

基于空间群-子群变换预测电化学储能电池 材料中的基态有序相自动化计算程序

V1.0

用户文档

2021-03-28

目录

1 引言.....	1
1.1 背景.....	1
1.2 理论基础.....	1
1.3 主要功能.....	3
2. 功能模块与代码结构.....	4
2.1 功能模块.....	4
2.2 目录结构.....	4
3 运行环境与使用方法.....	5
3.1 运行环境.....	5
3.2 模块使用说明.....	5
3.2.1 将 cif 文件格式转换为 poscar 文件格式.....	5
3.2.2 生成不同的有序相.....	5
3.2.3 计算静电能.....	5
3.2.4 排除具有相似排布的结构.....	6
3.2.5 产生 vasp 计算目录.....	6
3.2.6 配置 vasp 计算参数文件.....	6
3.2.7 提取 vasp 计算结果.....	6
3.2.8 生成相图.....	7
4. 测试案例.....	8

1 引言

1.1 背景

锂离子电池是电化学储能电池中应用最广泛的储能装置，目前已经在便携式电子设备，如手机等领域取得了巨大的成功，但是，由于传统的锂离子电池能量密度较低，导致以它为动力源的电动汽车续航能力不够强大，从而使得电动车在替代燃油车的道路上依然任重而道远。为了提高电池的能量密度，科研人员正在寻找更先进的材料，包括 Na, K, Zn, Mg 等新型离子导体，高压、高容量电极和固态电解质等。我们发现，无论是对传统材料还是新型材料，这些材料的性质和原子尺度上 Li/Vacancy 的有序排布密切相关，比如电极材料的电压平台和基态空位有序相，固态电解质中迁移离子的输运特征和迁移离子有序排布等。但由于 X 射线衍射等实验表征仪器对 Li、H 等轻元素的识别度非常低，再加上锂离子电池的工作过程中还受动力学的影响，导致实验上对 Li/Vacancy 有序相的探测非常困难，尤其是在稀浓度下。因此，利用理论方法来进行基态有序相的预测变得十分重要，但由于之前的理论方法(包括随机、静电能筛选、马尔科夫链蒙特卡洛抽样、团簇展开等)存在缺乏理论依据、受误差影响、固定的超胞、稀浓度下构型数太多等缺点，我们提出使用该空间群-子群变换来全面预测锂离子电池中电极、固态电解质材料中的有序相。

1.2 理论基础

晶体是由原子或原子团组成的基本结构基元周期性地重复排列形成的固体，晶体都具有对称性，描述微观原子周期性排布地为平移对称性，经过证明，周期性排布一共可以用 14 种抽象出来的空间点阵，即布拉菲格子来表示；而描述晶体外形的为点对称性，自然界的晶体一共只有 32 种外形，并进一步被划分为 7 大晶系。由于表示对称性的对称操作满足代数群的要求(封闭性，结合律，单位元，逆元)，群论被用于表示晶体结构的对称性，而 230 种空间群更是将点对称性和平移对称性统一在了一起，成为描述晶体结构对称性最重要的参数之一。晶体结构通常用晶胞表示，以空间点阵中其中某一个阵点为坐标原点，依据一定的对称性规则选取三个不共面的阵点矢量为晶轴矢量，这三条晶轴矢量及相应的夹角这六个参数构成了基本的结构参数。

对于锂离子电池材料，在很多电极材料脱嵌 Li 的过程中以及电解质材料的制备过程中，非常容易形成 Li/Vacancy 的基态有序相。这些结构相对于对称性最高的母结构(电极嵌满 Li 的结构，电解质高温无序状态的结构)而言，丢失了一部分对称操作，从而其对称性退化为母结构对称群的子群，在这个过程中，基本的结构参数可能会通过一定的转换矩阵发生变化，并且原本互相等效的一组晶体学位位置劈裂为若干组相互不再等效的位置，而 Li 和空位分别独立地占据在不同的位置上。根据丢失的对称操作属于平移对称操作还是点对称操作将子群分为同晶类子群(t subgroup)，同平移子群(k subgroup)以及两种操作都有缺失的平凡子群(general subgroup)。

通过 Bilbao Crystallographic Server 服务器的 CELLSUB 模块(Figure 1a)，可

以获得 230 种空间群中具体某一空间群的所有子群，并且“more info”一栏列出了相应的转换矩阵，由于子群的数量在理论上是无限的，因此不可能也没有必要穷举出所有的子群，根据实际情况，我们往往将子群限制在一些特定的晶系(crystal system)中，并且用 k 值(晶胞扩大后对应的原胞体积扩大倍数)限制超胞的大小。

(a) Please, enter the sequential number of group as given in *International Tables for Crystallography*, Vol. A : choose

Enter the k-index:

Optional: Only subgroups with the chosen k-index ☐

Optional: Only subgroups with point group

Optional: Only subgroups with crystal system

Optional: Only subgroups with centering

Optional: Choose subgroups

Show subgroups

t-subgroups of space group $P6/mmm$ (191)

N	HM Symbol	ITA	index	t-index	k-index	More info
1	$P-62m$	189	2	2	1	show...
2	$P-6m2$	187	2	2	1	show...
3	$P6mm$	183	2	2	1	show...
4	$P622$	177	2	2	1	show...
5	$P6/m$	175	2	2	1	show...
6	$P-6$	174	4	4	1	show...
7	$P6$	168	4	4	1	show...

General type subgroups of space group $P6/mmm$ (191)

N	HM Symbol	ITA	index	t-index	k-index	More info
1	$P-62c$	190	4	2	2	show...
2	$P-62m$	189	4	2	2	show...
3	$P-6c2$	188	4	2	2	show...
4	$P-6m2$	187	4	2	2	show...
5	$P6_3mc$	186	4	2	2	show...
6	$P6_3cm$	185	4	2	2	show...
7	$P6cc$	184	4	2	2	show...
8	$P6mm$	183	4	2	2	show...
9	$P6_322$	182	4	2	2	show...
10	$P622$	177	4	2	2	show...
11	$P6_3/m$	176	4	2	2	show...
12	$P6/m$	175	4	2	2	show...
13	$P-6$	174	8	4	2	show...
14	$P6_3$	173	8	4	2	show...
15	$P6$	168	8	4	2	show...

k-subgroups of space group $P6/mmm$ (191)

N	HM Symbol	ITA	index	t-index	k-index	More info
1	$P6_3/mmc$	194	2	1	2	show...
2	$P6_3/mcm$	193	2	1	2	show...
3	$P6/mcc$	192	2	1	2	show...
4	$P6/mmm$	191	2	1	2	show...

(b)

Class 1

Check	Chain [indices]	Chain with HM symbols	Transformation	Identical
1	191 191 191 [2 2]	$P6/mmm > P6/mmm > P6/mmm$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 & 1 \end{pmatrix}$	--
2	191 191 191 [2 2]	$P6/mmm > P6/mmm > P6/mmm$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 & 0 \end{pmatrix}$	--

Class 2

Check	Chain [indices]	Chain with HM symbols	Transformation	Identical
3	191 191 191 [4]	$P6/mmm > P6/mmm$	$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	--
4	191 191 191 [4]	$P6/mmm > P6/mmm$	$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	--
5	191 191 191 [4]	$P6/mmm > P6/mmm$	$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	--
6	191 191 191 [4]	$P6/mmm > P6/mmm$	$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	--

Class 3

Check	Chain [indices]	Chain with HM symbols	Transformation	Identical
7	191 191 191 [2 2]	$P6/mmm > P6/mmm > P6/mmm$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 & 1/2 \end{pmatrix}$	--
8	191 191 191 [2 2]	$P6/mmm > P6/mmm > P6/mmm$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 & 3/2 \end{pmatrix}$	--

(c)

Transform Structure

Structure

Atom	x	y	z
Li	1	3a	0.000000 0.000000 0.000000
Co	1	3b	0.000000 0.000000 0.500000
O	1	6c	0.000000 0.000000 0.239680

Low symmetry Space Group ITA number: 160

Transformation Matrix:

Linear part

Matrix	Value
0	1
-1	1
0	0

Origin Shift

Matrix	Value
0	0
0	0
0	2

Show

High symmetry structure

166

2.8156 2.8156 14.0542 90. 90. 120.

3

Atom	x	y	z
Li	1	3a	0.000000 0.000000 0.000000
Co	1	3b	0.000000 0.000000 0.500000
O	1	6c	0.000000 0.000000 0.239680

Low symmetry structure

160

2.815600 2.815600 28.1084 90 90 120

8

Atom	x	y	z
Li	1	3a	0.000000 0.000000 0.000000
Li	1_2	3a	0.333333 0.666667 0.166667
Co	1	3a	0.000000 0.000000 0.250000
Co	1_2	3a	0.000000 0.000000 0.750000
O	1	3a	0.000000 0.000000 0.119840
O	1_2	3a	0.000000 0.000000 0.880160
O	1_3	3a	0.333333 0.666667 0.286507
O	1_4	3a	0.333333 0.666667 0.046827

Visualize this structure OF File Cartesian Coordinates

Figure 1 (a) 通过 cellsub 获得子群 (b)获得转换矩阵 (c)通过 TRANSTRU 得到子群结构

接下来通过 TRANSTRU 模块, 可以将对称性最高的母结构转换为具体的子群结构, Structure 和 transformation 分别为母结构信息及 Figure 1b 中的转换矩阵, 转换后的子群结构信息如右图所示, 该界面可以输出子群结构的 CIF 文件(Figure 1c), 为了便于后续处理, CIF 文件的命名应遵循以下格式规范, CIF_143t2k3_02_3d3d.cif, 143t2k3 表示 t 指数为 2, k 指数为 3 的 143 号子群, 02 用以区分不同的共轭类, 3a3a 表示 Li 现在占据 3a, 3a 位置。

由于直接得到的子群结构为 Li 位全被占据的结构, 不能用于模拟实际过程中 Li/Vacancy 有序占位的状态, 而且输出的 cif 文件格式也不能直接用于 VASP 计算热力学形成能, 因此我们开发了一系列程序结合空间群-子群变换与第一性原理计算预测得到电化学储能电池材料中的基态有序相。

1.3 主要功能

- 1) 从子群的结构文件中得到 Li/Vacancy 在不同含 Li 浓度下不同的有序占位方式
- 2) 通过 ewald 静电能排除相似排布, 留下能量不同的结构
- 3) 对每一个结构配置相应的 VASP 输入参数, 用以计算形成能
- 4) 对形成能数据进行分析处理, 生成凸包图以确定出基态的有序相

2. 功能模块与代码结构

2.1 功能模块

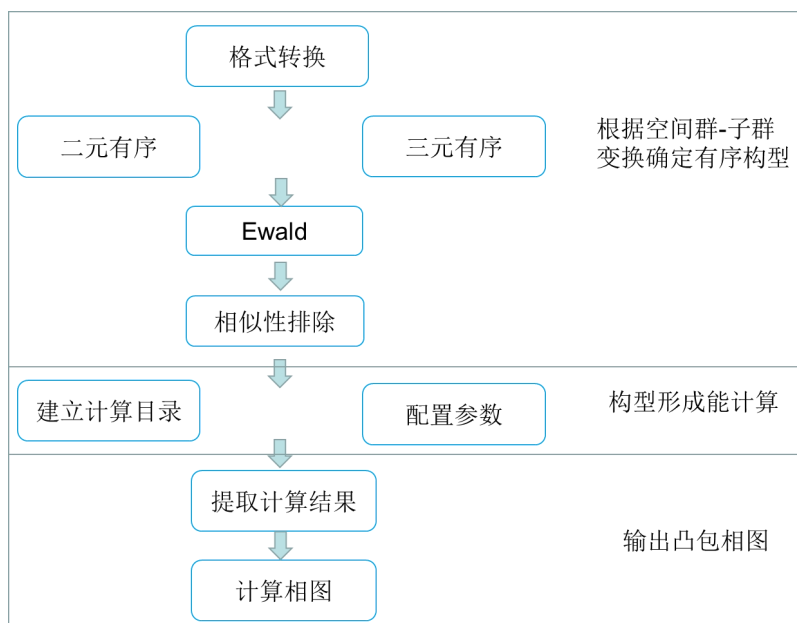


Figure 2 程序功能模块组织图

2.2 目录结构



Figure 3 程序运行时的工作目录

3 运行环境与使用方法

3.1 运行环境

硬件要求:

- 处理器: Intel 或 AMD 双核, 主频 1G 及以上
- 内存: 4GB 及以上

软件要求:

- 操作系统: Windows 7 及以上版本
- Python 3
- Matplotlib, pymatgen, numpy, os, itertools, shutil, re, pandas 等依赖库

3.2 模块使用说明

3.2.1 将 cif 文件格式转换为 poscar 文件格式

模块名: S1_Cifs2poscars.py

功能:

从 cifs 文件夹读取所有的 cif 结构文件, 将 cif 文件格式转换为 VASP 可以接受的 poscar 格式, 转换后的 poscar 文件自动保存到 poscars 文件夹。

3.2.2 生成不同的有序相

模块名: S2_GenerateOrderPoscar.py

功能: 从 poscars 文件夹读出所有 poscar 文件, 对每一个文件, 文件名中下划线分开的第四个字段记录了 Li 位的占位分组情况, 将其中部分组中的 Li 替换为空位得到不同 Li/Vacancy 有序排布的构型。对于三元有序占位的情况则需要将 Li 的分组进一步分为 3 类, 分别被空位, Li 及第二种元素占据(比如 LLTO 中, Li 位需要分别被 Li, La, Vacancy 占据)。由于将一部分的 Li 替换成了空位或者其他元素, POSCAR 文件的第七行中原子类型及个数需要更新, 同时将被空位占据的原子坐标从 POSCAR 文件中移除。对每个 POSCAR 文件, 会先根据含 Li 浓度的不同分别单独存放在 concs 文件夹下针对不同浓度建立的子文件夹中。

输入:

Li_La_Va = 0	0 表示二元有序, 1 表示三元有序
substi_site = "La"	用 La 替换部的 Li, 仅在 Li_La_Va = 1 时有效

输出:

不同排布的有序相的 POSCAR 文件被自动存进 concs 文件夹

3.2.3 计算静电能

模块名: S3_EwaldCal.py

功能: 递归读取 concs 文件夹下所有 POSCAR 文件, 计算 Ewald 经典能

输入:

存放 POSACR 文件的 concs 文件夹

输出:

Ewald 静电能数据自动保存为 data 目录下的 EwaldEnergy.csv

3.2.4 排除具有相似排布的结构

模块名: S4_ExcludeSimilarStru.py

功能: 读取 data 目录下的 EwaldEnergy.csv, 根据 Ewald 能量排除掉具有相似排布的 POSCAR

输入:

EwaldEnergy.csv

输出:

将静电能不同的 POSCAR 文件自动存进 uniqk 文件夹

3.2.5 产生 vasp 计算目录

模块名: S5_update_filetree.py

功能: 递归读取 uniqk 文件夹中所有的 POSCAR 文件, 将复杂的目录结构精简化, 即所有 POSCAR 文件平行放在一级子目录中, 并从 001 开始递增排序, 方便 DFT 计算停止或报错时快速定位

输入:

uniqk 文件夹中所有 POSCAR 文件

输出:

精简了目录结构后的 DFT 计算目录(vasp_calculation_dir)

3.2.6 配置 vasp 计算参数文件

模块名: S6_update_vasp_inputs.py

功能: 计算目录中只有 POSCAR 文件, 需要将 vaspinputs 中的 INCAR, POTCAR, KPOINTS, vasp.lsf 文件更新到每个 POSCAR 的文件中,

输入:

kpoints_limit K 点大小计算公式 kpoints_limit // 基矢长度

输出:

3.2.7 提取 vasp 计算结果

模块名: S7_read_energy.py

功能: DFT 计算结束后(从服务器中下载计算目录, 覆盖之前的计算目录), 从计算结果文件中读取当前文件是否计算成功, 形成能数据, 超胞大小, 浓度信息, 空间群等信息

输入:

fram_ions 当前体系的骨架原子
atom_unit 一个晶胞中骨架原子的个数

输出:

数据文件 sys01.csv 输出到 data 目录下

3.2.8 生成相图

模块名: S8_phaseDiagram_Convex.py

功能: 根据形成能数据计算凸包数据, 将多个体系的数据一起比较, 生成凸包图

输入:

sys1_ready = 1	1 表示需要计算体系 1 的凸包相图, 否则为 0
sys1_Li1	需要输入体系 1 里 Li1 的单位晶胞能量(DFT 计算)
sys1_Li0	需要输入体系 1 里 Li0 的单位晶胞能量
sys2_ready = 1	1 表示需要计算体系 2 的凸包相图, 否则为 0
sys2_Li1	需要输入体系 2 里 Li1 的单位晶胞能量
sys2_Li0	需要输入体系 2 里 Li0 的单位晶胞能量

输出:

包含两个体系的相图

4. 测试案例

准备工作：将 8 个模块在同一工作目录中，并建立如下所示的目录结构，将子群的 cif 文件放在 cifs 文件夹，此时只有 cifs 文件夹下有两个测试文件：

```
C:\Users\Administrator\Desktop\workspace>tree /f
文件夹 PATH 列表
卷序列号为 2496-FC22
C:..
    S1_Cifs2poscars.py
    S2_GenerateOrderPoscar.py
    S3_EwaldCal.py
    S4_ExcludeSimilarStru.py
    S5_update_filetree.py
    S6_update_vasp_inputs.py
    S7_read_energy.py
    S8_phaseDiagram_Convex.py
    cifs
        CIF_143t2k4_01_3d1c3d1b.cif
        CIF_150t1k3_01_2d2d2d.cif
    concs
    data
    poscars
    uniqk
    vasp_calculation_dir
    vasp_inputs
```

S1: 运行 S1_Cifs2poscars.py:

```
C:\Users\Administrator\Desktop\workspace>python S1_Cifs2poscars.py
file in converting: ./cifs/CIF_143t2k4_01_3d1c3d1b.cif
file in converting: ./cifs/CIF_150t1k3_01_2d2d2d.cif
```

结束后 poscars 文件夹下新增 POSCAR 格式的文件:

```
poscars
  POSCAR_143t2k4_01_3d1c3d1b
  POSCAR_150t1k3_01_2d2d2d
```

S2: 运行 S2_GenerateOrderPoscar.py, 选择两种元素排序:

```
C:\Users\Administrator\Desktop\workspace>python S2_GenerateOrderPoscar.py
oredring of 2 elements or 3 elements: 2
```

结束后 concs 文件夹下新增一系列不同 Li/Vacancy 排序的 POSCAR 文件:

```
cifs
  CIF_143t2k4_01_3d1c3d1b.cif
  CIF_150t1k3_01_2d2d2d.cif
concs
  POSCAR_143t2k4_01_3d1c3d1b
  POSCAR_143t2k4_01_3d1c3d1b_0001_1cp
  POSCAR
  POSCAR_143t2k4_01_3d1c3d1b_0002_1br
  POSCAR
  POSCAR_143t2k4_01_3d1c3d1b_0003_1cp1br
  POSCAR
  POSCAR_143t2k4_01_3d1c3d1b_0004_3do
  POSCAR
  POSCAR_143t2k4_01_3d1c3d1b_0005_3dq
  POSCAR
  POSCAR_143t2k4_01_3d1c3d1b_0006_3do1cp
  POSCAR
  POSCAR_143t2k4_01_3d1c3d1b_0007_3do1br
  POSCAR
  POSCAR_143t2k4_01_3d1c3d1b_0008_1cp3dq
  POSCAR
  POSCAR_143t2k4_01_3d1c3d1b_0009_3dq1br
  POSCAR
  POSCAR_143t2k4_01_3d1c3d1b_0010_3do1cp1br
  POSCAR
  POSCAR_143t2k4_01_3d1c3d1b_0011_1cp3dq1br
  POSCAR
  POSCAR_143t2k4_01_3d1c3d1b_0012_3do3dq
  POSCAR
  POSCAR_143t2k4_01_3d1c3d1b_0013_3do1cp3dq
  POSCAR
  POSCAR_143t2k4_01_3d1c3d1b_0014_3do3dq1br
  POSCAR
  POSCAR_150t1k3_01_2d2d2d
  POSCAR_150t1k3_01_2d2d2d_0001_2do
  POSCAR
  POSCAR_150t1k3_01_2d2d2d_0002_2dp
  POSCAR
  POSCAR_150t1k3_01_2d2d2d_0003_2dq
  POSCAR
  POSCAR_150t1k3_01_2d2d2d_0004_2do2dp
  POSCAR
  POSCAR_150t1k3_01_2d2d2d_0005_2do2dq
  POSCAR
  POSCAR_150t1k3_01_2d2d2d_0006_2dp2dq
  POSCAR
  data
  poscars
  POSCAR_143t2k4_01_3d1c3d1b
  POSCAR_150t1k3_01_2d2d2d
```

S3: 运行 S3_EwaldCal.py 计算静电能:

```
C:\Users\Administrator\Desktop\workspace>python S3_EwaldCal.py
```

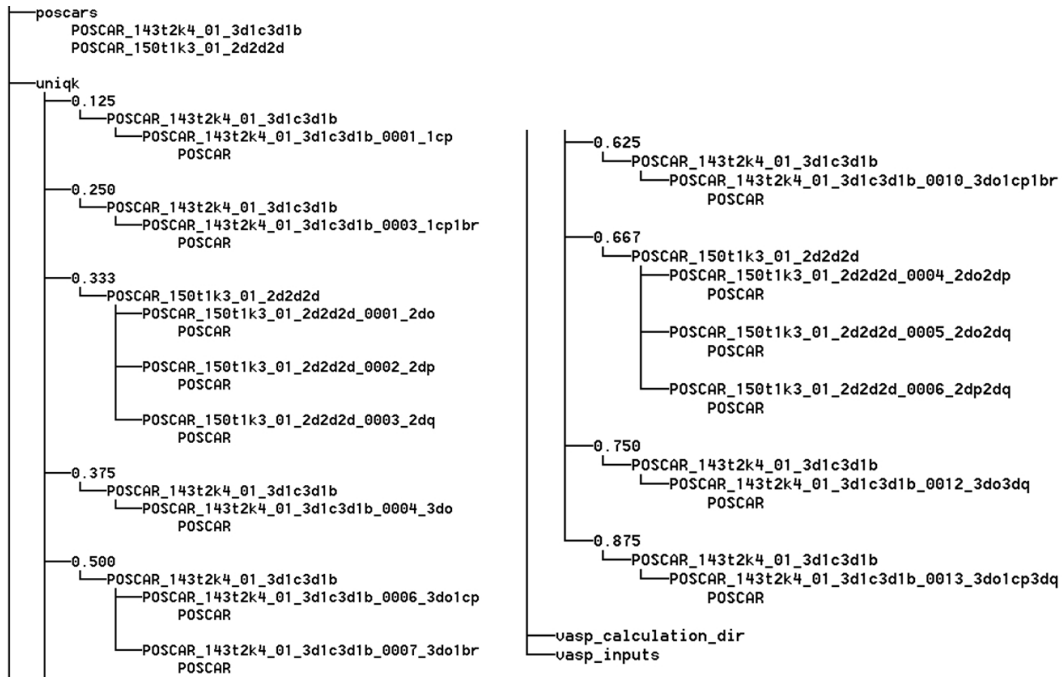
结束后 data 目录下新增能量数据文件:

```
data
  EwaldEnergy.csv
```

S4: 运行 S4_ExcludeSimilarStru.py 筛出相似结构:

```
C:\Users\Administrator\Desktop\workspace>python S4_ExcludeSimilarStru.py
```

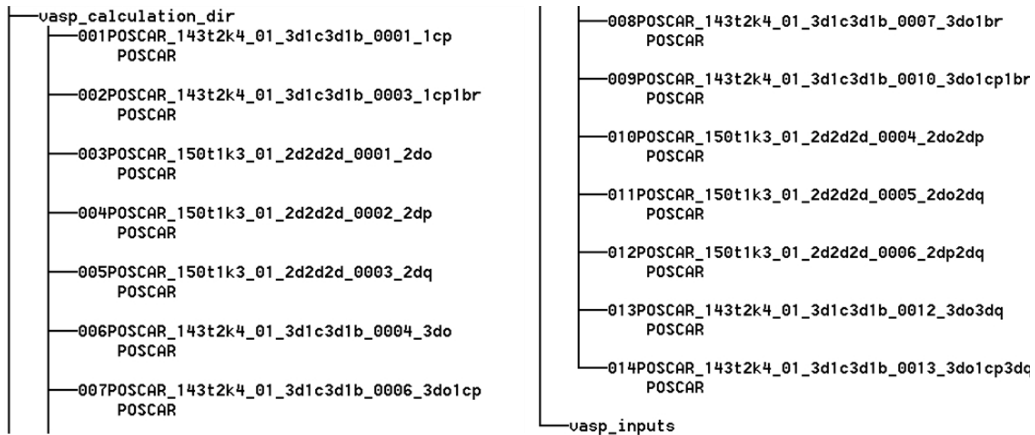
结束后，uniqk 文件夹下新增一系列静电能不同的 POSCAR 文件，并且会根据含 Li 的浓度分类：



S5: 运行 S5_update_filetree.py，更新第一性原理计算目录：

C:\Users\Administrator\Desktop\workspace>python S5_update_filetree.py

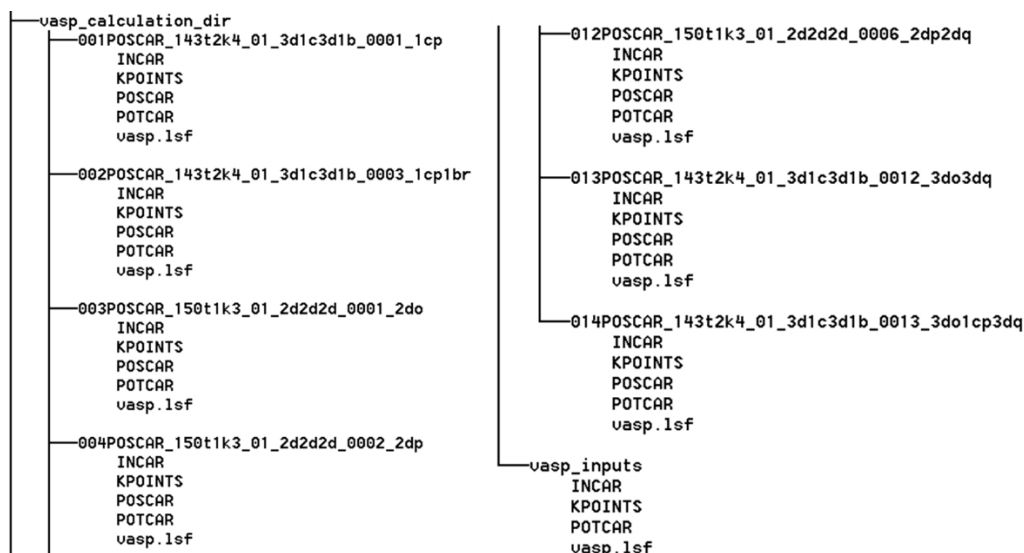
结束后，第一性原理计算目录下新增需要进行计算的 POSCAR 文件：



S6: 运行 S6_update_vasp_inputs.py，更新第一性原理计算参数，k 值上限设为 30：

**C:\Users\Administrator\Desktop\workspace>python S6_update_vasp_inputs.py
input kpoints_limit (kpoints_limit // length of lattice vector) 30**

结束后，每个第一性原理计算目录下的输入参数文件如下，此时所有输入文件准备完毕，可以将该目录传到服务器进行计算。



S7: 运行 S7_read_energy.py, 从计算完毕后的计算结果文件中提取出需要分析的数据:

```
C:\Users\Administrator\Desktop\workspace>python S7_read_energy.py
supercell size is determined by (number of framework atom)/(number of framework atom per unit)
symbol of framework atom:C
number of framework atom:12
```

结束后, data 目录下新增形成能的数据文件 sys01.csv:

```
data
├── EwaldEnergy.csv
└── sys01.csv
```

如果要将两个体系放在一起比较, 比如 AB 堆垛和 AA 堆垛的石墨嵌 Li 体系, 需要将另外一个体系的能量数据文件也放到这个目录下并命名为 sys02.csv。

S8: 运行 S8_phaseDiagram_Convex.py, 从 data 目录下读取能量数据, 得到两个体系共同形成的凸包相图, 从中可以看出两种不同堆垛的相对稳定性以及基态有序相出现的位置。

```
C:\Users\Administrator\Desktop\workspace>python S8_phaseDiagram_Convex.py
data of system1 is ready: 1-ready, 0-not ready: 1
system1 with concentration 1: -58.9138
system1 with concentration 0: -55.9725
data of system2 is ready: 1-ready, 0-not ready: 1
system2 with concentration 1: -57.5269
system2 with concentration 0: -56.0250
```

结果如下(测试数据为 AB、AA 堆垛的石墨嵌 Li 的体系):

