



物质结构预测软件

<http://www.calypso.cn>

联系人：马琰铭

地址：吉林大学超硬材料国家重点实验室

电话：+86-431-85168276

网址：<http://mym.calypso.cn>

邮箱：mym@calypso.cn

前言

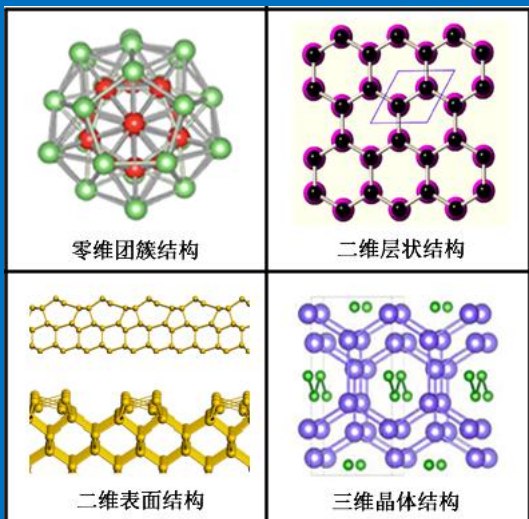
凝聚态物质内部的原子堆垛方式，即物质结构，是深入理解物质各种物理性质的重要信息。发展只依据物质的化学组分（即化学配比）来确定物质结构的理论方法是物理、化学和材料研究领域的长期难题。根本原因在于物质势能面的高度复杂性，例如，对一个单胞内含有10个原子的物质体系，其复杂势能面所对应的稳定或亚稳结构数目达到 10^{11} 个，而且随着单胞内原子数目的增加，体系结构数目成级数增加，理论结构预测就是在如此庞大的结构群里面找到全局能量最低的结构，具有巨大挑战性。1988年《自然》杂志社主编 John Maddox在《自然》期刊上发表社论说：

“物理学的重要挑战之一是只依据物质化学组分来确定物质的结构”。

CALYPSO (Crystal structure AnaLYsis by Particle Swarm Optimization) 是吉林大学马琰铭研究组提出并发展的物质结构搜索方法和软件。该方法可以仅根据物质的化学组分和外界条件（如压力）来预言或确定物质结构，并可以根据功能需求进行功能材料（如超硬材料等）的结构设计。至今，CALYPSO已经被28个国家和地区320多位用户使用，在Nat. Commun.、PRL、PNAS、JACS等国际顶尖期刊发表了50余篇SCI论文，成为国际物质结构搜索领域的重要方法和工具。

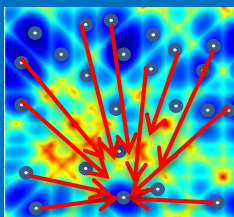
主要功能：

- ◆ 根据物质化学组分和外界条件搜索不同维度下的结构
 - 零维团簇结构
 - 二维层状和表面结构
 - 三维晶体结构
- ◆ 设计具有特殊性质的功能材料，例如，超硬材料
- ◆ 变化学组分结构搜索，寻找最稳定的化学配比
- ◆ 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。

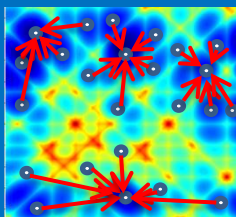


技术特色:

- ◆ 基于对称性限制的随机结构产生技术，可有效减少搜索空间自由度，增加结构种群的多样性。
- ◆ 多种结构表征和结构相似性判断技术，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
 - 成键特征矩阵技术
 - 原子中心对称函数展开基技术
- ◆ 基于粒子群优化算法的结构演化技术，发挥粒子群优化算法强大的跨越势垒的能力，通过群体智能和个体结构演化相结合来高效探索势能面。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，有效地提高了程序寻找全局最稳定结构的能力。



全局粒子群优化算法



局域粒子群优化算法

- ◆ 通过局域优化，有效减少势能面上的噪声，产生物理上更优的结构，目前具备与 VASP, CASTEP, Quantum Espresso, GULP, SIESTA 和 CP2K 的接口。可根据用户需要，实现与其他总能计算软件的接口。

软件授权:

CALYPSO 软件包由吉林大学马琰铭研究组开发，著作权登记号：2010SR028200。CALYPSO 2.0 版本对于学术使用是免费的，需注册并签订一对一使用协议。请在 <http://www.calypso.cn> 网站注册。

开发团队:

CALYPSO软件是由马琰铭研究组于2007年开始开发的,最初是由马琰铭,王彦超,吕健,朱黎共同发展算法并编写的同名代码包。历经近4年时间于2010年推出了CALYPSO 1.0版本。最近开发团队有幸吸纳了吉林大学的王晖、李全、鲁少华、殷克涛;北京科学计算中心的刘利民及李希波;UC Santa Barbara的Maosheng Miao;复旦大学的向红军的加入。我们还诚挚邀请其他有志同行加入到开发团队。

CALYPSO方法相关文献:

◆ 晶体结构预测

- Crystal Structure Prediction via Particle Swarm Optimization. *Phys. Rev. B.* 82, 094116 (2010).
- CALYPSO: A Method for Crystal Structure Prediction. *Comput. Phys. Commun.* 183, 2063 (2012).

◆ 团簇结构预测

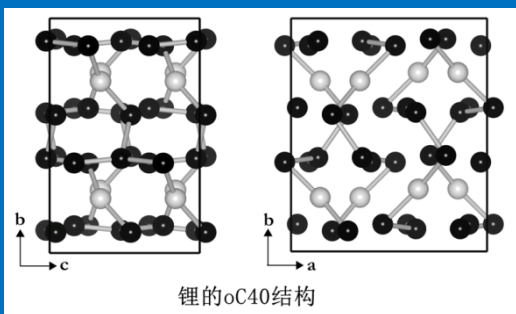
- Particle-Swarm Structure Prediction on Clusters. *J. Chem. Phys.* 137, 084104 (2012).

◆ 二维层状结构预测

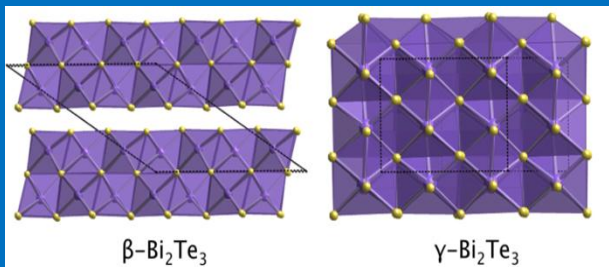
- Predicting Two-Dimensional Boron-Carbon Compounds by the Global Optimization Method. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 16285 (2011)
- An Effective Structure Prediction Method for Layered Materials Based on 2D Particle Swarm Optimization Algorithm. *J. Chem. Phys.* (2012)

成功范例：

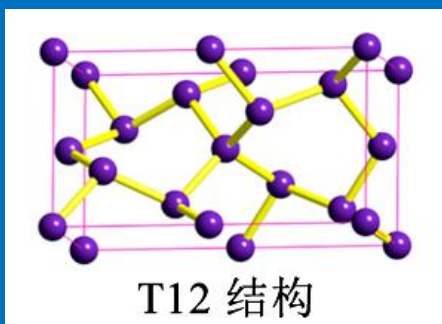
- ◆ 作为高压研究的模型体系，单质锂在高压下的相变极为复杂，其高压下的结构问题是高压研究的热点。CALYPSO预言了锂的半导体相结构是一个晶体学单胞内含有40个原子的复杂底心正交Aba2-40结构（Pearson符号，oC40）（参见Phys. Rev. Lett.106, 015503 (2011)）。该结构已被英国爱丁堡大学的Guillaume等人的高压实验所证实（参见Nature Phys. 7, 211 (2011)）。



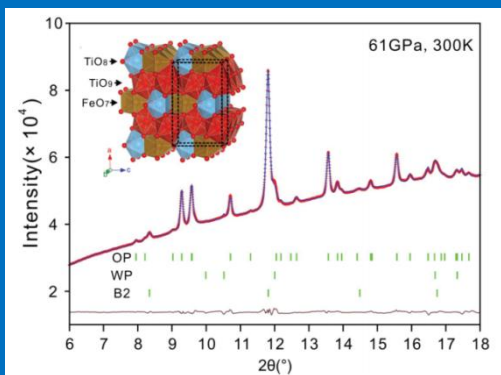
- ◆ 三碲化二铋 (Bi_2Te_3) 在常压下是一种“神奇”的半导体材料，它不仅是性能极为优良的热电材料，而且还是最为简单的拓扑绝缘材料。1972年实验发现 Bi_2Te_3 在高压下存在两个新的超导相。但由于理论技术和实验条件的限制，这两个高压新相的结构一直未能确定。最近，我们利用CALYPSO方法成功确定了这两个高压相的结构，得到了我们高压同步辐射X-射线衍射实验的证实。（参见Phys. Rev. Lett. 106, 145501 (2011)）



- ◆ 高压实验合成了大量的Si和Ge的亚稳相，但许多相结构实验上无法确定。利用CALYPSO方法，成功确定了实验上发现的Si和Ge的亚稳四方结构，均具有T12结构（如图）。（参见J. Am. Chem. Soc. 134, 12362 (2012)）



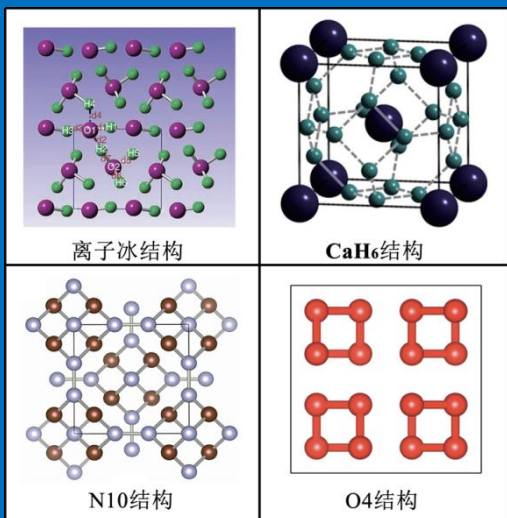
- ◆ FeTiO_3 是一种重要的地学矿物质，其高压相变研究对理解地球内部构造具有重要意义。日本国际高压科学家Yagi教授实验发现 FeTiO_3 在 44 万大气压分解为方铁矿和一个结构未知的新型 FeTiO_7 矿物质。他们通过寻求和我们的合作，利用CALYPSO确定了 FeTiO_7 具有正交Imm2结构。（参见Am. Mineral. 97, 568 (2012)）



主图: Imm2结构与实验XRD的拟合图谱
插图: Imm2结构图

CALYPSO预言的新型物质状态：

- ◆ 冰是水的固态形式，广泛存在于处于超高压状态下的行星内部。因此，研究超高压下冰的存在形式对于理解行星内部构造及行星内部的物理化学性质具有重要意义。利用CALYPSO方法，理论上预言了冰在超高压下形成了由 $(OH)^-$ 和 $(H_3O)^+$ 单元构成的具有部分离子性的冰（如图）。（参见Nat. Commun. 2, 563 (2011)）
- ◆ 利用CALYPSO方法，在150万大气压下，预言Ca和氢发生反应可以形成新型富含氢 CaH_6 化合物，其中H形成了完美的笼型20面体（如图），这是一种H的全新成键形式。（参见PNAS 109, 6463 (2012)）
- ◆ 高压下，三键的分子氮解离成单键的聚合氮，聚合氮是一种潜在的高能材料。利用CALYPSO方法，在263万大气压下，发现了类金刚石聚合氮，具有独特的笼型N10结构（如图）。（参见Phys. Rev. Lett. 109, 175502 (2012)）
- ◆ 利用CALYPSO方法，预言固态氧在1900万大气压下发生解离，形成了聚合状的螺旋链O4结构（如图）。（参见PNAS 109, 751 (2012)）



目前利用CALYPSO已经发表了50余篇高水平SCI论文，代表性文章如下：

- ◆ High Pressure Partially Ionic Phase of Water Ice, *Nature Commun.* 2, 563 (2011)
- ◆ Predicted Novel High-Pressure Phases of Lithium, *Phys. Rev. Lett.* 106, 015503(2011)
- ◆ Substitutional Alloy of Bi and Te at High Pressure, *Phys. Rev. Lett.* 106, 145501(2011)
- ◆ Novel Superhard Carbon: C-Centered Orthorhombic C₈, *Phys. Rev. Lett.* 107, 215502 (2011)
- ◆ Cagelike Diamondoid Nitrogen at High Pressures, *Phys. Rev. Lett.* 109, 175502 (2012)
- ◆ Superconductive “Sodalite”-like Clathrate Calcium Hydride at High Pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 109, 6463 (2012)
- ◆ Spiral Chain O₄ Form of Dense Oxygen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 109, 751 (2012)
- ◆ Tetragonal Allotrope of Group 14 Elements, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 12362 (2012)
- ◆ Predicting Two-Dimensional Boron-Carbon Compounds by the Global Optimization Method, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 16285 (2011)
- ◆ Predicted Lithium-boron Compounds under High Pressure, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 18599 (2012)
- ◆ Three Dimensional Carbon-Nanotube Polymers, *ACS Nano* 5, 7226 (2011)
- ◆ Two-Dimensional Boron Monolayer Sheets, *ACS Nano* 6, 7443 (2012)

- ◆ 2D Superlattice: Modulation of Band Gaps in Graphene-Based Monolayer Carbon Superlattices, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3373 (2012)
- ◆ LiB and its boron-deficient variants under pressure, *Phys. Rev. B* **86**, 144110 (2012)
- ◆ Pressure-induced group-subgroup phase transitions and post-cotunnite phases in actinide dioxides, *Phys. Rev. B* **85**, 064110 (2012)
- ◆ Metallic and superconducting gallane under high pressure, *Phys. Rev. B* **84**, 064118 (2011)
- ◆ Ordered Semiconducting Nitrogen-Graphene Alloys, *Phys. Rev. X* **2**, 011003 (2012)
- ◆ Quasi-Molecular and Atomic Phases of Dense Solid Hydrogen, *J. Phys. Chem. C* **116**, 9221 (2012)
- ◆ Prediction of Two-Dimensional Boron Sheets by Particle Swarm Optimization Algorithm, *J. Phys. Chem. C* **116**, 20075 (2012)
- ◆ Ultra-incompressible Orthorhombic Phase of Osmium Tetraboride (OsB₄) Predicted from First Principles, *J. Phys. Chem. C* **116**, 4293 (2012)
- ◆ New Crystal Structures of IrB and IrB₂: First-Principles Calculations, *J. Phys. Chem. C* **116**, 21961 (2012)
- ◆ Pressure-Induced Formation of Noble Metal Hydrides, *J. Phys. Chem. C* **116**, 1995 (2012)
- ◆ Novel High-Pressure Phase of RhB: First-Principles Calculations, *J. Phys. Chem. C* **115**, 19910 (2011)

CALYPSO软件历经6年的发展，已经颇具规模并呈现出良好上升势头。我们希望得到国内同行更多的支持，最终把CALYPSO发展成为具有中国人自主知识产权、国际上具有重要影响力的结构搜索软件平台，通过这一平台更好的促进我国在结构搜索研究领域的发展。

CALYPSO



技术支持: 王彦超 wyc@calypso.cn
吕 健 lvjian@calypso.cn
朱 黎 zl@calypso.cn