127-E20Y16-0、191-E24Y24-0、191-E18Y18-0 和 191-E24Y36-0 的稳定性；计算结果表明这四个全新的低能量石墨炔的晶格振动谱无虚频，且在高温下都能够很好地保持各种基本的晶体结构构型，它们的弹性常数都满足 Born-Huang 弹性力学稳定性准则。最后，电子能带结构计算则显示 127-E20Y16-0，191-E24Y24-0，191-E18Y18-0 和 191-E24Y36-0 为窄带隙或微小带隙半导体，其能带带隙分别为 0.489、0.994、0.012 和 0.167 eV。我们的这部分工作一方面在结构和电子性质方面极大地扩充了石墨炔同素异构体家族的晶体结构数据库，另一方面也很好的验证了基于商图和群论的晶体结构随机搜索方法在混合配位晶体结构搜索中的适用性和效率。

第 8 章 总结与展望

8.1 RG2 功能及应用总结

结合传统晶体结构预测方法中的随机策略和商图穷举策略，我们提出了一种基于群论、图论和随机策略的晶体结构预测新方法，并开发了相应的晶体结构预测软件 RG2。RG2 程序根据对称性产生随机初始结构，依据距离矩阵按“就近原则”建立结构的商图，并借助“商图守恒”这一“几何势”对结构进行快速整理和优化，可快速高效提供较合理的具有可描述结构特征的晶体结构，如 3 配位的 sp^2 碳、 sp^3 磷高压氮，4 配位的 sp^3 碳、硅、锆， sp^2 - sp^3 混合的 C_3N_4 和 Si_3N_4 和 2-3、2-4、2-3-4 等晶体结构如石墨相 C_3N_4 ， H_2O ， SiO_2 等，对其他混合配位和多配位的晶体结构构型（金属合金材料等）也有很好的结构产生效率。目前 RG2 支持从无到有完全随机模式、基于框架结构随机添加原子的搜索模式和基于素材结构的删减、替换和扰动模式，可以帮助人们搜索晶体结构（包括三维、层状和二维），边缘或表面重构，界面重构或超晶格，缺陷结构或掺杂，结构相变及路径等。

基于群论、图论和随机策略的 RG2 方法在凝聚态物理和计算材料科学中已经得到初步应用，有了一定的用户基础（10 余所高校，60 余人）和科研成果（直接采用 RG2 方法完成的 SCI 论文已有 28 篇）。借助 RG2 软件，我们课题组成功预测出 281 个潜在的三维 sp^3 碳晶体结构^[131]，发现了最大禁带宽度碳硅晶体^[130]I-43d 和低能量直接带隙半导体硅^[146]。扩展到二维的 RG2 成功搜索到几乎所有前人提出的二维石墨烯异构体，还发现众多全新低能量的二维碳晶体结构（包括具有幻数稳定性和狄拉克锥的 SW-graphene^[133]和很有希望被实验合成的 PHH-graphene^[155]）和 Type-III 型狄拉克半金属二维碳结构^[152]；发现大量低能量二维石墨炔异构体^[159]和具有狄拉克节点环（Dirac-nodal-loop）的石墨炔^[163]；搜索到良好光催化性能的石墨相 C_3N_4 ^[149]和具有 half-metal 特征的二维 C_xN_y 材料^[151]。扩展到层状材料的 RG2 搜索到众多低能量二维薄膜硅（包括一个狄拉克半金属）^[150]；发现了一些具有良好光催化潜力的低能量二维 GeP 晶体^[132]和一系列低能量二维 Ge_xP_y 薄膜材料^[147]。利用 RG2 的边缘重构功能我们发现了几种新的低能量的磷烯边缘重构构型^[269]；利用 RG2 的原子替换和商图分析功能，我们预测了二维石墨相 C_3N_4 新基态结构^[161]。

另外，课题组外也有其他一些科研人员正在使用 RG2 从事相关的科学研究，其中一些课题组已经利用 RG2 成功预测出一些新型的功能材料，例如超硬的碳晶体结构^[153, 158, 160, 164]，具有狄拉克半金属特征的二维 C_xN_y 拓扑量子材料^[162]，具有良好热电性能的三维 $SnSe$ ^[154]材料， ABX_3 型化合物晶体结构^[270]和 MA_2Z_4 型范德瓦斯层状材料^[271]等。这里我们以发表在《自然通讯》上的 MA_2Z_4 型范德瓦斯层状材料案例来展示一下 RG2 的特殊搜索办法，即杂化法提出商图(对氮元素分 3 配位和 4 配位)和元素投影功能。以下是其输入文件 para.ini:

```

RANDOMMOD=0                #普通随机模式。
DIMENSION=2                #使用二维模式，此时对称群默认使用层群。
GID=1-80                   #层群挑选范围。
LC PARA= 3-16  3-16  5  90  90  30-150    #层厚 c 固定为 12。
VACUSIZE=20                #晶格 c 的实际长度为 20+5=25。
AELE= 7  8  14  73        #结构中有 7, 8, 14, 73 四种节点。
ELEM A P[7]= 7  8         #将 7 和 8 节点都投影为 N (元素序号 7)。
AELENUM= 1-2  1-2  1-2  1-2  #每原子对应的非等价原子数范围。
BONDANG[7]=109; BONDANG[8]=109; BONDANG[14]=109;  #参考键角。
BONDANG[73]=-50;           #由于 73 节点为高配位，需要设置负键角，
表示优化时进行键角排斥，即优化目标是使其键角尽量不小于 50 度。
BONDLEN[7][14]=1.75; #参考键长，负键长表示非成键原子间允许的最近距离。
BONDLEN[7][73]=2.12; BONDLEN[8][14]=1.78; BONDLEN[7][7]=-1.8;
BONDLEN[8][8]=-2.5; BONDLEN[7][8]=-2.5; BONDLEN[8][73]=-2.5;
BONDLEN[14][14]=-2.5; BONDLEN[14][73]=-2.2; BONDLEN[73][73]=-2.5;
ADDBONDLIST 7  14 73 73 73  #4 配位的 7 节点，即 N。
ADDBONDLIST 8  14 14 14      #3 配位的 8 节点，输出时投影为 N。
ADDBONDLIST 14  8 8 8 7      #4 配位的 14 节点，即 Si。
ADDBONDLIST 73  7 7 7 7 7 7  #6 配位的 73 节点，即 Ta。
BONDLENTOLER=0.12; BONDLENERMAX=0.18;  #键长容差。
BONDANGTOLER=0.15; BONDANGERMAX=0.3;  #键角容差。
ATOMNUM=4-48                #总原子数范围。
BONDRINGMIN=4                #最小环为 4，以避免角度偏差过大。

```

8.2 RG2 功能及应用展望

可以看到, RG2 已经具备各种搜索功能, 但部分功能的易用性较差, 只有在比较熟悉 RG2 的基本功能和参数之后才能实现复杂功能的使用。为了让基于群论、图论和随机策略的晶体结构搜索思想和方法得到广泛认可和使用, 使 RG2 软件在凝聚态物理和计算材料科学中充分发挥其科学价值, 我们需要进一步扩展 RG2 的功能, 提升 RG2 的效率, 提升 RG2 的易学易用性和对 RG2 进行积极宣传推广。因此, 在接下来的几年里我们将开展以下几个方面的工作:

1、基本的晶体结构搜索功能方面, 我们需要开发出从已知结构中自动分析商图的软件, 帮助用户编写基本的输入文件 `para.ini`, 用户只需要在这一参照文件基本上稍微修改或增减参数, 来实现自己的特殊需要和搜索。

2、扩展功能方面, 我们将进一步提升其边缘或表面重构, 界面重构或超晶格, 缺陷结构或掺杂, 结构相变及路径等几个方面搜索的易用性。目前这些功能需要用户自动搭建初始的框架或素材结构和编写输入文件。我们将在 RG2 中添加框架和素材生成功能, 包括晶体边缘和表面结构的构建, 边缘或表面结构超胞扩建, 同质界面结构的构建, 异质界面的构建, 晶体超胞扩展 (基本实现), 晶体超胞缺陷和掺杂 (基本实现), 相变路径采集 (基本实现), 铁电中间相及路径设计等功能。

3、晶体结构搜索的完整性方面, 目前 RG2 只负责产生结构, 并没有真正的完成结构优化、稳定性评估和性质计算。因此我们将进一步为 Linux 版本 RG2 设计常用 DFT 软件的接口 (暂定与 Shell 脚本相结合), 包括对产生初始结构的智能去重复, 批量结构优化, 数据提取和分析等脚本的编写。

4、软件易学易用性方面, 我们将对 Windows 版本 RG2 用户界面进行设计和优化, 结合商图分析功能编写 `para.ini` 参数设置界面, 包括基本参数修改和特殊参数的选择功能等; 此外, 我们还将进一步编写网页版本 RG2, 让初学者能直接在网页上感受 RG2 产生特征晶体结构的速度和效果。

5、宣传推广方面, 我们将尽快完善 RG2 中英文使用手册和搭建 RG2 主网站, 包括 RG2 程序原理和功能介绍、可执行程序下载、经典案例分享、学术成果分享和教学视频等。此外, 我们还计划开设 RG2 学术公众号, 网络培训班和暑期学校等。

参考文献

- [1] Science N, Council T. Materials genome initiative for global competitiveness[M]. Executive Office of the President, National Science and Technology Council, 2011.
- [2] 顾秉林. 材料科学系统工程: 建立我国新材料产业体系的关键[J]. 科技导报, 2015, 33(10): 1-1.
- [3] Woodley S M, Catlow R. Crystal structure prediction from first principles[J]. Nature materials, 2008, 7(12): 937-946.
- [4] Oganov A R, Pickard C J, Zhu Q, et al. Structure prediction drives materials discovery[J]. Nature Reviews Materials, 2019, 4(5): 331-348.
- [5] Maddox J. Crystals from first principles[J]. Nature, 1988, 335(6187): 201-201.
- [6] Dong X, Oganov A R, Goncharov A F, et al. A stable compound of helium and sodium at high pressure[J]. Nature Chemistry, 2017, 9(5): 440-445.
- [7] He X-L, Dong X, Wu Q, et al. Predicting the ground-state structure of sodium boride[J]. Physical Review B, 2018, 97(10): 100102.
- [8] Zhou X-F, Oganov A R, Dong X, et al. Superconducting high-pressure phase of platinum hydride from first principles[J]. Physical Review B, 2011, 84(5): 054543.
- [9] Zhou X-F, Oganov A R, Wang Z, et al. Two-dimensional magnetic boron[J]. Physical Review B, 2016, 93(8): 085406.
- [10] Sun J, Martinez-Canales M, Klug D D, et al. Stable all-nitrogen metallic salt at terapascal pressures[J]. Physical Review Letters, 2013, 111(17): 175502.
- [11] Zhou X-F, Dong X, Oganov A R, et al. Semimetallic two-dimensional boron allotrope with massless Dirac fermions[J]. Physical Review Letters, 2014, 112(8): 085502.
- [12] Zhou Y, Lu P, Du Y, et al. Pressure-induced new topological Weyl semimetal phase in TaAs[J]. Physical Review Letters, 2016, 117(14): 146402.
- [13] Liu C, Gao H, Hermann A, et al. Plastic and superionic helium ammonia compounds under high pressure and high temperature[J]. Physical Review X, 2020, 10(2): 021007.
- [14] Xia K, Gao H, Liu C, et al. A novel superhard tungsten nitride predicted by machine-learning accelerated crystal structure search[J]. Science Bulletin, 2018, 63(13): 817-824.
- [15] Tong Q, Lv J, Gao P, et al. The CALYPSO methodology for structure prediction[J]. Chinese Physics B, 2019, 28(10): 106105.
- [16] Glass C W, Oganov A R, Hansen N. USPEX—Evolutionary crystal structure prediction[J]. Computer Physics Communications, 2006, 175(11-12): 713-720.
- [17] Lonie D C, Zurek E. XtalOpt: An open-source evolutionary algorithm for crystal structure prediction[J]. Computer Physics Communications, 2011, 182(2): 372-387.

- [18] Liborio L, Sturniolo S, Jochym D. Computational prediction of muon stopping sites using ab initio random structure searching (AIRSS)[J]. *The Journal of chemical physics*, 2018, 148(13): 134114.
- [19] Pickard C J, Needs R. Ab initio random structure searching[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, 23(5): 053201.
- [20] Liang H, Stanev V, Kusne A G, et al. CRYSPNet: Crystal structure predictions via neural networks[J]. *Physical Review Materials*, 2020, 4(12): 123802.
- [21] Lee I-H, Lee J, Oh Y J, et al. Computational search for direct band gap silicon crystals[J]. *Physical Review B*, 2014, 90(11): 115209.
- [22] Amsler M, Botti S, Marques M A, et al. Low-density silicon allotropes for photovoltaic applications[J]. *Physical Review B*, 2015, 92(1): 014101.
- [23] Wang Y, Lv J, Li Q, et al. CALYPSO method for structure prediction and its applications to materials discovery[J]. *Handbook of Materials Modeling: Applications: Current and Emerging Materials*, 2020: 2729-2756.
- [24] Franceschetti A, Zunger A. The inverse band-structure problem of finding an atomic configuration with given electronic properties[J]. *Nature*, 1999, 402(6757): 60-63.
- [25] Xiang H, Huang B, Kan E, et al. Towards direct-gap silicon phases by the inverse band structure design approach[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(11): 118702.
- [26] Chen H-Z, Zhang Y-Y, Gong X, et al. Predicting new TiO₂ phases with low band gaps by a multiobjective global optimization approach[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(5): 2333-2337.
- [27] Zhang Y-Y, Chen S, Xiang H, et al. Hybrid crystalline sp²sp³ carbon as a high-efficiency solar cell absorber[J]. *Carbon*, 2016, 109: 246-252.
- [28] Zhang Y, Wang H, Wang Y, et al. Computer-assisted inverse design of inorganic electrides[J]. *Physical Review X*, 2017, 7(1): 011017.
- [29] Kim B, Lee S, Kim J. Inverse design of porous materials using artificial neural networks[J]. *Science advances*, 2020, 6(1): eaax9324.
- [30] Zhao X-G, Xing B, Zhao R, et al. JAMIP: an artificial-intelligence aided data-driven infrastructure for computational materials informatics[J]. *arXiv preprint arXiv:210307957*, 2021.
- [31] Choudhary K, Decost B, Tavazza F. Machine learning with force-field-inspired descriptors for materials: Fast screening and mapping energy landscape[J]. *Physical Review Materials*, 2018, 2(8): 083801.
- [32] Mansouri Tehrani A, Oliynyk A O, Parry M, et al. Machine learning directed search for ultraincompressible, superhard materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(31): 9844-9853.
- [33] Tong Q, Xue L, Lv J, et al. Accelerating CALYPSO structure prediction by data-driven learning of a potential energy surface[J]. *Faraday discussions*, 2018, 211: 31-43.

- [34] Zhuo Y, Mansouri Tehrani A, Brgoch J. Predicting the band gaps of inorganic solids by machine learning[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018, 9(7): 1668-1673.
- [35] Schlexer Lamoureux P, Winther K T, Garrido Torres J A, et al. Machine learning for computational heterogeneous catalysis[J]. ChemCatChem, 2019, 11(16): 3581-3601.
- [36] Cai J, Chu X, Xu K, et al. Machine learning-driven new material discovery[J]. Nanoscale Advances, 2020, 2(8): 3115-3130.
- [37] Chen C, Zuo Y, Ye W, et al. A critical review of machine learning of energy materials[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(8): 1903242.
- [38] Saal J E, Oliynyk A O, Meredig B. Machine Learning in Materials Discovery: Confirmed Predictions and Their Underlying Approaches[J]. Annual Review of Materials Research, 2020, 50: 49-69.
- [39] Tong Q, Gao P, Liu H, et al. Combining Machine Learning Potential and Structure Prediction for Accelerated Materials Design and Discovery[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(20): 8710-8720.
- [40] Tong Q, Luo X, Adeleke A A, et al. Machine learning metadynamics simulation of reconstructive phase transition[J]. Physical Review B, 2021, 103(5): 054107.
- [41] Tersoff J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems[J]. Physical Review B, 1989, 39(8): 5566.
- [42] Hansen J-P, Verlet L. Phase transitions of the Lennard-Jones system[J]. Physical review, 1969, 184(1): 151.
- [43] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, et al. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(4): 783.
- [44] Johnson R. Alloy models with the embedded-atom method[J]. Physical Review B, 1989, 39(17): 12554.
- [45] Fermi E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune prioriet  dell'atome[J]. Rend Accad Naz Lincei, 1927, 6(602-607): 32.
- [46] Thomas L H. The calculation of atomic fields[C]. The calculation of atomic fields. Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society. Cambridge University Press, 23: 542-548.
- [47] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. Physical review, 1964, 136(3B): B864.
- [48] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Physical review, 1965, 140(4A): A1133.
- [49] Perdew J P, Yue W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation[J]. Physical Review B, 1986, 33(12): 8800.
- [50] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865.

- [51] Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior[J]. Physical review A, 1988, 38(6): 3098.
- [52] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. Physical Review B, 1992, 46(11): 6671.
- [53] Yang Q, Lv J, Tong Q, et al. Hard and superconducting cubic boron phase via swarm-intelligence structural prediction driven by a machine-learning potential[J]. Physical Review B, 2021, 103(2): 024505.
- [54] Baughman R, Eckhardt H, Kertesz M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp² and sp atoms[J]. The Journal of chemical physics, 1987, 87(11): 6687-6699.
- [55] Li G, Li Y, Liu H, et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films[J]. Chemical Communications, 2010, 46(19): 3256-3258.
- [56] Jia Z, Zuo Z, Yi Y, et al. Low temperature, atmospheric pressure for synthesis of a new carbon Ene-yne and application in Li storage[J]. Nano Energy, 2017, 33: 343-349.
- [57] Li J, Xie Z, Xiong Y, et al. Architecture of β -Graphdiyne-Containing Thin Film Using Modified Glaser-Hay Coupling Reaction for Enhanced Photocatalytic Property of TiO₂[J]. Advanced Materials, 2017, 29(19): 1700421.
- [58] Matsuoka R, Sakamoto R, Hoshiko K, et al. Crystalline graphdiyne nanosheets produced at a gas/liquid or liquid/liquid interface[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(8): 3145-3152.
- [59] Li J, Xiong Y, Xie Z, et al. Template synthesis of an ultrathin β -graphdiyne-like film using the eglinton coupling reaction[J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 11(3): 2734-2739.
- [60] Huang H, Duan W, Liu Z. The existence/absence of Dirac cones in graphynes[J]. New Journal of Physics, 2013, 15(2): 023004.
- [61] Ivanovskii A. Graphynes and graphdienes[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2013, 41(1-2): 1-19.
- [62] Sluiter M H, Kawazoe Y. Cluster expansion method for adsorption: Application to hydrogen chemisorption on graphene[J]. Physical Review B, 2003, 68(8): 085410.
- [63] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [64] Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T, et al. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane[J]. science, 2009, 323(5914): 610-613.
- [65] Li L, Yu Y, Ye G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors[J]. Nature nanotechnology, 2014, 9(5): 372.
- [66] Liu H, Neal A T, Zhu Z, et al. Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility[J]. ACS nano, 2014, 8(4): 4033-4041.
- [67] Guan J, Zhu Z, Tománek D. Tiling phosphorene[J]. ACS nano, 2014, 8(12): 12763-12768.

- [68] Zhu Z, Tománek D. Semiconducting layered blue phosphorus: a computational study[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(17): 176802.
- [69] Wu M, Fu H, Zhou L, et al. Nine new phosphorene polymorphs with non-honeycomb structures: a much extended family[J]. *Nano letters*, 2015, 15(5): 3557-3562.
- [70] Zhao T, He C, Ma S, et al. A new phase of phosphorus: the missed tricycle type red phosphorene[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2015, 27(26): 265301.
- [71] He C, Zhang C, Tang C, et al. Five low energy phosphorene allotropes constructed through gene segments recombination[J]. *Scientific reports*, 2017, 7(1): 1-6.
- [72] Zhang J L, Zhao S, Han C, et al. Epitaxial growth of single layer blue phosphorus: a new phase of two-dimensional phosphorus[J]. *Nano letters*, 2016, 16(8): 4903-4908.
- [73] Zhang W, Oganov A R, Goncharov A F, et al. Unexpected stable stoichiometries of sodium chlorides[J]. *science*, 2013, 342(6165): 1502-1505.
- [74] Kim D Y, Stefanoski S, Kurakevych O O, et al. Synthesis of an open-framework allotrope of silicon[J]. *Nature materials*, 2015, 14(2): 169-173.
- [75] Sung H-J, Han W H, Lee I-H, et al. Superconducting Open-Framework Allotrope of Silicon at Ambient Pressure[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 120(15): 157001.
- [76] Li W, Lu M, Zurek E, et al. Crystal structures of silicon-rich lithium silicides at high pressure[J]. *Physics Letters A*, 2019, 383(10): 1047-1051.
- [77] 张嵩波, 张淼, 高丽丽, et al. 高压下 Na-Si 晶体结构预测及电子性质第一性原理模拟[J]. *北华大学学报 (自然科学版)*, 2020, 21(5): 579.
- [78] Wang Y, Ma Y. Perspective: Crystal structure prediction at high pressures[J]. *The Journal of chemical physics*, 2014, 140(4): 040901.
- [79] Drozdov A, Eremets M, Troyan I, et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system[J]. *Nature*, 2015, 525(7567): 73-76.
- [80] Zhang L, Wang Y, Lv J, et al. Materials discovery at high pressures[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(4): 1-16.
- [81] Drozdov A, Kong P, Minkov V, et al. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures[J]. *Nature*, 2019, 569(7757): 528-531.
- [82] Eremets M I, Gavriluk A G, Trojan I A, et al. Single-bonded cubic form of nitrogen[J]. *Nature materials*, 2004, 3(8): 558-563.
- [83] Ma Y, Oganov A R, Li Z, et al. Novel high pressure structures of polymeric nitrogen[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102(6): 065501.
- [84] Tomasino D, Kim M, Smith J, et al. Pressure-induced symmetry-lowering transition in dense nitrogen to layered polymeric nitrogen (LP-N) with colossal Raman intensity[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 113(20): 205502.
- [85] Laniel D, Winkler B, Fedotenko T, et al. High-pressure polymeric nitrogen allotrope with the black phosphorus structure[J]. *Physical Review Letters*, 2020, 124(21): 216001.

- [86] Wang X, Wang Y, Miao M, et al. Cagelike diamondoid nitrogen at high pressures[J]. Physical Review Letters, 2012, 109(17): 175502.
- [87] Ji C, Adeleke A A, Yang L, et al. Nitrogen in black phosphorus structure[J]. Science advances, 2020, 6(23): eaba9206.
- [88] Peng F, Sun Y, Pickard C J, et al. Hydrogen clathrate structures in rare earth hydrides at high pressures: possible route to room-temperature superconductivity[J]. Physical Review Letters, 2017, 119(10): 107001.
- [89] Snider E, Dasenbrock-Gammon N, McBride R, et al. Synthesis of Yttrium Superhydride Superconductor with a Transition Temperature up to 262 K by Catalytic Hydrogenation at High Pressures[J]. Physical Review Letters, 2021, 126(11): 117003.
- [90] Duan D, Liu Y, Tian F, et al. Pressure-induced metallization of dense (H₂S)₂H₂ with high-T_c superconductivity[J]. Scientific reports, 2014, 4(1): 1-6.
- [91] Wentorf R H. Boron: another form[J]. science, 1965, 147(3653): 49-50.
- [92] Oganov A, Solozhenko V. Boron: a hunt for superhard polymorphs[J]. Journal of Superhard Materials, 2009, 31(5): 285-291.
- [93] Oganov A R, Chen J, Gatti C, et al. Ionic high-pressure form of elemental boron[J]. Nature, 2009, 457(7231): 863-867.
- [94] El Goresy A, Donnay G. A new allotropic form of carbon from the Ries crater[J]. science, 1968, 161(3839): 363-364.
- [95] Whittaker A G, Kintner P. Carbon: Observations on the new allotropic form[J]. science, 1969, 165(3893): 589-591.
- [96] Whittaker A G, Wolten G M. Carbon: a suggested new hexagonal crystal form[J]. science, 1972, 178(4056): 54-56.
- [97] He C, Zhang C, Xiao H, et al. New candidate for the simple cubic carbon sample shock-synthesized by compression of the mixture of carbon black and tetracyanoethylene[J]. Carbon, 2017, 112: 91-96.
- [98] El Goresy A, Dubrovinsky L S, Gillet P, et al. A new natural, super-hard, transparent polymorph of carbon from the Popigai impact crater, Russia[J]. Comptes Rendus Geoscience, 2003, 335(12): 889-898.
- [99] Wang Y, Lv J, Zhu L, et al. CALYPSO: A method for crystal structure prediction[J]. Computer Physics Communications, 2012, 183(10): 2063-2070.
- [100] Zhu L, Liu H, Pickard C J, et al. Reactions of xenon with iron and nickel are predicted in the Earth's inner core[J]. Nature Chemistry, 2014, 6(7): 644.
- [101] Li Y, Feng X, Liu H, et al. Route to high-energy density polymeric nitrogen t-N via He–N compounds[J]. Nature communications, 2018, 9(1): 1-7.
- [102] Li Y-L, Wang S-N, Oganov A R, et al. Investigation of exotic stable calcium carbides using theory and experiment[J]. Nature communications, 2015, 6(1): 1-9.

- [103] Rapp L, Haberl B, Pickard C J, et al. Experimental evidence of new tetragonal polymorphs of silicon formed through ultrafast laser-induced confined microexplosion[J]. *Nature communications*, 2015, 6(1): 1-10.
- [104] Wang H, Wang Y, Lv J, et al. CALYPSO structure prediction method and its wide application[J]. *Computational Materials Science*, 2016, 112: 406-415.
- [105] Dekkers A, Aarts E. Global optimization and simulated annealing[J]. *Mathematical programming*, 1991, 50(1): 367-393.
- [106] Kirkpatrick S, Gelatt C D, Vecchi M P. Optimization by simulated annealing[J]. *science*, 1983, 220(4598): 671-680.
- [107] Pannetier J, Bassas-Alsina J, Rodriguez-Carvajal J, et al. Prediction of crystal structures from crystal chemistry rules by simulated annealing[J]. *Nature*, 1990, 346(6282): 343-345.
- [108] Doll K, Schön J, Jansen M. Structure prediction based on ab initio simulated annealing for boron nitride[J]. *Physical Review B*, 2008, 78(14): 144110.
- [109] Martoňák R, Laio A, Parrinello M. Predicting crystal structures: the Parrinello-Rahman method revisited[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 90(7): 075503.
- [110] Amsler M, Goedecker S. Crystal structure prediction using the minima hopping method[J]. *The Journal of chemical physics*, 2010, 133(22): 224104.
- [111] Hong Q-J, Yasi J, Van De Walle A. Tetrahedron-tiling method for crystal structure prediction[J]. *Physical Review Materials*, 2017, 1(2): 020801.
- [112] Winkler B, Pickard C J, Milman V, et al. Systematic prediction of crystal structures[J]. *Chemical physics letters*, 2001, 337(1-3): 36-42.
- [113] Strong R T, Pickard C J, Milman V, et al. Systematic prediction of crystal structures: An application to sp³-hybridized carbon polymorphs[J]. *Physical Review B*, 2004, 70(4): 045101.
- [114] Oganov A R, Valle M. How to quantify energy landscapes of solids[J]. *The Journal of chemical physics*, 2009, 130(10): 104504.
- [115] Zhang X, Wang Y, Lv J, et al. First-principles structural design of superhard materials[J]. *The Journal of chemical physics*, 2013, 138(11): 114101.
- [116] Zhu L, Amsler M, Fuhrer T, et al. A fingerprint based metric for measuring similarities of crystalline structures[J]. *The Journal of chemical physics*, 2016, 144(3): 034203.
- [117] Zhang Y-Y, Gao W, Chen S, et al. Inverse design of materials by multi-objective differential evolution[J]. *Computational Materials Science*, 2015, 98: 51-55.
- [118] Gao P, Tong Q, Lv J, et al. X-ray diffraction data-assisted structure searches[J]. *Computer Physics Communications*, 2017, 213: 40-45.
- [119] Zhu Q, Samanta A, Li B, et al. Predicting phase behavior of grain boundaries with evolutionary search and machine learning[J]. *Nature communications*, 2018, 9(1): 1-9.
- [120] Su C, Lv J, Li Q, et al. Construction of crystal structure prototype database: methods and applications[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2017, 29(16): 165901.

- [121] Lenosky T J, Kress J D, Kwon I, et al. Highly optimized tight-binding model of silicon[J]. *Physical Review B*, 1997, 55(3): 1528.
- [122] Reich S, Maultzsch J, Thomsen C, et al. Tight-binding description of graphene[J]. *Physical Review B*, 2002, 66(3): 035412.
- [123] Xie T, Grossman J C. Crystal graph convolutional neural networks for an accurate and interpretable prediction of material properties[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 120(14): 145301.
- [124] Wells A F. Three dimensional nets and polyhedra[M]. Wiley, 1977.
- [125] Klee W. Crystallographic nets and their quotient graphs[J]. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 2004, 39(11): 959-968.
- [126] Delgado-Friedrichs O, Foster M D, O'keeffe M, et al. What do we know about three-periodic nets?[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(8): 2533-2554.
- [127] Blatov V A, Shevchenko A P, Proserpio D M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro[J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(7): 3576-3586.
- [128] Eon J-G. Topological features in crystal structures: a quotient graph assisted analysis of underlying nets and their embeddings[J]. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 2016, 72(3): 268-293.
- [129] Zahariev F, Dudiy S, Hooper J, et al. Systematic method to new phases of polymeric nitrogen under high pressure[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(15): 155503.
- [130] He C, Shi X, Clark S J, et al. Complex low energy tetrahedral polymorphs of group IV elements from first principles[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(17): 175701.
- [131] Shi X, He C, Pickard C J, et al. Stochastic generation of complex crystal structures combining group and graph theory with application to carbon[J]. *Physical Review B*, 2018, 97(1): 014104.
- [132] Jiao N, Zhou P, He C, et al. Low-Energy GeP Monolayers with Natural Type-II Homojunctions for SunLight-Driven Water Splitting[J]. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 2019, 13(12): 1900470.
- [133] Yin H, Shi X, He C, et al. Stone-Wales graphene: A two-dimensional carbon semimetal with magic stability[J]. *Physical Review B*, 2019, 99(4): 041405.
- [134] Laniel D, Geneste G, Weck G, et al. Hexagonal layered polymeric nitrogen phase synthesized near 250 GPa[J]. *Physical Review Letters*, 2019, 122(6): 066001.
- [135] Parlinski K, Li Z, Kawazoe Y. First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO₂[J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(21): 4063.
- [136] Dario A. A program to calculate phonons using the small displacement method; scienceDirect [M]. Elsevier.
- [137] Togo A, Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science[J]. *Scripta Materialia*, 2015, 108: 1-5.
- [138] Togo A, Oba F, Tanaka I. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures[J]. *Physical Review B*, 2008, 78(13): 134106.

- [139] Nye J F. Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices[M]. Oxford university press, 1985.
- [140] Peierls R E. Quantum theory of solids[M]. Clarendon Press, 1996.
- [141] Ravindran P, Fast L, Korzhavyi P A, et al. Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi 2[J]. Journal of Applied Physics, 1998, 84(9): 4891-4904.
- [142] Niu H, Wei P, Sun Y, et al. Electronic, optical, and mechanical properties of superhard cold-compressed phases of carbon[J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(3): 031901.
- [143] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential[J]. The Journal of chemical physics, 2003, 118(18): 8207-8215.
- [144] Van Schilfgaarde M, Kotani T, Faleev S. Quasiparticle self-consistent g w theory[J]. Physical Review Letters, 2006, 96(22): 226402.
- [145] Trevisanutto P E, Giorgetti C, Reining L, et al. Ab Initio G W Many-Body Effects in Graphene[J]. Physical Review Letters, 2008, 101(22): 226405.
- [146] Yang X, He C, Shi X, et al. First-principles prediction of two hexagonal silicon crystals as potential absorbing layer materials for solar-cell application[J]. Journal of Applied Physics, 2018, 124(16): 163107.
- [147] Li Z, Shi X, He C, et al. Ge3P2: New viable two-dimensional semiconductors with ultrahigh carrier mobility[J]. Applied Surface Science, 2019, 497: 143803.
- [148] Liu J, Lu H. Azugraphene: a new graphene-like hexagonal carbon allotrope with Dirac cones[J]. RSC advances, 2019, 9(59): 34481-34485.
- [149] Sun P, He C, Zhang C, et al. First-principles prediction of three new graphitic C3N4 allotropes with potentials for application in sun-light-driven water splitting[J]. Physica B: Condensed Matter, 2019, 562: 131-134.
- [150] Zhou N, Zhou P, Li J, et al. Si-Cmma: A silicon thin film with excellent stability and Dirac nodal loop[J]. Physical Review B, 2019, 100(11): 115425.
- [151] Gao Z, Xiao H, Zhang C, et al. Ferromagnetism triggered by nitrogen defects in graphitic carbon nitride[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 53(49): 495002.
- [152] Gong Z, Shi X, Li J, et al. Theoretical prediction of low-energy Stone-Wales graphene with an intrinsic type-III Dirac cone[J]. Physical Review B, 2020, 101(15): 155427.
- [153] Liu H, Fan Q, Jiang L, et al. Designing a sp³ structure of carbon T-C9: First-principles calculations[J]. Results in Physics, 2020, 19: 103690.
- [154] Guo D, Li C, Li K, et al. The thermoelectric performance of new structure SnSe studied by quotient graph and deep learning potential[J]. Materials Today Energy, 2021, 20: 100665.
- [155] Li J, Li S, Ouyang T, et al. Two-Dimensional Carbon Allotropes and Nanoribbons based on 2, 6-Polyazulene Chains: Stacking Stabilities and Electronic Properties[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(2): 732-738.

- [156] He C, Zhang C, Sun L, et al. Structure, stability and electronic properties of tricycle type graphane[J]. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 2012, 6(11): 427-429.
- [157] Togo A, Tanaka I. Spglib: a software library for crystal symmetry search[J]. *arXiv preprint arXiv:180801590*, 2018.
- [158] Liu H, Fan Q-Y, Yang F, et al. tP40 carbon: A novel superhard carbon allotrope[J]. *Chinese Physics B*, 2020, 29(10): 106102.
- [159] Ouyang T, Cui C, Shi X, et al. Systematic Enumeration of Low-Energy Graphyne Allotropes Based on a Coordination-Constrained Searching Strategy[J]. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 2020, 14(12): 2000437.
- [160] Kou J, Zhou Y, Luo P, et al. sp³-Hybridized superhard trigonal carbon allotropes: A first principle study[J]. *Computational Materials Science*, 2021, 190: 110269.
- [161] Shi X, Li J, Ouyang T, et al. New structure candidates for the experimentally synthesized heptazine-based and triazine-based two dimensional graphitic carbon nitride[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2021, 128: 114535.
- [162] Tan R, Li Z, Zhou P, et al. Dirac Semimetals in Homogeneous Holey Carbon Nitride Monolayers[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021.
- [163] Yan P, Ouyang T, He C, et al. Newly discovered graphyne allotrope with rare and robust Dirac node loop[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(6): 3564-3571.
- [164] Zhou Y, Chen X, Liu S-L, et al. Three tetragonal superhard sp³ carbon allotropes[J]. *Solid State Communications*, 2021, 323: 114095.
- [165] Sheng X-L, Yan Q-B, Ye F, et al. T-carbon: a novel carbon allotrope[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(15): 155703.
- [166] Zhang J, Wang R, Zhu X, et al. Pseudo-topotactic conversion of carbon nanotubes to T-carbon nanowires under picosecond laser irradiation in methanol[J]. *Nature communications*, 2017, 8(1): 1-7.
- [167] Xu K, Liu H, Shi Y-C, et al. Preparation of T-carbon by plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. *Carbon*, 2020, 157: 270-276.
- [168] Yang X, Yao M, Wu X, et al. Novel Superhard s p³ Carbon Allotrope from Cold-Compressed C 70 Peapods[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 118(24): 245701.
- [169] Narayan J, Bhaumik A. Novel phase of carbon, ferromagnetism, and conversion into diamond[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(21): 215303.
- [170] Wang Z, Zhou X-F, Zhang X, et al. Phagraphene: a low-energy graphene allotrope composed of 5–6–7 carbon rings with distorted dirac cones[J]. *Nano letters*, 2015, 15(9): 6182-6186.
- [171] Fan Q, Martin-Jimenez D, Ebeling D, et al. Nanoribbons with nonalternant topology from fusion of polyazulene: carbon allotropes beyond graphene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(44): 17713-17720.
- [172] Nulakani N V R, Subramanian V. Cp-Graphyne: a low-energy graphyne polymorph with double distorted Dirac points[J]. *ACS omega*, 2017, 2(10): 6822-6830.

- [173] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [174] Kroto H W, Heath J R, O'brien S C, et al. C₆₀: buckminsterfullerene[J]. *Nature*, 1985, 318(6042): 162-163.
- [175] Proserpio D M. http://sacada.sctms.ru/sacada_3D.php[J].
- [176] Schultz P A, Leung K, Stechel E. Small rings and amorphous tetrahedral carbon[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(2): 733.
- [177] Karttunen A J, Fassler T F, Linnolahti M, et al. Structural principles of semiconducting group 14 clathrate frameworks[J]. *Inorganic chemistry*, 2011, 50(5): 1733-1742.
- [178] Karttunen A J, Fässler T F. Structural Principles and Thermoelectric Properties of Polytypic Group 14 Clathrate-II Frameworks[J]. *ChemPhysChem*, 2013, 14(9): 1807-1817.
- [179] Zhao H-Y, Wang J, Ma Q-M, et al. From Kelvin problem to Kelvin carbons[J]. *The Journal of chemical physics*, 2013, 138(16): 164703.
- [180] Aust R, Drickamer H. Carbon: A new crystalline phase[J]. *science*, 1963, 140(3568): 817-819.
- [181] Vora H, Moravec T. Structural investigation of thin films of diamondlike carbon[J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(10): 6151-6157.
- [182] Hirai H, Kondo K-I. Modified phases of diamond formed under shock compression and rapid quenching[J]. *science*, 1991, 253(5021): 772-774.
- [183] Yamada K. Shock synthesis of a new cubic form of carbon[J]. *Carbon (New York, NY)*, 2003, 41(6): 1309-1313.
- [184] Liu P, Cao Y, Wang C, et al. Micro-and nanocubes of carbon with C₈-like and blue luminescence[J]. *Nano letters*, 2008, 8(8): 2570-2575.
- [185] Pokropivny V, Pokropivny A. Structure of “cubic graphite”: Simple cubic fullerite C₂₄[J]. *Physics of the Solid State*, 2004, 46(2): 392-394.
- [186] Hu M, Tian F, Zhao Z, et al. Exotic cubic carbon allotropes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(45): 24233-24238.
- [187] Wang J-T, Chen C, Kawazoe Y. New cubic carbon phase via graphitic sheet rumpling[J]. *Physical Review B*, 2012, 85(21): 214104.
- [188] Li Z-Z, Lian C-S, Xu J, et al. Computational prediction of body-centered cubic carbon in an all-s p³ six-member ring configuration[J]. *Physical Review B*, 2015, 91(21): 214106.
- [189] Biswas R, Martin R M, Needs R, et al. Stability and electronic properties of complex structures of silicon and carbon under pressure: Density-functional calculations[J]. *Physical Review B*, 1987, 35(18): 9559.
- [190] Johnston R L, Hoffmann R. Superdense carbon, C₈: supercubane or analog of gamma.-silicon?[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1989, 111(3): 810-819.
- [191] Benedek G, Galvani E, Sanguinetti S, et al. Hollow diamonds: stability and elastic properties[J]. *Chemical physics letters*, 1995, 244(5-6): 339-344.
- [192] Wang J-T, Chen C, Kawazoe Y. Mechanism for direct conversion of graphite to diamond[J]. *Physical Review B*, 2011, 84(1): 012102.

- [193] Pickard C J, Needs R. Hypothetical low-energy chiral framework structure of group 14 elements[J]. *Physical Review B*, 2010, 81(1): 014106.
- [194] Mao W L, Mao H-K, Eng P J, et al. Bonding changes in compressed superhard graphite[J]. *science*, 2003, 302(5644): 425-427.
- [195] Oganov A R, Glass C W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications[J]. *The Journal of chemical physics*, 2006, 124(24): 244704.
- [196] Li Q, Ma Y, Oganov A R, et al. Superhard monoclinic polymorph of carbon[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102(17): 175506.
- [197] Wang J-T, Chen C, Kawazoe Y. Low-temperature phase transformation from graphite to sp^3 orthorhombic carbon[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(7): 075501.
- [198] Selli D, Baburin I A, Martoňák R, et al. Superhard sp^3 carbon allotropes with odd and even ring topologies[J]. *Physical Review B*, 2011, 84(16): 161411.
- [199] Zhao Z, Xu B, Zhou X-F, et al. Novel superhard carbon: C-centered orthorhombic C_8 [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(21): 215502.
- [200] Amsler M, Flores-Livas J A, Lehtovaara L, et al. Crystal structure of cold compressed graphite[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(6): 065501.
- [201] He C, Sun L, Zhang C, et al. New superhard carbon phases between graphite and diamond[J]. *Solid State Communications*, 2012, 152(16): 1560-1563.
- [202] Chen W, Hamon G L, LéAl R, et al. Growth of tetragonal Si via plasma-enhanced epitaxy[J]. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17(8): 4265-4269.
- [203] Kleiman J, Heimann R, Hawken D, et al. Shock compression and flash heating of graphite/metal mixtures at temperatures up to 3200 K and pressures up to 25 GPa[J]. *Journal of Applied Physics*, 1984, 56(5): 1440-1454.
- [204] Zhao Z, Tian F, Dong X, et al. Tetragonal allotrope of group 14 elements[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(30): 12362-12365.
- [205] O'keeffe M, Adams G, Sankey O. Duals of Frank-Kasper structures as C, Si and Ge clathrates: Energetics and structure[J]. *Philosophical magazine letters*, 1998, 78(1): 21-28.
- [206] Mujica A, Pickard C J, Needs R J. Low-energy tetrahedral polymorphs of carbon, silicon, and germanium[J]. *Physical Review B*, 2015, 91(21): 214104.
- [207] Kong X, Liu Q, Zhang C, et al. Elemental two-dimensional nanosheets beyond graphene[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(8): 2127-2157.
- [208] Mannix A J, Kiraly B, Hersam M C, et al. Synthesis and chemistry of elemental 2D materials[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2017, 1(2): 1-14.
- [209] Tan C, Cao X, Wu X-J, et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials[J]. *Chemical reviews*, 2017, 117(9): 6225-6331.
- [210] Zhang Y, Tan Y-W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 201-204.

- [211] Bolotin K I, Ghahari F, Shulman M D, et al. Observation of the fractional quantum Hall effect in graphene[J]. *Nature*, 2009, 462(7270): 196-199.
- [212] Novoselov K S, Mccann E, Morozov S, et al. Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of 2π in bilayer graphene[J]. *Nature physics*, 2006, 2(3): 177-180.
- [213] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, et al. Room-temperature quantum Hall effect in graphene[J]. *science*, 2007, 315(5817): 1379-1379.
- [214] Cao Y, Fatemi V, Demir A, et al. Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices[J]. *Nature*, 2018, 556(7699): 80-84.
- [215] Cao Y, Fatemi V, Fang S, et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices[J]. *Nature*, 2018, 556(7699): 43-50.
- [216] Lu X, Stepanov P, Yang W, et al. Superconductors, orbital magnets and correlated states in magic-angle bilayer graphene[J]. *Nature*, 2019, 574(7780): 653-657.
- [217] Pixley J H, Andrei E Y. Ferromagnetism in magic-angle graphene[J]. *science*, 2019, 365(6453): 543-543.
- [218] Stepanov P, Das I, Lu X, et al. Untying the insulating and superconducting orders in magic-angle graphene[J]. *Nature*, 2020, 583(7816): 375-378.
- [219] Uri A, Grover S, Cao Y, et al. Mapping the twist-angle disorder and Landau levels in magic-angle graphene[J]. *Nature*, 2020, 581(7806): 47-52.
- [220] Zondiner U, Rozen A, Rodan-Legrain D, et al. Cascade of phase transitions and Dirac revivals in magic-angle graphene[J]. *Nature*, 2020, 582(7811): 203-208.
- [221] Cao Y, Rodan-Legrain D, Park J M, et al. Nematicity and competing orders in superconducting magic-angle graphene[J]. *science*, 2021, 372(6539): 264-271.
- [222] Park J M, Cao Y, Watanabe K, et al. Flavour Hund's coupling, Chern gaps and charge diffusivity in moiré graphene[J]. *Nature*, 2021, 592(7852): 43-48.
- [223] Park J M, Cao Y, Watanabe K, et al. Tunable strongly coupled superconductivity in magic-angle twisted trilayer graphene[J]. *Nature*, 2021, 590(7845): 249-255.
- [224] Crespi V H, Benedict L X, Cohen M L, et al. Prediction of a pure-carbon planar covalent metal[J]. *Physical Review B*, 1996, 53(20): R13303.
- [225] Deza M, Fowler P W, Shtogrin M, et al. Pentaheptite modifications of the graphite sheet[J]. *Journal of chemical information and computer sciences*, 2000, 40(6): 1325-1332.
- [226] Terrones H, Terrones M, Hernández E, et al. New metallic allotropes of planar and tubular carbon[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 84(8): 1716.
- [227] Liu Y, Wang G, Huang Q, et al. Structural and electronic properties of T graphene: a two-dimensional carbon allotrope with tetrarings[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(22): 225505.
- [228] Nisar J, Jiang X, Pathak B, et al. Semiconducting allotrope of graphene[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(38): 385704.

- [229] Wang X-Q, Li H-D, Wang J-T. Structural stabilities and electronic properties of planar C 4 carbon sheet and nanoribbons[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(31): 11107-11111.
- [230] Csányi G, Pickard C J, Simons B, et al. Graphite intercalation compounds under pressure: A first-principles density functional theory study[J]. *Physical Review B*, 2007, 75(8): 085432.
- [231] Li X, Wang Q, Jena P. ψ -Graphene: a new metallic allotrope of planar carbon with potential applications as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(14): 3234-3241.
- [232] Lusk M T, Carr L D. Nanoengineering defect structures on graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(17): 175503.
- [233] Lusk M T, Carr L. Creation of graphene allotropes using patterned defects[J]. *Carbon*, 2009, 47(9): 2226-2232.
- [234] Appelhans D J, Carr L D, Lusk M T. Embedded ribbons of graphene allotropes: an extended defect perspective[J]. *New Journal of Physics*, 2010, 12(12): 125006.
- [235] Appelhans D J, Lin Z, Lusk M T. Two-dimensional carbon semiconductor: Density functional theory calculations[J]. *Physical Review B*, 2010, 82(7): 073410.
- [236] Hudspeth M A, Whitman B W, Barone V, et al. Electronic properties of the biphenylene sheet and its one-dimensional derivatives[J]. *ACS nano*, 2010, 4(8): 4565-4570.
- [237] Wang X-Q, Li H-D, Wang J-T. Prediction of a new two-dimensional metallic carbon allotrope[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(6): 2024-2030.
- [238] Luo X, Liu L-M, Hu Z, et al. Two-dimensional superlattice: Modulation of band gaps in graphene-based monolayer carbon superlattices[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(22): 3373-3378.
- [239] Mandal B, Sarkar S, Pramanik A, et al. Theoretical prediction of a new two-dimensional carbon allotrope and NDR behaviour of its one-dimensional derivatives[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(48): 21001-21006.
- [240] Fan X, Li J, Chen G. New carbon allotropes with metallic conducting properties: a first-principles prediction[J]. *RSC advances*, 2017, 7(28): 17417-17426.
- [241] Sharma B R, Manjanath A, Singh A K. pentahexoctite: A new two-dimensional allotrope of carbon[J]. *Scientific reports*, 2014, 4(1): 1-6.
- [242] Tang C-P, Xiong S-J. A graphene composed of pentagons and octagons[J]. *AIP Advances*, 2012, 2(4): 042147.
- [243] Su C, Jiang H, Feng J. Two-dimensional carbon allotrope with strong electronic anisotropy[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(7): 075453.
- [244] Liu M, Liu M, She L, et al. Graphene-like nanoribbons periodically embedded with four-and eight-membered rings[J]. *Nature communications*, 2017, 8(1): 1-7.
- [245] Lu H, Li S-D. Two-dimensional carbon allotropes from graphene to graphyne[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(23): 3677-3680.

- [246] Xia F, Wang H, Jia Y. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics[J]. Nature communications, 2014, 5(1): 1-6.
- [247] Park C-H, Yang L, Son Y-W, et al. Anisotropic behaviours of massless Dirac fermions in graphene under periodic potentials[J]. Nature physics, 2008, 4(3): 213-217.
- [248] Park C-H, Yang L, Son Y-W, et al. New generation of massless Dirac fermions in graphene under external periodic potentials[J]. Physical Review Letters, 2008, 101(12): 126804.
- [249] Zhang H, Xie Y, Zhong C, et al. Tunable Type-I and Type-II Dirac Fermions in Graphene with Nitrogen Line Defects[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(22): 12476-12482.
- [250] Huang H, Zhou S, Duan W. Type-II Dirac fermions in the PtSe₂ class of transition metal dichalcogenides[J]. Physical Review B, 2016, 94(12): 121117.
- [251] Muechler L, Alexandradinata A, Neupert T, et al. Topological nonsymmorphic metals from band inversion[J]. Physical Review X, 2016, 6(4): 041069.
- [252] Cuamba A S, Hosur P, Lu H-Y, et al. Type-II Dirac cone and Dirac cone protected by nonsymmorphic symmetry in the carbon-lithium compound C₄Li[J]. Physical Review B, 2017, 96(19): 195159.
- [253] Liu H, Sun J-T, Cheng C, et al. Photoinduced nonequilibrium topological states in strained black phosphorus[J]. Physical Review Letters, 2018, 120(23): 237403.
- [254] Long M, Tang L, Wang D, et al. Electronic structure and carrier mobility in graphdiyne sheet and nanoribbons: theoretical predictions[J]. ACS nano, 2011, 5(4): 2593-2600.
- [255] Kim B G, Choi H J. Graphyne: Hexagonal network of carbon with versatile Dirac cones[J]. Physical Review B, 2012, 86(11): 115435.
- [256] Malko D, Neiss C, Vines F, et al. Competition for graphene: graphynes with direction-dependent dirac cones[J]. Physical Review Letters, 2012, 108(8): 086804.
- [257] Ouyang T, Xiao H, Xie Y, et al. Thermoelectric properties of gamma-graphyne nanoribbons and nanojunctions[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114(7): 073710.
- [258] Yin W-J, Xie Y-E, Liu L-M, et al. R-graphyne: a new two-dimensional carbon allotrope with versatile Dirac-like point in nanoribbons[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(17): 5341-5346.
- [259] Zhao M, Dong W, Wang A. Two-dimensional carbon topological insulators superior to graphene[J]. Scientific reports, 2013, 3(1): 1-6.
- [260] Kou J, Zhou X, Lu H, et al. Graphyne as the membrane for water desalination[J]. Nanoscale, 2014, 6(3): 1865-1870.
- [261] Ouyang T, Hu M. Thermal transport and thermoelectric properties of beta-graphyne nanostructures[J]. Nanotechnology, 2014, 25(24): 245401.
- [262] Zhang L, Wang Z, Wang Z M, et al. Highly anisotropic Dirac fermions in square graphynes[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(15): 2959-2962.
- [263] Zhou W-X, Chen K-Q. Enhancement of thermoelectric performance in β -graphyne nanoribbons by suppressing phononic thermal conductance[J]. Carbon, 2015, 85: 24-27.

- [264] Qu Y, Li F, Zhao M. Efficient $^3\text{He}/^4\text{He}$ separation in a nanoporous graphenylene membrane[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(32): 21522-21526.
- [265] Park M, Kim Y, Lee H. Design of 2D massless Dirac fermion systems and quantum spin Hall insulators based on sp²-sp² carbon sheets[J]. *npj Computational Materials*, 2018, 4(1): 1-9.
- [266] Zhao D, Cui L, Cai J, et al. Palgraphyne: A Promising 2D Carbon Dirac Semimetal with Strong Mechanical and Electronic Anisotropy[J]. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 2020, 14(4): 1900670.
- [267] Nulakani N V R, Kamaraj M, Subramanian V. Coro-graphene and circumcoro-graphyne: novel two-dimensional materials with exciting electronic properties[J]. *RSC advances*, 2015, 5(96): 78910-78916.
- [268] Cadelano E, Palla P L, Giordano S, et al. Elastic properties of hydrogenated graphene[J]. *Physical Review B*, 2010, 82(23): 235414.
- [269] Shi X, He C, Ouyang T, et al. First-principles prediction of a low energy edge-reconstruction for zigzag phosphorene nanoribbons[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, 50(6): 065304.
- [270] Alqahtani S M, Alsayoud A Q, Alharbi F H. An approach based on random sampling and density functional theory to identify highly stable structures of ABX₃ compounds[J]. *Computational Materials Science*, 2021, 192: 110304.
- [271] Wang L, Shi Y, Liu M, et al. Intercalated architecture of MA₂Z₄ family layered van der Waals materials with emerging topological, magnetic and superconducting properties[J]. *Nature communications*, 2021, 12(1): 1-10.

致 谢

六年的时光漫长而又短暂，回首这些年的艰辛与成长，收获与欢乐，不禁感慨良多。在此，我想衷心地向所有帮助和支持过我的老师和亲友道一声感谢！

首先，我要感谢导师唐超教授和Rudolf A. Römer教授，感谢他们给了我读研读博的机会，并引领我进入计算凝聚态物理学的大门。特别是唐超教授，其深厚的学术功底，渊博的学识，严谨的治学态度，务实的工作作风，在为人处事和科学研究方面都使我受益颇深！

我还要特别感谢院长钟建新教授对我的科研热情和能力的赏识与认可、对我们年轻人成长的关怀和支持、为我们提供优质的科研学习平台。钟老师经常与我们讨论学术问题，他的学术造诣、治学态度、处事作风等给我留下深刻印象，成为我学习的榜样。

我要特别感谢何朝宇博士，作为相识十多年的老朋友，本科同学，他以一种亦师亦友的关系对我的研究工作中进行了大量指导，在日常生活中给予了很多帮助。在本论文的撰写过程中，何朝宇博士提供了大量指导和帮助，给论文的整体布局、逻辑安排和语言写作等方面都提出了众多宝贵建议。非常幸运能有这样一位老师，同时也是我最好的朋友和知己！

此外我还要感谢李金老师、欧阳滔老师、张春小老师等各位课题组的老师，在我研究过程中提供了很多帮助和建议。我还要感谢唐翌老师，孟利军老师，李红星老师，胡柯老师等各位老师课程学习方面给予的耐心指导；也要感谢龙进良书记、杨澜副书记以及邓晓明老师，夏莺老师，高婷婷老师等各位院系老师们的日常工作，为我们提供了完善的学习科研环境。

此外也要感谢刘康，李振庆，陆冬林，李佳斌，罗朝波，张思凡，廖雨洁，周纳，魏亚兰，李勤文，聂跳平等各位同学和朋友的帮助和交流陪伴，使我的研究生生活少了许多孤寂和艰涩。

我还必须感谢父母在我求学生涯中一贯的支持和理解，使我能够自由地追逐自己的理想，还有祖母一直以来的关爱，是我心灵的港湾。

最后，也要感谢我博士学位论文的评审专家和答辩委员会的各位老师，感谢你们抽出宝贵的时间和给出宝贵的建议。

祝愿大家幸福、安康！

师习之
2021年5月于湘潭大学

个人简历

基本信息:

师习之，男，汉族，1988 年 12 月出生，河南省汝州人。

教育背景:

2015 年 9 月至 2021 年 6 月，湘潭大学，物理与光电工程学院，博士；

2005 年 9 月至 2009 年 6 月，湘潭大学，材料与光电物理学院，学士；

攻读博士学位期间完成的学术成果:

1. **Xizhi Shi**, Chaoyu He[#], Chris J. Pickard[#], Chao Tang[#], and Jianxin Zhong. "Stochastic generation of complex crystal structures combining group and graph theory with application to carbon". **Phys. Rev. B**, **2018**, **97**, 014104.
2. Chaoyu He*, **Xizhi Shi**, S. J. Clark, J. Li, C. J. Pickard*, T. Ouyang, C. Zhang, C. Tang and J. Zhong, "Complex Low Energy Tetrahedral Polymorphs of Group IV Elements from First Principles", **Physical Review Letters**, **2018**, **121**, 175701.
3. **Xizhi Shi**, ChaoYu He[#], Tao OuYang, ChunXiao Zhang, Chao Tang[#] and JianXin Zhong. "First-principles prediction of a low energy edge-reconstruction for zigzag phosphorene nanoribbons", **Journal of Physics D: Applied Physics**, **2017**, **50**, 065304.
4. HengChuang Yin*, **Xizhi Shi***, Chaoyu He[#], Miguel Martinez-Canales[#], Jin Li, Chris J. Pickard[#], Chao Tang, Tao Ouyang, Chunxiao Zhang, Jianxin Zhong. "Stone-Wales graphene: A two-dimensional carbon semimetal with magic stability", **Physical Review B**, **2019**, **99**, 041405(R). (共一).
5. Zhenhao Gong*, **Xizhi Shi***, Jin Li, Shifang Li, Chaoyu He, Tao Ouyang, Chunxiao Zhang, Chao Tang, and Jianxin Zhong. "Theoretical prediction of low-energy Stone-Wales graphene with an intrinsic type-III Dirac cone", **Physical Review B**, **2020**, **101**, 155427. (共一).
6. Luneng zhao*, **Xizhi Shi***, Jin Li[#], Tao Ouyang, Chunxiao Zhang, Chao Tang, Chaoyu He[#], Jianxin Zhong. "New structure candidates for the experimentally synthesized heptazine-based and triazine-based two dimensional graphitic carbon nitride", **Physica E**, **2021**, **128**, 114535. (共一).
7. **Xizhi Shi***, Shifang Li*, Jin Li[#], Tao Ouyang, Chunxiao Zhang, Chao Tang, Chaoyu He[#] and Jianxin Zhong. "High-throughput screening the 2D sp²-carbon space associated with labeled quotient graph" (投稿中)。
8. 软件著作权专利：“基于群论和商图的随机晶体结构搜索软件（简称：RG2）”，著作权人：何朝宇，师习之；登记号：2020SR0295721。