

CALYPSO 结构预测方法

王彦超, 吕健, 马琰铭*

吉林大学, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012

* 联系人, E-mail: mym@jlu.edu.cn

2015-05-25 收稿, 2015-07-02 接受, 2015-07-21 网络版发表

国家自然科学基金(11274136, 11404128)资助

摘要 凝聚态物质内部的原子排列方式, 即结构, 是深入理解其宏观物理和化学性质的重要信息. 只根据物质的化学组分从理论上开展物质的结构预测是物理、化学和材料科学长期的期盼, 但一直是个巨大挑战. 基于结构对称性的分类检索思想, 结合粒子群多目标优化算法, 引入成键特征矩阵的结构表征方法, 提出并发展了卡里普索(CALYPSO)结构预测方法, 并在此基础上开发了拥有自主知识产权的同名结构预测软件包. 该方法和软件只需给定材料的化学组分和外界条件(如压力), 就可以预测材料的基态及亚稳态结构, 并可以进行功能材料逆向设计. CALYPSO方法的高效可靠性已经在科研实践中得到了证实. 目前该方法已经被广泛应用到三维晶体、二维层状材料和表面、零维的团簇等体系的结构研究领域, 成为理论确定材料结构的有效手段.

关键词

卡里普索
结构预测
群智算法

确定材料的微观结构是深入研究其宏观性质的基础, 是开展新型功能材料(超硬材料、储氢材料和超导材料等)设计的前提. 目前, 实验上可以通过多种技术(如X-射线衍射和中子散射等)来确定材料的微观结构. 但由于实验测量往往受到诸多限制(如实验样品的纯度、实验谱信号的强弱), 仅通过实验方法来确定材料的结构还存在着一些困难. 因此发展理论结构预测方法是物理、化学和材料研究领域长期的期盼. 发展理论结构预测方法一方面可以辅助实验来确定材料的结构, 是实验手段的一个有效补充; 另一方面还可以根据材料功能性质的需求, 逆向设计新型功能材料, 进而指导实验合成, 从而有效地降低实验成本和缩短新材料的研发周期.

根据能量最低原理, 材料通常以基态结构的形式存在. 基态结构对应着势能面上全局能量最小值点. 因此, 理论结构预测的目标就是根据物质的化学组分在相应的势能面上寻找全局能量最小值点, 及其所对应的结构. 然而材料结构的势能面往往非常复杂, 例如对于具有 N 个粒子的晶体, 其势能面的维

度是 $3N+3$ ^[1]. 在这个高维的势能曲面上存在大量局域稳定的亚稳结构, 这些亚稳结构的数目随着粒子数的增加以指数方式增加^[2]. 理论结构预测就是要从大量的亚稳结构中确定全局最稳定的一个结构, 是一个极具挑战性的课题. 也正因为如此, 1988年 *Science* 主编 John Maddox 发表评论认为: “物理学的重要挑战之一是只根据化学组分来确定物质的结构”^[3]. 原理上来讲, 可以通过各态历经的方法来探索势能面, 进而确定材料的最稳定结构. 然而, 由于材料势能面上可能的结构数目巨大(例如, 对一个单胞内含有10个原子的体系, 其势能面所对应的可能结构数目达到 10^{11} 个), 因此遍历方法由于计算量太大是不可行的. 发展理论结构预测方法, 需要设计高效的全局优化算法来智能地探索势能面, 进而确定材料的基态结构.

近些年来, 随着计算机性能不断提升以及第一性原理方法的发展, 只根据给定化学组分和外界条件(如压力), 从理论上对材料结构进行预测已经成为可能. 国内外科学家先后发展了多种结构预测方

引用格式: 王彦超, 吕健, 马琰铭. CALYPSO 结构预测方法. 科学通报, 2015, 60: 2580–2587

Wang Y C, Lü J, Ma Y M. CALYPSO structure prediction method (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 2580–2587, doi: 10.1360/N972015-00575

法^[4],按照是否依赖初始给定结构,可把这些方法分为两大类:(1)依赖给定初始结构的势垒跃迁方法,如盆地跳跃方法(basin hopping)^[5]、最小值跳跃方法(minima hopping)^[6]、模拟退火方法(simulated annealing)^[7]和巨动力学方法(metadynamics)^[8]等;(2)不依赖初始结构的结构预测方法,如随机寻找方法(random sampling)^[9-11]、遗传算法(genetic algorithm)^[12,13]和粒子群优化算法(particle swarm optimization)^[14,15]等。

势垒跃迁方法是从一个给定的初始结构出发,通过结构在不同能谷之间的跃迁来寻找基态结构。例如盆地跳跃方法是蒙特卡罗技术与局域优化技术的结合,该方法通过蒙特卡罗模拟来进行结构的演化,并根据Metropolis准则来决定是否接受新产生的结构。局域优化技术的引入可以把势能面投影到阶梯型的势能面上,从而提高了蒙特卡罗模拟跃迁势垒的能力^[5]。模拟退火方法是源于对热力学中退火过程的模拟,在蒙特卡罗或分子动力学模拟过程中,通过缓慢降低温度参数使体系最终达到基态结构^[7]。极小值跳跃方法同样采用了高效的分子动力学模拟来进行结构演化。其主要思想是在分子动力学的模拟过程中,通过局域优化使体系达到能量极小值点,并记录已经探索过的区域,通过不断调整温度参数,改变跃迁势垒的能力,不断地探索未知区域。该方法最初被应用到团簇结构预测领域^[6]。后来,Amsler和Goedecker^[16]将该方法拓展到了晶体结构预测领域。

随机寻找方法是一种原理上最为简单的结构预测方法。该方法通过完全随机产生大量结构,然后对结构进行局域优化来寻找基态结构。由于其原理简单并且实现方便,在中小材料体系的结构预测方面取得了很大成功。Pickard等人将该方法引入到第一性原理材料结构预测领域,发展了结构预测软件AIRSS^[10],并成功应用于SiH₄^[17],AlH₃^[18],固态氢^[19]等体系的高压结构相变研究。2014年刘智攀课题组发展了随机势能面搜索的晶体结构预测方法(SSW-crystal method)^[20-22],该方法是通过给定初始结构的晶格和原子位置进行随机移动,实现跨越势垒进而对结构势能面进行探索的方法。基因遗传算法^[12]是一种基于群体搜索的通用问题求解方法,它通过模拟达尔文的进化理论,利用“适者生存”和随机信息交换的思想,通过交叉、变异和选择等操作来寻找

探索空间的最优解。1993年,Hartke^[23]首次将遗传算法应用到了团簇结构预测领域。1995年Deaven和Ho^[24]将交叉和变异等结构操作在实空间中得到了实现。1999年Woodley等人^[25]首次将遗传算法应用到了三维晶体结构预测领域,随后遗传算法在晶体结构预测领域得到了更多推广^[26](如,USPEX^[27],XtalOpt^[28],MAISE^[29],GSGO^[30],EVO^[31]和GASP^[32])。这些方法在解决中小体系结构问题上获得了巨大的成功,如预言了高压下透明绝缘体钠^[33]和离子硼高压新相的结构^[34]等。最近龚新高研究组基于多目标差分进化算法,发展了以材料性质为导向的结构逆向设计新方法并编写了结构预测程序(IM²ODE)^[35,36],该方法和程序已经在材料结构设计领域取得了较好的效果,成功预言了新型窄带隙TiO₂半导体^[37]。

2010年,我们课题组基于结构对称性的分类检索思想,结合粒子群多目标全局优化算法,引入结构表征的成键特征矩阵,提出并发展了CALYPSO(crystal structural analysis by particle swarm optimization)结构预测方法^[15],在此基础上开发了拥有自主知识产权的CALYPSO结构预测软件包^[38](<http://www.calypso.cn>)。CALYPSO软件包的输入量是化学组分和外界条件(如压强),通过结构的群体智能演化和结构能量来搜索材料的结构^[39-42],并可以根据材料功能的需要进行功能材料(如超硬材料等)的结构设计^[43]。

1 CALYPSO结构预测方法

CALYPSO结构预测方法的流程如图1。其主要包括以下几个步骤:首先,在对称性限制的条件下随机产生一定数目的初始结构作为第一代结构;第二步,在产生结构后,通过成键特征矩阵对结构进行指纹表征,进而对所产生结构进行相似性判断,从而排除相似结构;第三步,利用基于第一性原理或者力场的方法对所产生的结构进行局域优化;第四步,选出适应度高的部分结构(例如整个种群的60%)利用群智算法(粒子群优化算法)产生新结构,剩余部分(例如整个种群的40%)结构是通过随机的方法来产生。这样在结构演化的过程中引入随机结构,可以有效地增加种群的多样性,避免算法收敛到某个局域极小值点,从而加强了CALYPSO方法的全局搜索能力;最后是判断程序是否收敛,如果收敛则结束整个程序。

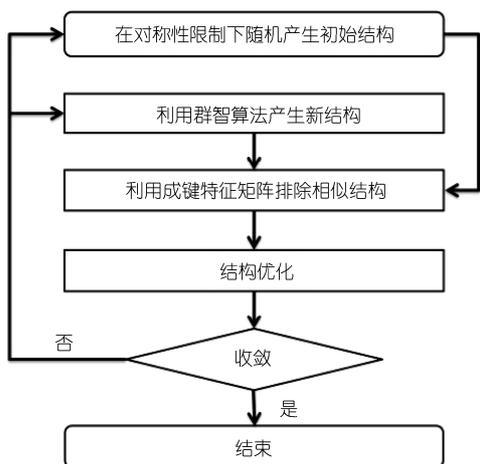


图1 CALYPSO方法的流程图
Figure 1 The flowchart of CALYPSO method

CALYPSO结构预测方法的成功主要是由于其集成了几项关键的结构处理技术,包括:(1)基于对称性限制的随机结构产生技术,该技术可有效减少搜索空间自由度,增加结构种群的多样性;(2)基于成键特征矩阵的结构表征和相似性判断方法,可排除相似结构,定义禁飞区域,提高搜索效率,并对相空间进行有效划分;(3)结构局域优化方法可以有效减少势能面上的噪声扰动,产生物理上更优的结构;(4)基于粒子群优化算法的结构演化方法,发挥粒子群优化算法强大的跨越势垒能力,通过群体智能和个体结构演化相结合来高效探索势能面。

(i) 基于对称性限制的结构产生方法. 对称性是材料非常重要的性质,它决定了材料的结构形态(如结构参数和原子排布)和物理性质的特征. CALYPSO结构预测方法的第一步是按照对称性随机产生结构. 一般而言,三维晶体结构的对称性由空间群来表征,二维平面结构或者表面是由平面空间群来描述,而零维的孤立分子和团簇具有点群对称性. 因此预测不同维度体系的结构,采用不同的对称性规则限制. 例如对于三维晶体,通过空间群限制来产生结构的. 由于对称性限制可以减少结构预测过程中结构的变量数,因此可以极大地减小势能面的搜索空间. 例如,表征一个晶体结构通常包含两种变量:晶格参数和原子坐标. 晶格参数可以表示为3个晶格矢量的长度和3个晶格矢量之间的夹角;而原子坐标可以表示为晶格基矢的分数坐标. 以正交晶系为例,在给定体积的情况下,由于对称性的限制,描述结构的6个晶格参数中3个晶格矢量间的夹角都是90°,因

此描述一个晶体结构只需要3个变量即(3个晶格矢量的长度). 具体来说,对于三维晶体结构预测而言,随机在230个空间群中选择一个,晶格变量按照这一空间群所对应的布拉菲晶格产生,而原子位置通过这一空间群的Wyckoff的占位组合而成;对于二维层状材料和表面,通过随机选定二维的平面空间群来对产生的结构进行限制,而对于团簇等零维体系,通过点群限制来产生结构.

(ii) 基于成键特征矩阵的结构表征和相似性判断技术. 众所周知,势能面可以看成是由多个能谷通过鞍点连接起来的多维能量面. 分布在某一个能谷上的一系列结构,经过局域优化最后都会落到该能谷的谷底,也就是说对于大多数相似的结构,经过局域优化后都会成为相同的结构. 因此,如果结构预测过程中产生大量相似结构,然后进行优化会浪费大量的计算资源,对于寻找全局能量最低的结构没有任何意义,因此有必要设计一种可对结构进行定量指纹表征的函数,通过该函数来对结构的相似程度进行量化计算,进而排除相似结构,从而提高结构预测的效率. 为了能够全面反映结构的所有成键信息,发展了一套名为成键特征矩阵的结构表征方法. 该方法通过改进Steinhardt发展的键取向序参数技术^[44]来实现所有的键角信息的量化表征,并且通过e指数函数来量化键长信息. 具体的说,当两个原子间距离小于给定的截断时,记录该成键的成键种类、键长和键角信息. 对于每个种类的成键 δ_{AB} ,成键特征矩阵表示为

$$\bar{Q}_{lm}^{\delta_{AB}} = \frac{1}{N_{\delta_{AB}}} \sum_{i \in A, j \in B} e^{-\alpha(r_{ij} - b_{AB})} Y_{lm}(\theta_{ij}, \varphi_{ij}),$$

其中 r_{ij} 表示由原子*i*指向*j*矢量的长度. θ_{ij} , φ_{ij} 是 \vec{r}_{ij} 在极坐标下的极角和方位角, $A(B)$ 表示第*i*(*j*)个原子种类. Y_{lm} 表示的是球谐函数, $N_{\delta_{AB}}$ 表示的是A和B元素所形成键的数目, b_{AB} 表示的是每种成键的最短长度, α 是个可调参数,为了消除坐标依赖,将这个矩阵用转动不变的形式进行表示:

$$Q_l^{\delta_{AB}} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{m=-l}^l |\bar{Q}_{lm}^{\delta_{AB}}|^2.$$

每一个结构可以通过这样的包含键长和键角信息的特征矩阵来表征. 而对于两个结构的相似度通过计算两个结构的成键特征矩阵之间的欧氏距离来判断:

$$D_{uv} = \left[\sum_{\delta_{AB}} \sum_l (Q_l^{\delta_{AB},u} - Q_l^{\delta_{AB},v}) \right]^{1/2},$$

其中 u 和 v 分别表示两个结构。

(iii) 结构的局域优化. 结构预测过程中, 对产生的结构进行局域优化是非常重要的. 这主要体现在两个方面: 一方面局域优化可以减小势能面上的噪声扰动, 产生物理上更加合理的结构; 另一方面通过局域优化可以给出结构的适应度. 目前, CALYPSO方法可以调用多种基于从头算或者力场的软件来实现结构优化. 尽管局域优化增加了评估结构适应值(能量)所用的时间, 但是局域优化可以减少势能面上的噪声扰动, 提高不同结构的对比度, 真正得到势能面上的极小值点, 这些极小值点将会为产生下一代结构提供更物理的结构信息. 因此局域优化对于结构预测的成功具有非常重要的作用. 目前CALYPSO具备与VASP, CASTEP, Quantum Espresso, GULP, SIESTA, Gaussian, DFTB+和CP2K等基于第一性原理或基于力场方法的软件接口. 另外, 还可以根据用户需要, 实现与其他总能计算软件的接口.

(iv) 基于粒子群优化算法的结构演化方法. 在CALYPSO结构预测方法中, 为了保证该方法的全局搜索特性, 引入基于粒子群优化算法的全局优化算法来实现结构的演化. 具体来说从第二代开始, 一定数目的新结构(默认是种群的60%)是通过粒子群优化算法产生的. 每一个结构被看成是搜索空间中的一个粒子, 一系列结构组成一个种群, 在演化过程中粒子的位置通过下面的公式进行更新:

$$x_i^{t+1} = x_i^t + v_i^{t+1},$$

其中 x_i^t 代表第 i 个粒子在第 t 代的位置, 每个粒子的个体在 $t+1$ 代的速度 v_i^{t+1} 可以通过粒子前一代的位置(x_i^t)、当前的位置($pbest_i^t$)、整个种群中最好粒子的位置($gbest_i^t$)以及粒子上一代的速度(v_i^t)计算出来. 具体的表达式如下:

$$v_i^{t+1} = \omega v_i^t + c_1 r_1 (pbest_i^t - x_i^t) + c_2 r_2 (gbest_i^t - x_i^t),$$

其中 ω 是惯性权重, 当其取较大值的时候能够提高算法全局搜索的能力, 而当取较小值的时候可以提提高算法搜索的精度. 在CALYPSO结构预测方法中, 随着迭代次数($iter$)的增加, 按照下面的公式, ω 动态从0.9变到0.4:

$$\omega = \omega_{\max} - \frac{\omega_{\max} - \omega_{\min}}{iter_{\max}} \times iter,$$

其中 ω_{\max} 为0.9, 而 ω_{\min} 为0.4, $iter_{\max}$ 为最大演化代数. c_1 是个体学习因子, 表明粒子对过去自身经验的依赖, 而 c_2 为全局学习因子, 表明粒子对整个种群的信赖程度. 早期研究表明 c_1 和 c_2 的值为2时, 可以给出较好的优化结果. r_1 和 r_2 是两个分布在0和1之间的随机数. 这两个随机数可以保证该方法收敛到全局最小值点而不会陷入某个极小值点. 显然粒子在搜索空间中的移动受每个粒子过去经验和种群经验的影响, 追随能量最低的粒子向全局最小点移动. 为了防止算法发散, 把最大速度限制在 $[-0.2, +0.2]$.

基于粒子群优化算法的结构演化技术, 可以发挥粒子群优化算法强大的跨越势垒能力, 通过群体智能和个体结构演化相结合来高效探索势能面. 目前在CALYPSO结构预测方法中引入了全局和局域两个版本的粒子群优化算法. 全局粒子群优化算法具有快速收敛的特点, 适用于势能面简单的体系; 局域粒子群优化算法具有更强的抗过早熟能力, 适用于复杂体系. 由于兼顾全局粒子群优化算法的快速收敛优势和局域粒子群优化算法的抗过早熟特点, 有效地提高了CALYPSO程序寻找全局最稳定结构的能力.

目前CALYPSO结构预测方法的主要功能包括: (1) 根据材料化学组分和外界条件搜索不同维度下的材料结构(包括零维团簇^[41]、二维层状材料^[42]、二维表面材料^[39]和三维晶体^[15]的结构). (2) 变化学组分结构搜索, 寻找最稳定的化学配比^[45]. (3) 条件约束结构搜索, 如固定晶格参数、原子位置、空间群、或分子单元^[45]. (4) 预测原子或者分子在二维层状材料或者表面上的吸附结构. (5) 设计具有特殊功能性的功能材料, 如超硬材料等^[43].

2 CALYPSO结构预测方法的有效性测试和应用

CALYPSO方法的有效性已经通过对近百种已知实验结构的测试得到证实. 在只给定化学组分和压力的条件下, 不需要任何实验信息, CALYPSO就可以成功地预测出实验上的最稳定的结构, 测试的成功率为100%. 部分测试体系如表1所示, 这些测试体系包含单质、二元和三元化合物, 其原子间相互作用包括共价、离子和金属成键. 测试结果表明CALYPSO方法是一种可适用于不同成键体系的结构预测方法.

表1 CALYPSO方法成功预测的部分已知实验结构的体系
Table 1 The experimental structures were successfully reproduced by CALYPSO method

体系	预测压力(GPa)	结构
	0.0	BCC/9R
Li	10.0	FCC
	40.0	hR1
	50.0	cI16
	120.0	oC24
O	20.0	ϵ -O
	100.0	ζ -O
	0.0	α -quartz
SiO ₂	20.0	Stishovite
	70.0	CaCl ₂ -type
Y ₂ C ₃	0.0	I-43d
Al ₂ O ₃	0.0	R-3c
	96.0	<i>Pbcn</i>
CaCO ₃	0.0	Calcite
Li(Na)FeAs	0.0	<i>P4/nmm</i>
AlOOH	150.0	<i>Pnnm</i>

另外在科研实践中CALYPSO方法的有效性得到了进一步的检验. 一些实验上已经合成物质(表2), 由于实验条件的限制, 其结构很难确定, 而CALYPSO结构预测方法在确定这些体系的结构发挥了重要的作用. 如, Zhao等人^[46]通过CALYPSO方法确定了实验长期未确定的硅和锗的高压亚稳相结构; Li等人^[47]利用CALYPSO方法确定了前人实验合成的潜在超硬材料硼化钨化合物的结构: *I4/m-4u* W₂B(γ -phase), *I4₁/amd-8u* WB(α -WB或 δ -WB), *P6₃/mmc-4u* WB₂(ϵ -phase)和*P6₃/mmc-4u* WB₃(WB₄). Gao等人^[48]利用CALYPSO方法确定了重要的储氢材料TiH₂的高压相结构.

目前, CALYPSO方法和软件已经成为了物质结构预测和功能材料设计的重要工具, 被40多个国家

表2 由CALYPSO确定的实验上已合成但结构未知的结构
Table 2 The experimental unknown structures were successfully determined CALYPSO method

体系	预测压力(GPa)	结构
Si/Ge	0.0	T12
		<i>I4/m-4u</i> W ₂ B
W-B	0.0	<i>I4₁/amd-8u</i> WB
		<i>P6₃/mmc-4u</i> WB ₂
		<i>P6₃/mmc-4u</i> WB ₃
TiH ₂	80.0	<i>P4/nmm</i>

和地区近1000位同行签订版权协议来免费使用. 自2010年软件发布以来, 短短5年的时间里, 国内外同行利用CALYPSO软件已经在*Nat Chem*, *Nat Commun*, *PRL*, *PNAS*和*JACS*等国际顶级期刊发表了论文170多篇, 其中部分预测的结构已经被后来的实验工作所证实(表3).

单质锂在高压下的相变极为复杂, 特别是高压下的半导体相结构问题一直是高压研究的焦点, 利用CALYPSO结构预测方法预言一个晶体学单胞具有40个原子的复杂底心正交结构Aba2-40, 计算表明该结构具有半导体的性质, 在70 GPa时其带隙为0.8 eV^[49]. 我们的预测随后得到了Guillaume等人^[50]实验的证实; Bi₂Ti₃在常压下是一种热电材料和拓扑绝缘体, 研究表明在压力的作用下转变成超导体, 然而几十年来超导相的结构一直难以确定, 通过CALYPSO方法预言了两个高压超导相 β -Bi₂Te₃和 γ -Bi₂Te₃的结构, 并利用实验方法证实了我们预测的结构^[51]; 另外利用CALYPSO方法结合实验确定了新型矿物材料FeTi₃O₇的结构^[52]; BiTeI在常压下是半导体, 在压力的作用下转变为拓扑绝缘体, 通过CALYPSO方法预言了BiTeI两个高压新相的结构, 随后通过实验证实了我们理论预测的正确性^[53]. SnTe的高压结构相变极其复杂, 其高压相结构一直存在争议, 限制了人们对其电子性质的深入研究, Zhou等人^[54]利用CALYPSO结构预测方法成功地确定了SnTe的3个高压相结构, 丰富了人们对IV-VI族半导体结构相变的认识.

3 总结

基于粒子群优化算法, 结合多种结构处理方法, 发展了CALYPSO结构预测方法并开发了同名结构预

表3 结构由CALYPSO预言随后被实验证实的材料
Table 3 The structures predicted by CALYPSO method were confirmed by experiments

体系	预测压力(GPa)	结构
Li	70.0	<i>Aba2-40</i>
FeTi ₃ O ₇	61.0	<i>Imm2</i>
Bi ₂ Te ₃	12.0	<i>C2/m</i>
	14.0	<i>C2/c</i>
Bi ₂ Se ₃	13.0	<i>C2/c</i>
	24.0	<i>C2/m</i>
SnTe	5.0~18.3	<i>Pnma</i>
		<i>Cmcm</i>
		GeS-type
BiTeI	10.0	<i>Pnma</i>
	50.0	<i>P4/nmm</i>

测软件包. 该方法和软件只需给定化学组分和外界条件就可以预测三维晶体、二维层状和表面以及零维团簇等体系的结构, 并可以根据性能需求开展功能材料逆向设计, 成为了物质结构预测和功能材料设计的重要工具.

尽管CALYPSO方法在预测中小体系结构预测时取得了较好的效果, 但在预测复杂大体系结构时仍面临着一些困难和挑战, 需要进一步发展和完善. 主要体现在以下几个方面: 探索引入多种群智算法(如

人工蜂群算法、混合粒子群优化算法等), 对CALYPSO结构预测方法的效率进行提升, 使其具备预测更大、更复杂的体系(如纳米材料、生物材料、多元合金材料)的能力; 其次是拓展CALYPSO方法的功能, 使其可以预测如缺陷、掺杂、界面等复杂体系的结构; 最后基于材料逆向设计的思想, 结合材料功能的需求, 发展多目标CALYPSO结构设计方法, 使其具备根据人们对不同功能性质的需求进行材料设计的能力.

参考文献

- Oganov A R. *Modern Methods of Crystal Structure Prediction*. Weinheim: John Wiley & Sons, 2011
- Stillinger F H. Exponential multiplicity of inherent structures. *Phys Rev E*, 1999, 59: 48–51
- Maddox J. Crystals from first principles. *Nature*, 1988, 335: 6187
- Wang Y, Ma Y. Perspective: Crystal structure prediction at high pressures. *J Chem Phys*, 2014, 140: 040901
- Wales D J, Doye J P. Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms. *J Phys Chem A*, 1997, 101: 5111–5116
- Goedecker S. Minima hopping: An efficient search method for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems. *J Chem Phys*, 2004, 120: 9911–9917
- Aarts E, Korst J. *Simulated Annealing and Boltzmann Machines*. New York: John Wiley & Sons, 1988
- Laio A, Parrinello M. Escaping free-energy minima. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99: 12562–12566
- Motherwell W S, Ammon H L, Dunitz J D, et al. Crystal structure prediction of small organic molecules: A second blind test. *Acta Crystallogr B*, 2002, 58: 647–661
- Pickard C J, Needs R. *Ab initio* random structure searching. *J Phys: Condens Mat*, 2011, 23: 053201
- Scheraga H A. Recent developments in the theory of protein folding: Searching for the global energy minimum. *Biophys Chem*, 1996, 59: 329–339
- Goldberg D E, Holland J H. Genetic algorithms and machine learning. *Mach Learn*, 1988, 3: 95–99
- Woodley S M, Catlow R. Crystal structure prediction from first principles. *Nat Mater*, 2008, 7: 937–946
- Call S T, Zubarev D Y, Boldyrev A I. Global minimum structure searches via particle swarm optimization. *J Comput Chem*, 2007, 28: 1177–1186
- Wang Y, Lü J, Zhu L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization. *Phys Rev B*, 2010, 82: 094116
- Amsler M, Goedecker S. Crystal structure prediction using the minima hopping method. *J Chem Phys*, 2010, 133: 224104
- Pickard C J, Needs R. High-pressure phases of silane. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 045504
- Pickard C J, Needs R. Metallization of aluminum hydride at high pressures: A first-principles study. *Phys Rev B*, 2007, 76: 144114
- Pickard C J, Needs R J. Structure of phase III of solid hydrogen. *Nat Phys*, 2007, 3: 473–476
- Shang C, Liu Z. Stochastic surface walking method for structure prediction and pathway searching. *J Chem Theory Comput*, 2013, 9: 1838–1845
- Shang C, Zhang X, Liu Z. Stochastic surface walking method for crystal structure and phase transition pathway prediction. *Phys Chem Chem Phys* 2014, 16: 17845–17856
- Zhang X, Shang C, Liu Z. From atoms to fullerene: Stochastic surface walking solution for automated structure prediction of complex material. *J Chem Theory Comput*, 2013, 9: 3252–3260
- Hartke B. Global geometry optimization of clusters using genetic algorithms. *J Phys Chem*, 1993, 97: 9973–9976
- Deaven D, Ho K. Molecular geometry optimization with a genetic algorithm. *Phys Rev Lett*, 1995, 75: 288–291
- Woodley S, Battle P, Gale J, et al. The prediction of inorganic crystal structures using a genetic algorithm and energy minimisation. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, 1: 2535–2542
- Abraham N, Probert M. A periodic genetic algorithm with real-space representation for crystal structure and polymorph prediction. *Phys Rev B*, 2006, 73: 224104
- Glass C W, Oganov A R, Hansen N. USPEX—Evolutionary crystal structure prediction. *Comput Phys Commun*, 2006, 175: 713–720

- 28 Lonie D C, Zurek E. XtalOpt: An open-source evolutionary algorithm for crystal structure prediction. *Comput Phys Commun*, 2011, 182: 372–387
- 29 Kolmogorov A, Shah S, Margine E, et al. New superconducting and semiconducting Fe-B compounds predicted with an *ab initio* evolutionary search. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 217003
- 30 Trimarchi G, Zunger A. Global space-group optimization problem: Finding the stablest crystal structure without constraints. *Phys Rev B*, 2007, 75: 104113
- 31 Bahmann S, Kortus J. EVO—Evolutionary algorithm for crystal structure prediction. *Comput Phys Commun*, 2013, 184: 1618–1625
- 32 Bi W, Meng Y, Kumar R, et al. Pressure-induced structural transitions in europium to 92 GPa. *Phys Rev B*, 2011, 83: 104106
- 33 Ma Y, Eremets M, Oganov A R, et al. Transparent dense sodium. *Nature*, 2009, 458: 182–185
- 34 Oganov A R, Chen J, Gatti C, et al. Ionic high-pressure form of elemental boron. *Nature*, 2009, 457: 863–867
- 35 Zhang Y, Gao W, Chen S, et al. Inverse design of materials by multi-objective differential evolution. *Comp Mater Sci*, 2015, 98: 51–55
- 36 Zhang Y, Li Z, Xiang H, et al. Inverse design of materials by multi-objective differential evolution (IM²ODE). APS March Meeting 2014. 2014
- 37 Chen H, Zhang Y, Gong X, et al. Predicting New TiO₂ phases with low band gaps by a multiobjective global optimization approach. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 2333–2337
- 38 Wang Y, Lü J, Zhu L, et al. CALYPSO: A method for crystal structure prediction. *Comput Phys Commun*, 2012, 183: 2063–2070
- 39 Lu S, Wang Y, Liu H, et al. Self-assembled ultrathin nanotubes on diamond (100) surface. *Nat Commun*, 2014, 5: 3666
- 40 Luo X, Yang J, Liu H, et al. Predicting two-dimensional boron-carbon compounds by the global optimization method. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 16285–16290
- 41 Lü J, Wang Y, Zhu L, et al. Particle-swarm structure prediction on clusters. *J Chem Phys*, 2012, 137: 084104
- 42 Wang Y, Miao M, Lü J, et al. An effective structure prediction method for layered materials based on 2D particle swarm optimization algorithm. *J Chem Phys*, 2012, 137: 224108
- 43 Zhang X, Wang Y, Lü J, et al. First-principles structural design of superhard materials. *J Chem Phys*, 2013, 138: 114101
- 44 Steinhardt P J, Nelson D R, Ronchetti M. Bond-orientational order in liquids and glasses. *Phys Rev B*, 1983, 28: 784–805
- 45 Wang Y, Lü J, Zhu L, et al. Materials discovery via CALYPSO methodology. *J Phys: Condens Matter*, 2015, 27: 203203
- 46 Zhao Z, Tian F, Dong X, et al. Tetragonal allotrope of group 14 elements. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 12362–12365
- 47 Li Q, Zhou D, Zheng W, et al. Global structural optimization of tungsten borides. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 136403
- 48 Gao G, Bergara A, Liu G, et al. Pressure induced phase transitions in TiH₂. *J App Phys*, 2013, 113: 103512
- 49 Lü J, Wang Y, Zhu L, et al. Predicted novel high-pressure phases of lithium. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 015503
- 50 Guillaume C L, Gregoryanz E, Degtyareva O, et al. Cold melting and solid structures of dense lithium. *Nat Phys*, 2011, 7: 211–214
- 51 Zhu L, Wang H, Wang Y, et al. Substitutional alloy of Bi and Te at high pressure. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 145501
- 52 Nishio-Hamane D, Zhang M, Yagi T, et al. High-pressure and high-temperature phase transitions in FeTiO₃ and a new dense FeTi₃O₇ structure. *Am Mineral*, 2012, 97: 568–572
- 53 Chen Y, Xi X, Yim W L, et al. High-pressure phase transitions and structures of topological insulator BiTeI. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 25677–25683
- 54 Zhou D, Li Q, Ma Y, et al. Unraveling convoluted structural transitions in SnTe at high pressure. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 5352–5357

CALYPSO structure prediction method

WANG YanChao, LÜ Jian & MA YanMing

State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China

Microscopic structures of materials are fundamental basis for the understanding of physical and chemical properties, and they are also the key for design of functional materials. The theoretical prediction of structures with the only known information of chemical composition independent of previous experimental knowledge remains a great difficulty and a big challenge as it basically involves in classifying a huge number of energy minima on the lattice energy surface. We here have proposed a CALYPSO methodology for structure prediction based on several major techniques (e.g. particle-swarm optimization algorithm, symmetry constraints on structural generation, bond characterization matrix on elimination of similar structures, etc.) for global structural minimization and its same-name computer software. Our method allows the users to perform unbiased search of the energetically stable/metastable structures at given chemical compositions and design novel functional materials with desirable functionalities. Currently, our method has been applied to predict the structure of a broad range of materials including those of three-dimensional bulks, two-dimensional reconstructed surfaces and layers, and isolated clusters/nanoparticles or molecules. The high success rate demonstrates the reliability of this methodology and illustrates the promise of CALYPSO as a major technique on structure determination.

CALYPSO, structure prediction, swarm intelligence algorithm

doi: 10.1360/N972015-00575