浅谈计算机在晶体结构优化上的应用

## 霍丙南

2019 年 6 月 13 日

摘要

自然界中有很多化合物是以晶体的形式存在， 研究晶体结构自然是研究这些晶体性质的基础， 这也就是我们常说的结构决定性质。随着计算机技术的飞速的发展，目前我们可以通过一些计算软件对一些晶体结构进行 建模和优化。这些计算软件目前也是种类繁多且技术成熟，但在实际科研 过程中，通过计算机建立起的模型可能与我们想要的有所不同，这个时候 我们需要在计算机建模的基础之上，进行一定的结构微调和优化。本文就 以Material Studio为例结合Fortran编程语言来探讨如何利用计算机来优化构型。

# 计算机适合解决什么样的问题

计算机虽然有着很强大的解决问题的能力，但是并非所有的问题都是计算机擅长解决。我们不可能简单的去罗列问题，然后计算机就会自动的去解决，这对人工智能而言也是极为困难的。计算机只能按照我们的想法去执行，这里所说的我们的想法，其实就是解决一类问题的算法。我们的算法如果想通过计算机去实现，那就要必须了解计算机擅长做什么。对于一个计算机而言，它擅长做的事情只有两种：穷举和循环。所谓的穷举， 就是事情所有的可能性的一个罗列。而循环就是不断的执行一段操作直到得出我们想要的结果。所以我们在设计算法的时候也一定要契合计算的特点去设计。

通过了解计算机的特长，然后利用一些简单的编程语言例如Fortran我

们就可以和计算机交流，让计算机为我们解决事情。

# 立体解析几何

解析几何指借助笛卡尔坐标系，由笛卡尔、费马等数学家创立并发展。 它是利用解析式来研究几何对象之间的关系和性质的一门几何学分支，亦叫做坐标几何。解析几何包括平面解析几何和立体解析几何两部分。平面解析几何通过平面直角坐标系，建立点与实数对之间的一一对应关系，以及曲线与方程之间的一一对应关系，运用解析式来研究几何问题。而立体解析几何就是在立体三维空间中建立笛卡尔坐标系，然后利用空间向量及曲线方程来研究几何问题。

我们在研究晶体结构的时候常常把晶体模型建立在一个三维的立体空 间中，这样我们利用立体解析几何的知识对晶体结构进行优化。我们在的 优化过程一般分为以下几个步骤：

利用Material Studio初步建立晶体结构

*⇓*

确定待优化的单元

*⇓*

确定限制条件

*⇓*

建立线性(非线性)方程组

*⇓*

计算机求解

*⇓*

回代验证

## 如何去建立坐标系

利用立体解析几何，自然离不开坐标系的支持。一般的我们构建坐标系以现有晶体建模软件为标准去构建， 因为这样对我们后续的计算比较有利。比如我们可以从Material Studio的输出文件中查询到相关的晶胞向量，以及晶体中原子的相对坐标点。通过对这些文件的解析可以了解到， Material Studio采用的一套三维的直角笛卡尔坐标系。对于不同的晶体，我们需要在直角笛卡尔坐标系中建立合适的晶胞向量。晶胞向量对我们坐标系而言是十分重要的，我们每个原子的位置都是相对于这个晶胞向量来确定的。当然后续的计算中我们也会把原子的相对位置坐标，转换为相对于坐标系的绝对位置坐标。但是晶胞向量对于整个晶体结构而言起着指导性的作用。

对于一个晶体而言，晶胞是其最小的结构单元。晶体可以看作是晶胞的一个周期性扩展。自然以晶胞为我们的研究对象会使的事情变得简单。Material Studio就是以这样的思路进行，以晶胞为研究对象。如果要研究晶胞，自然少不了描述它的一些参数。晶胞的长度和角度就是描述一个晶胞的两个重要参数。有了晶胞长度和角度还不行，因为它不能够直接的运用到我们的计算中，如果我们想要更好的利用这两个参数，那就必须把其转换为晶胞向量。把晶胞长度和晶胞角度转换为晶胞向量也是一个重要的工作。好在现有的计算软件为我们提供了一套标准，我们可以按照这个标准去转换，这样我们的计算结果可以更好的计算软件进行对接。

对于晶胞向量的计算，Material Studio为我们提供了它的转换标准。对于晶胞的长度*a b c*,晶胞角度 *α β γ*。Material Studio以晶胞长度*c*固定为晶胞向量*Z* 的范数。相应的晶胞向量*X* 的范数对应晶胞长度*a*,晶胞向量*Y* 的范数对应晶胞长度*b*。在角度方面， *Z* 和*Y* 的夹角为*α*， *Z* 和*X* 的夹角为*β*， *X* 和*Y* 的夹角为*γ*。了解到上述坐标系的建立规则之后， 我们我们就可以联立线性方程组去求解晶胞向量。

即我们从中可以得到这样的条件：

*Z* = (0*,* 0*, c*) (1)

*1X 1* = *a* (2)

*1Y 1* = *b* (3)

*< X , Y*

*< Z , Y*

*>*= *γ* (4)

*>*= *α* (5)

*< X , Z >*= *β* (6)

根据已知的规则条件我们可以联立出求解晶胞向量的方程组：

*X* = (*x*1*, y*1*, z*1)

*Y* = (*x*2*, y*2*, z*2)

*x*2 + *y*2 + *z*2 = *a*2

1 1 1

*x*2 + *y*2 + *z*2 = *b*2

2 2 2

*z*1 = *cosβ*

## 向量、矩阵和方程组

1. 方程组的计算机解法
   1. 列主**Gaussian**消去法
   2. **Newton-Raphson**迭代法