arXiv:2302.05325v1 [cond-mat.mtrl-sci] 10 Feb 2023

Li-B-C化合物的热力学稳定性：第一性原理研究

Saba Kharabadze、[1] Maxwell Meyers、[1] Charlsey R. Tomassetti、[1]
Elena R.Margine、[1] Igor I. Mazin、[2] 和 Aleksey N. Kolmogorov*[1]

[1]*Department of Physics, Applied Physics and Astronomy, Binghamton University, State University of New York,PO Box 6000, Binghamton, New York 13902-6000, USA.* [2]*Departme nt of Physics and Astronomy, George Mason University, Fairfax, Virginia 22030, USA and Quantum Science and Engineering Center, George Mason University, Fairfax, Virginia 22030, USA*

二十年前，人们预测空穴掺杂的 Li_xBC 中存在高T_c 超导性，这推动了合成具有蜂窝状硼碳层的新材料的广泛研究，但 Li-B-C化合物的热力学稳定性仍鲜有探究。本研究采用密度泛函理论表征已确立及近期报道的 Li-B-C 相。我们计算了 Li_xBC 中的锂化学势，有助于估算使 LiBC 母体材料脱锂所需的（T、P）条件；同时，对硼碳相的考察有助于解释具有蜂窝状和类金刚石形貌的亚稳态 BC_3 多晶型的发现。与此同时，我们证明，近期报道的具有新晶体结构的 BC_3, $LiBC_3$, 和 Li_2B_2C 相在动力学和热力学上均不稳定。通过结合进化优化与理性设计，我们确定了更符合自然且更有利的 Li_2B_2C 构型，但它们仍高于热力学稳定性阈值。

I. 引言

低原子质量和强共价成键的结合，使二元和三元 Li-B-C 化合物适用于各种实际应用。具有出色维氏硬度和高热稳定性的 $B_{4-6.5}C$ 陶瓷已被用作保护材料 [1]。理论比容量为 372 mAh/g 的锂嵌入石墨化合物已作为负极应用于商用锂离子电池 [2]。高频声子模和空穴掺杂电子态的存在，使具有蜂窝层的 Li-B-C材料成为尤其有前景的高临界温度常规超导体（T_c）。例如，我们对近期合成的 LiB 进行的从头算重新研究表明，该材料的 T_c 可能超过 32 K [3]。Rosner 等人在 2002 [4] 中提出的最令人振奋的预测之一，是有可能获得 $Li_{x\approx0.5}BC$ 超导体，使其能够在高于液氮温度下运行。然而，随后对目标脱锂 Li_xBC材料进行的合成和详细表征未发现超导性迹象 [5–8]。近年来，对新型 Li-B-C材料的搜索仍在继续，并已报道了具有独特晶体结构的新 Li_2B_2C [9], BC_3 [10], 和 $LiBC_3$ [11]相。

在环境条件下观察到的关键Li-B-C材料总结于图1中。Li-B二元体系的特点是含有嵌入式B骨架的Li_3B_{14} 和LiB_3 化合物 [12], 一种含有线性B链的特殊$LiB_{x\approx0.9}$ 化合物 [13, 14], 以及一种预测存在的含B层LiB，它通过冷压缩合成并退火至1 bar [15, 16]。Li-C体系包括LiC_{6n} $(n = 1, 2)$ 锂嵌入石墨的相、含有C_2 二聚体的LiC相，以及含有C_3 三聚体的Li_4C_3 相 [17–19]。B-C二元体系包含与纯B相相关的$B_{4-6.5}C$，以及具有二维和三维B-C骨架的不同BC_3多晶型 [20–22]。已确立的三元化合物包括具有相连B_{12} 二十面体的$LiB_{13}C_2$和LiB_6C [23] ，以及层状LiBC [24] 及其脱锂后的Li_xBC衍生结构（$x > 0.38$） [5–7]。尽管三个二元体系已成为多项全面从头算建模研究的主题 [14, 19, 25], ，Li-B-C三元化合物的热力学稳定性尚未得到系统研究。

在这项密度泛函理论（DFT）研究中，我们着重分析已发表的Li-B-C化合物结构模型的稳定性。首先，我们评估触发LiBC脱锂所需的温度和锂$_2^{gas}$ 蒸气压。结果表明，针对这一过程构建的相图与实验中通常采用的合成条件 [5, 7]一致。其次，我们计算了宽组成范围内硼碳相的形成能，以解释富B和富C材料的实验观察结果。已观察到的具有层状 [21]或类金刚石 [22] 形貌的BC_3 相被证实仅为亚稳态 [20], ，这也解释了为何需要采用所用的基于前驱体的合成路线。另一方面，我们表明，最新发现的BC_3 多晶型——由交替排列的BC层和碳层 [10], 组成的h-BC_3, ——在热力学上极不稳定，不太可能是单质B与碳反应的产物。第三，我们发现，报道中以插层 h-BC_3 [11] 形式存在的$LiBC_3$ 相同样是一种不稳定构型。最后，我们指出，已合成Li_2B_2C [9]的拟议结构模型存在若干不自然之处。我们还发现了有利得多、但仍仅处于亚稳态的构型。研究结果揭示了我们对Li-B-C三元体系的认识尚不完整，也表明有必要进一步开展实验探索

[1] * 通讯作者：kolmogorov@binghamt on.edu

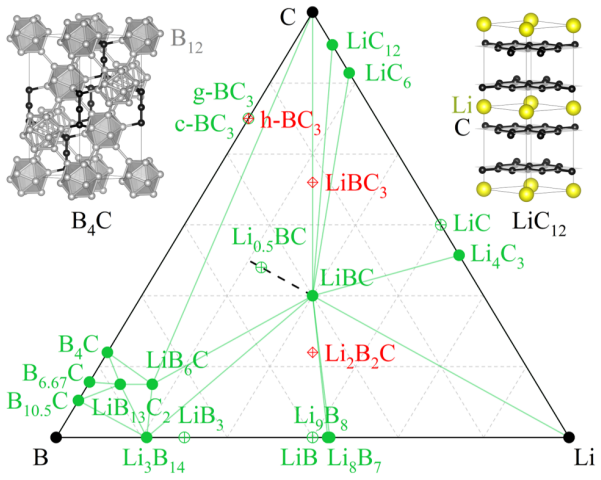


图1. 在 $T = 0$ K 下通过密度泛函理论（optB86b-vdW）计算确定的 Li-B-C 化合物凸包。图中以实心绿色圆点和带叉绿色圆点分别表示在此近似下被发现为稳定相和亚稳态的相。本研究确定为不稳定的先前报道相以带叉红色圆点表示。黑色虚线表示观测到的 Li_xBC 相稳定范围。图中还展示了 B_4C 化合物的形貌及其简化的有序亚稳结构。

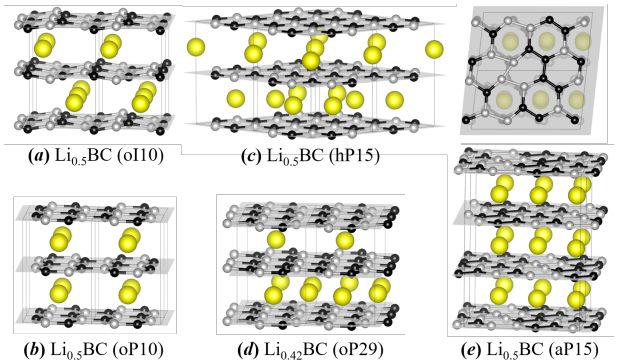


图2. 在 $x = 0.5$ 处或附近模拟的结构 Li_xBC 模型。相 (a-d) 具有均匀有序的 BC 蜂窝层，以及不同数量的 Li 位点。我们在进化搜索中发现的最稳定的 aP15-$Li_{0.5}BC$ 多晶型 (e)，具有扭曲的 BC 网络，其中包含 C-C 和 B-B 键。

这一引人入胜的材料体系。

II. 方法

所有密度泛函理论计算均使用维也纳从头算模拟软件包（VASP）[26–29]。500 eV的能量截断值和密集的（$\Delta k \sim 0.02$ $\mathrm{\AA}^{-1}$）Monkhorst-Pack k网格 [30]确保了相对能量良好的数值收敛。所有结构均进行了充分弛豫，采用EDIFFG=-0.005的容差，使能量、力和应力分别通常收敛至低于 ~ 1 meV/原子、0.005 eV/ $\mathrm{\AA}$和1 kB。除非另有说明，我们使用非局域范德华（vdW）泛函optB86b-vdW [31]。部分相采用基于广义梯度近似的Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE）交换关联泛函 [32, 33]或局域密度近似（LDA） [34, 35]进行考察。采用vdW修正泛函，是为了考虑色散相互作用；这类相互作用对层状Li-B-C材料的结构和成键性质十分重要。例如，该方法使我们能够证明，近期报道的h-BC_3 和h-$LiBC_3$多晶型中，先前观测值与我们计算得到的层间距之间的差异超过了预期的密度泛函理论误差。先前研究还表明，Li-C二元化合物的形成能对系统性密度泛函理论误差尤其敏感 [19]。在我们的optB86b-vdW计算中，LiC在低温下为亚稳态，但纳入振动熵后，预计LiB_3 也会在高温下稳定 [3]。

特定 Li-B-C 组分的全局结构搜索依赖于通过从头算结构演化模块 MAISE[36] 实现的进化算法。我们随机生成由 16–20 个结构组成、最多包含 20 个原子的种群，并通过标准的变异与交叉操作 [36]演化 20–50 代。我们采用 PHONOPY [37] 实现的有限位移法评估振动熵带来的热力学修正。我们使用至少含有 80 个原子的超胞，并在谐近似下施加 0.1 $\mathrm{\AA}$ 的位移。尽管已知零点能（ZPE）在轻质材料中数值较大，在我们的计算中，从体心立方 Li 的 40 meV/atom 到石墨的 171 meV/atom 不等，但表 S1 显示，在计算形成能时，零点能有效抵消，且没有改变所考虑任何相的稳定性排序。由于部分 Li-B-C 结构过大，不适合进行声子计算，或被发现存在动力学不稳定性，我们在所有相对稳定性图中均使用能量值，而在表 S1 中则列出了关键材料经零点能及 $T = 600$ K 下振动熵项修正后的数值。我们还使用准谐近似（QHA）研究了高温下非谐效应的重要性。本研究所考虑相关相的详细结构信息见补充信息。

III. 结果与讨论

A. 锂$_x$碳

W¨orle 等人首次观察到 1995 [24]中半导体 LiBC 的形成。2000 年代初的计算研究表明，这种

种材料以空穴掺杂形式存在时可能具有高T_c 超导性 [4, 38]，由此引发了人们对这种层状化合物的特别兴趣。在随后的几年里，人们采用了多种不同方法来获得锂含量降低的相：通过真空退火使 LiBC 脱锂 [5, 39]，或在有机溶剂中氧化 [6]，以及通过改变起始助熔剂直接合成 Li$_x$BC [40, 41]。所得化合物的组成范围很广 x，但低锂含量范围（$x < 0.5$）内的样品难以表征，因为它们高度无序、多相、非晶，或含有大量杂质 [6, 39, 40]。这些贫锂样品的结晶度较低，表明 LiBC 中锂的脱除存在热力学极限。Fogg 等人后来开展的一项实验研究 [7]报告了若干临界浓度，在这些浓度下，LiBC 结构发生了显著变化，包括 B/C 位点互换，进而形成 C-C 键和 B-B 键（低于 $x \approx 0.55$），以及 B 的排出（低于 $x \approx 0.45$）。对所得名义组成为$x = 0.16 - 0.36$ 的样品进行详细的 X 射线和中子粉末衍射表征后发现，形成了富碳三元相和富硼二元相，例如 $x = 0.16$处的 Li$^{0.21(1)}$B$^{0.73(1)}$C$^{1.27(1)}$ 相和 $B_{13}C_2$ 相。密度泛函理论计算 [7] 以及 Kalkan 等人 [8] 最近的研究结果进一步支持了 LiBC 脱锂存在上限这一观点；他们合成的样品在 0.43$\leq x \leq$ 0.85 范围内含有具有 Daumas-H´erold 型畴的 Li$_x$BC。

Li$_x$BC成功合成后，研究人员对材料的各种性质进行了详细测量 [5–8, 42]。遗憾的是，这些研究均未在 Li$_x$BC 中检测到超导性，尽管研究已表明，减少 LiBC 中的锂含量可以提高电导率 [5, 7, 8]。虽然关于 LiBC 及其衍生结构的第一性原理研究考察了材料的成键、超导、电化学及其他性质 [7, 42–47], ，但 Li$_x$BC 的形成热力学似乎尚未得到充分探索。

我们首先采用两种互补的方法，筛选 $0.25 \leq x \leq 0.75$ 拟二元范围内有利的构型。首先，我们系统地扫描了含有至多 18 个原子的 LiBC 超胞中 Li 位点的所有可能装饰构型，并优化了候选结构，见图2。最佳层状相的形成能最终远高于由 LiBC 与纯 C 和 LiB $T = 0$ C 材料的混合物构成的凸包（图3(a)），但与由实验观察到的完全占位化合物以及具有 B-C 骨架的假想完全脱锂化合物所定义的直线相当接近（图3(b)）。Li 位点不同的占据方式可使能量相差高达 45 meV/原子。例如，在 $x = 0.5$，打破六方对称性并导致 BC 层明显起伏的锂原子均匀分布结构（图2(a,b)），至少比相邻层中位点占据比例不均匀、为 2:1 的六方构型（图2(c)）有利 4.5 meV/原子。尽管如此，脱嵌过程的动力学

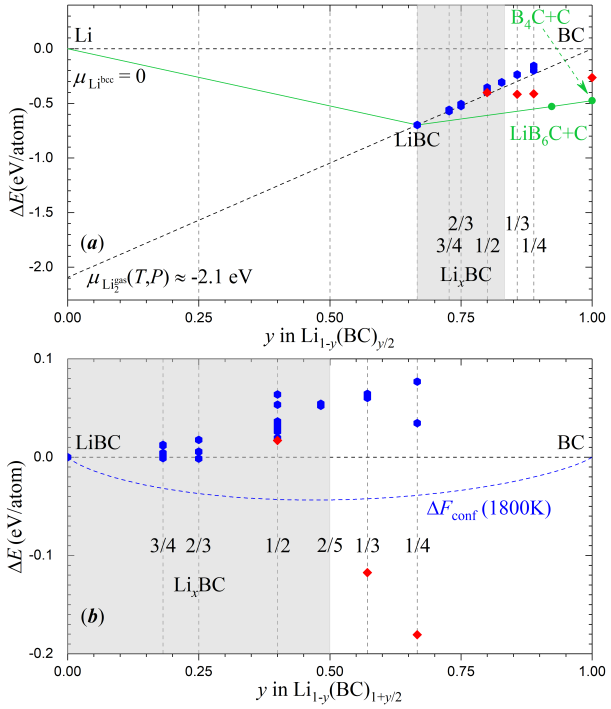


图 3. Li$_x$BC 准二元相的相对能量，参照基准分别为 (a) 体心立方 Li 和层状 BC，或 (b) LiBC 和层状 BC。蓝色六边形和红色菱形分别表示具有蜂窝状BC层的相，以及通过进化搜索发现的具有一般形貌的相。绿色线表示凸包。(b) 中的蓝色虚线表示 1800 K 时 Li$_x$BC 的构型熵对自由能的贡献。阴影区域表示实验观测到的组成。

可能有利于不均匀占位，如非化学计量比 Li$_{0.42}$BC 原型所示（图2(d)），它近似于实验观察到的原子排布 [8]。

其次，我们从随机结构出发进行进化搜索，以探索熟悉的层状形貌之外的构型。尽管全局优化计算发现，对于 $x > 0.5$，蜂窝状骨架是能量最低的极小值，但在较低的锂浓度下，不同的结构基元开始出现。在 $x = 0.5$，由于硼和碳原子互换而导致硼位点处六边形严重畸变的低对称结构（图 2（d））与此前密度泛函理论模拟中观察到的模式相似 [7], ，事实证明，该结构相较于所有研究的 LiBC衍生物略占优势，能量低2 meV/atom。在较小的 $x = 1/3$、1/4和0取值下，由sp^2 和/或sp^3 位点组成的三维骨架占据主导地位，并使能量降低了超过100 meV/atom。这些发现与实验关于脱锂极限、缺陷类型以及Li$_x$BC在 $T = 0$ K下稳定性缺失的观察结果一致。

为考虑决定脱锂过程热力学的温度相关因素，我们评估了

相关含锂固相和气相的吉布斯自由能中的熵项。对于无序 Li_xBC 中锂的构型熵，可假设不同原子排布出现的概率相等，据此进行近似。计入每个化学式单位中锂原子数可变这一因素的 $\Delta F_{\rm conf} = kT[x\ln(x) + (1-x)\ln(1-x)]/(2+x)$ 贡献因子随 $y = (1-x)/(1+x/2)$ 的变化如图 3(b) 所示。此修正使中间相的自由能低于 LiBC↔BC 系线，但即使在 1800 K 下，也不足以使它们相对于凸包稳定。在谐近似下评估的振动贡献对 Li_xBC 稳定性的影响类似。例如，在 1800 K 下，有序 hP8-$Li_{2/3}$BC 和 oI10-$Li_{0.5}$BC 到 LiBC↔(C+B_4C) 系线的自由能差分别从 +118变为 +99 meV/原子，以及从 +210 变为 +175 meV/原子。

不出所料，脱嵌必然受到锂在双原子气态下获得的大量熵的支配。在理想双原子气体模型中，可利用计算得到的振动、转动和平动自由度相关量来评估这一贡献 [48] （见补充信息）。图3（a）表明，若要使 LiBC 在热力学上变得不稳定，锂的化学势$\mu_2^{\rm gas}$ 必须降至低于 Li_xBC 与 LiBC 的自由能之间线性外推值的水平，且至少有一个 x。由于对无序相进行构型和振动贡献的从头算计算在计算上颇具挑战，我们依据观察到的趋势：Li_xBC 相的相对自由能与 LiBC ∼ 20 BC 系线相差不超过 ↔ meV/atom。

我们利用具有代表性的有序 oS44、hP8 和 oI10 结构，分别在 x/4、2/3 和 1/2 处估算了依赖于 $x = 3$的相边界位置。纳入振动熵后，我们通过匹配 LiBC 与三种 LiT、 PBC 和 Li_x的混合物的每个锂原子的吉布斯自由能，计算了 800–2000 K 范围内的平衡（$\mu_2^{\rm gas}$ ，） 值。相应的稳定域绘于图4（a）中。我们还考虑了 LiBC 完全分解为 $Li_2^{\rm gas}$+C+B_4C 的可能性（在高温下，这种组合比 $Li_2^{\rm gas}$+C+LiB_6C 略稳定），并用灰色虚线表示。热力学上，加热 LiBC 和/或降低锂蒸气压时，这一转变应最先发生，并阻止任何 $Li_2^{\rm gas}$ BC 衍生结构的形成；但在动力学上，这一过程显然受到破坏强 B-C 共价键所需高能垒的阻碍。由于存在一些亚稳产物，所构建的相图具有过渡性[49]。

为评估相边界对系统性密度泛函理论误差的敏感性，我们比较了自旋极化原子、双原子分子和体心立方 Li 的计算能量与实测能量（图 4(b)） [50, 51]。在默认的密度泛函理论近似下，体心立方 Li 相对于分子 Li 略微过度结合$_2$，差值为 0.03 eV/Li，这会使边界发生小幅移动， $\Delta\log_{10}(P/P_0) \approx 0.03/0.07\log_{10}(e) \approx$

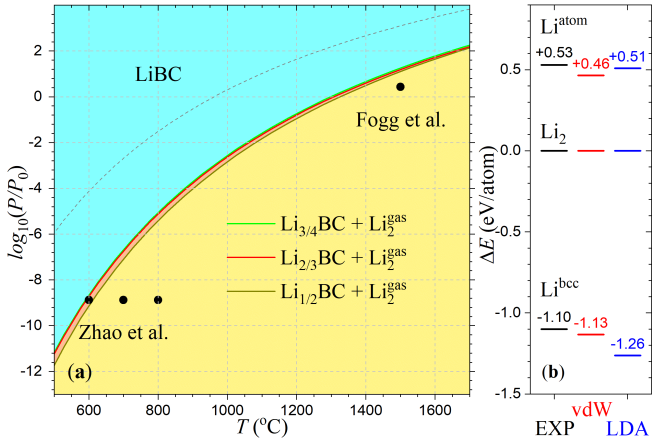


图 4. (a) 有序 LiBC 与 Li_xBC+$Li_2^{\rm gas}$ 混合物之间计算得到的（T, P）相界（实线），以及已报道的 Li_xBC 合成条件（圆圈）[5, 7]。灰色虚线表示 LiBC 与 C+B_4C+$Li_2^{\rm gas}$ 之间动力学上无法实现的相变。(b) Li 相对于 Li_2 分子原子能量的相对能量；实验值取自文献 [51]和[56] （更多详情见表 S2）。

在 800 K 时为 0.19。由于固态相的测量通常在高温下进行 [52]，因此评估密度泛函理论与实验之间的差异更具挑战性。对于相对能量的计算，不同密度泛函理论方法之间的典型差异可达 ∼ 20meV/atom [3, 12, 52]，而被忽略的构型熵项数值也与之相近（图3(b)）。将数值换算为每个 Li 原子后，这些差异可能增大至显著的 0.2 eV/Li。这可能导致转变压力的估算值相差一个数量级。

我们还进行了准谐近似计算，以检验在脱锂实验所用的最高温度下，体积膨胀如何影响 LiBC 和 $Li_{0.5}$BC 的自由能。如图 S1 和 S2 所示，当允许这两种相膨胀时，$F(T,\ V)$的极小值在 1800 K 时分别移动了 –21.53 meV/atom 和 –23.16 meV/atom。这使得定义 $Li_2B_2C_2$ 与 1/2Li_2+LiB_2C_2之间相界的吉布斯自由能差变化了 –13.4 meV/Li。分子和固体的其他非谐项则更难通过第一性原理进行评估 [53–55]。鉴于准谐近似修正值相对于上述估算的不确定性较小，在此情况下采用谐近似似乎是合适的。

可将所提出的相图与此前两项研究中明确规定的合成条件进行对照，以检验其可靠性 [5, 7]。Zhao等人 [5] 在维持 10^{-6} 托真空的条件下，于三个相对较低的温度下进行了LiBC脱嵌。研究估计，在600、700和 800 ℃下进行12小时实验，分别可将Li含量降至 $x = 0.80$、0.77和0.63。Fogg 等人 [7] 则在更高的 $T = 1500$ ℃下进行脱嵌，并估计$Li_2^{\rm gas}$ 蒸气压为

2.7 atm，这一数值采用克劳修斯-克拉佩龙方程计算得出。基于一系列持续时间介于1小时和24小时之间、并得到不同 x 值的实验，作者得出结论：在这些动态非平衡反应中，很难精确控制Li的含量。

据报道的锂脱嵌（T， P）条件恰好位于我们计算得到的 LiBC 稳定性范围之外（图 4(a)）。估算的中间 x 值对应的稳定区域很窄，这表明，若依赖动力学（例如调整脱嵌过程的持续时间和温度曲线），而非热力学（即试图精确确定合适的（T， P）条件），或许确实更容易获得目标 x 值。

B. BC_3

确定 B-C 相图中富 B 部分的过程经历了数次迭代 [20, 57–64]。最初被认为是相关但不同的 hR45-$B_{13}C_2$ [65] 和 hR45-B_4C [66] 化合物，具有 $R3m$ 对称性；最终发现它们实际上是单一的 $B_{4+\delta}C$ 中间相，在 $B_{1-x}C_x$ 中存在较大的均匀区，其成分为 $(0.088 < x \leq 0.2)$。成分变化源于连接 B_{12} 二十面体的热力学有利性，而连接方式取决于所用的不同结构块 [67–70]。在本研究中，我们采用了 B_4C [68, 69, 71], 、$B_{6.67}C$ [25]，和 $B_{10.5}C$ [25] 模型，它们在低温下均处于稳定范围内。第一个模型由 CBC-$B_{11}C^{p}$ 构建而成，其中一个 C 原子占据 B_{12} 中的极性位点，一个 B 原子占据图 1 所示三原子链的中点位点。最后两个富 B 代表性结构通过扩展 hR45-$B_{13}C_2$ 原胞，并在 $3\times3\times3$ 超胞中排列 B$\langle^{\mathrm{B}}_{\mathrm{B}}\rangle$B (OPO1) 或 CBC...B (OPO2) 结构块得到，具体如参考文献 [25] 所述（更多详情见补充信息）。需要指出的是，$B_{4+\delta}C$ 相所定义的系线对已知形成能大幅为正的 BC_3 多晶型的稳定性影响甚微[25, 72]。

Kouvetakis等人在 1986 [21]证明了合成1:3组成硼碳化物的可行性。通过2BCl_3 与C_6H_6 在 800 ℃下发生化学气相沉积反应，制得了亚稳态类石墨g-BC_3 相，产物为2BC_3 和6HCl。后续实验通过电子能量损失谱分析 [73]进一步确定了该化合物的结构，并证明可通过芳香族硼化合物1,3-双（二溴硼基）苯 [74]的热解大量制备该材料。结果表明，g-BC_3 的乱层堆垛无序层 [74]内硼原子呈均匀有序排列。

Sun等人 [75] 发现 g-BC_3 (图5(a)）在局域密度近似计算中动力学不稳定，并构建了几种更稳定的衍生结构，稳定性最高可提高 22 meV/原子。我们还观察到沿 Γ-A 的整个声子分支具有虚频，并研究了 g-BC_3 衍生结构的稳定性和对称性（见图 S3）。层间位移形成了斜方晶系 e-BC_3 多晶型，其 oS32（Fmmm）晶胞能量降低了 15 meV/原子，并消除了动力学不稳定性 Γ ，但在我们的 optB86b-vdW 模拟中，Y点仍存在虚频模（图 S3）。通过随机扰动 g-BC_3 并进行完整晶胞优化，我们得到了低对称性的 aP16（P1）变体 r-BC_3, 3，其能量比 e-BC_3 低 meV/原子，但仍然动力学不稳定。显然，能量景观中存在许多近简并的极小值，它们对应于具有大晶胞的不同层状序列，这与实验观察到的堆垛无序相一致。

层状g-BC_3 的发现为制备MgB_2型空穴掺杂超导体 [76] 或用于高容量锂离子储能的电池负极 [74, 77–79]提供了可能。鉴于纯碳中已知的压力诱导sp^2向sp^3 转变路径，有人还提出g-BC_3 可作为前驱体，用于制备超硬 t-BC_3 金刚石类似物；研究表明，该类似物在4 GPa以上具有焓优势 [46]。Zinin等人通过将起始层状材料在50 GPa下加热至2033 K，确实制得了一种致密BC_3 多晶型 [22] ，但其精确结构难以确定。后续研究通过粒子群优化 [72, 80], 发现了几种金刚石结构的低焓原子排布，例如图5(d-f)所示的(a-c)-BC_3 。研究表明，在 $\sim$ 40 GPa下，最低焓立方c-BC_3 相的模拟X射线衍射（XRD）和拉曼峰与实验数据 [80]高度吻合。值得注意的是，在压缩条件下，这些多晶型均未达到真正的热力学稳定状态；例如，在40 GPa时，它们相对于 γ-B和金刚石-C的形成焓均高于 $+160$meV/原子。在环境压力下，在以往和本研究考察的所有构型中，a-BC_3 的能量最低（见表S1）。

2018年，Milashius等人报告合成了一种新型混合层状BC_3 相（h-BC_3），其由交替排列的碳和硼碳化物蜂窝层组成 [10]。样品通过将纯元素加热至1200 ℃，随后快速冷却并在400
℃。作者使用粉末X射线衍射和Rietveld精修法,_ 将该材料描述为一种有序的$P6$m2 hP4结构，如图5（b）所示。下面的分析将指出该模型存在的一些不一致之处。

首先，h-BC_3 具有较大的正形成能，超过 400 meV/atom。为提供参照，我们模拟了有序1:1硼碳化物层的不同堆垛方式，并在图 6中绘制了一条系线，连接能量最有利但动力学不稳定的 AA构型与石墨。亚稳态 g-BC_3 的形成能接近插值所得的数值，反映出该结构能够以接近最佳的键长容纳 B-C 键和 C-C键：BC 和石墨中的键长分别为 1.57 ˚A 和 1.42 ˚A（图 5(b)）。相比之下，h-BC_3

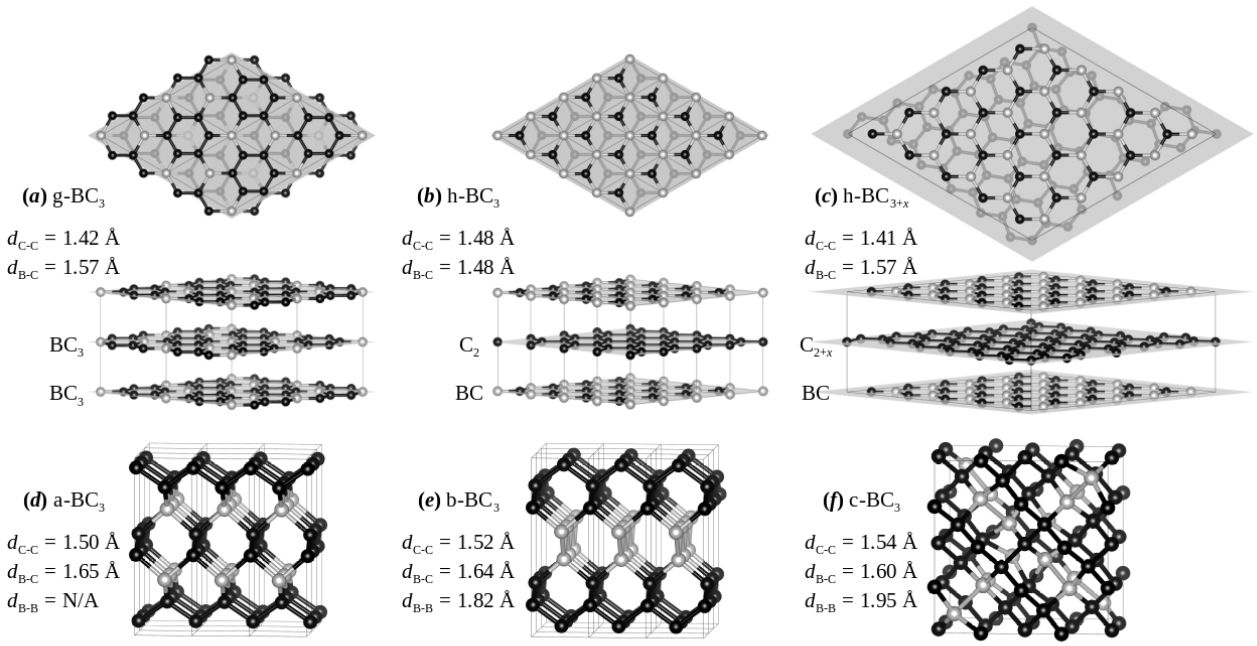


图5. 在 BC_3 组分或其附近，具有 sp^2 (a-c) 或 sp^3 (d-f) 成键的代表性结构。(a、b、f) 先前提出的、用于解释实验观测到的相的模型。(c) 一种杂化 h-BC_{3+x} 晶胞，通过扭转 BC 层和 C_2 层，实现了自然的 B-C 和 C-C 键长。

使这些共价键的键长都处于 1.48 °A 这一中间值。图 S4 中的结果表明，约 200 meV/atom 的过剩能量中，有相当一部分对应于受压缩的 B-C 键和被拉伸的 C-C 键中储存的弹性能。为说明无需破坏 h-BC_3，主体内部的共价键即可释放大部分能量，我们通过组合旋转石墨与异质石墨超胞，构建了具有自然键长的相关混合结构。图 5(c) 所示的 hP112结构采用了（$6\vec{a}+b$; $-\vec{a}+5b$）和（$5\vec{a}$; $5b$）的横向扩展，使 C 和 BC 的六方双原子晶胞之间的未弛豫子晶格失配度小于 0.15%，因此所得的非化学计量比 h-$BC_{3+0.48}$ 相的稳定性显著提高（图 6）。此外，hBC_3 被发现具有动力学不稳定性，并存在多个虚频模式，例如在 $34i\ \mathrm{cm}^{-1}$ 处的 Γ和 $396i\ \mathrm{cm}^{-1}$处 M点的模式。这些发现表明，由纯 B 和 C 形成 h-BC_3 在热力学上和动力学上都不占优势。

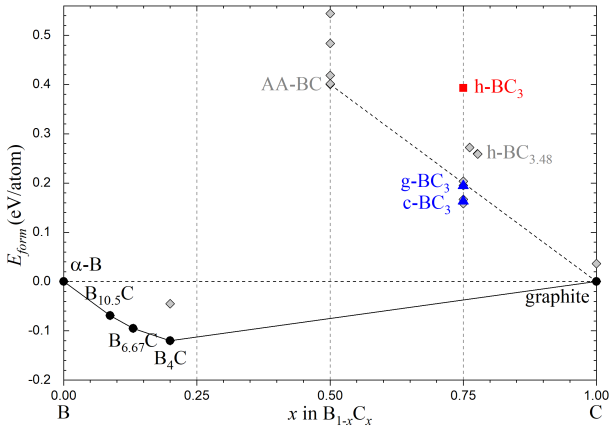


图6. 所研究硼碳相的计算形成能。已知的 $B_{4+\delta}C$ 以三种相关的富硼稳定结构表示（黑色圆圈）。报道的 BC_3 多晶型分为亚稳态（蓝色三角形）和不稳定相（红色方块）。还列出了假想的不稳定相，例如层状 AA-BC 和 h-$BC_{3.48}$，以供参考（灰色菱形）。

其次，从 h-BC_3 粉末X射线衍射数据中提取的 2.4586 °A 面内晶格常数似乎小得不合理，因为石墨的对应数值为 2.466 °A [10]。无论少数组分分布在每一层（g-BC_3）还是隔层分布（h-BC_3），用较大的硼原子取代四分之一的碳原子都应导致晶格明显膨胀。我们比较晶格常数

相对于图中纯石墨的变化。7 为降低已知键长评估中 1–2% 的系统性密度泛函理论误差。根据 optB86b-vdW 和局域密度近似的计算结果，两种硼碳化物结构的面内尺寸均扩大约 4%，达到 2.586

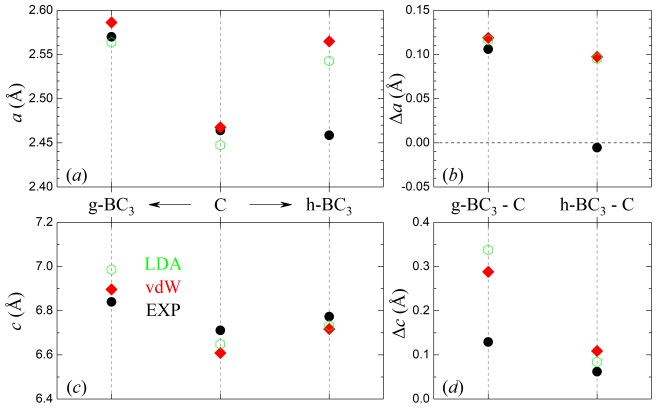


图 7. 石墨与 BC 多晶型晶格常数的比较[3]这些多晶型根据 X射线衍射数据提取，并在本研究中采用不同的密度泛函理论泛函进行评估。实验值取自文献 [74, 81] （g-BC）[3] 以及文献 [10] （h-BC）[3] 和石墨。(b、d) 图显示了 g-BC_3 和 h-BC_3 相对于石墨晶格常数的变化。

°A，在 g-BC_3 中，采用前一种泛函时如此。遗憾的是，由于堆垛无序，块体 g-BC_3 样品中未观察到（$hk0$）峰 [74]，而面内尺寸的唯一信息来自对 NbB_3(0001) 衬底上的 BC_3 单层进行的扫描隧道显微镜测量 [81, 82]。研究发现，与下方衬底不共格的无应变二维单层（参考文献 [82]中称为 s-BC_3 ）具有 $a_{C\text{-}C} = 1.42$°A、$a_{B\text{-}C} = 1.55$ °A 和 $a = 2.57$ °A，与我们的优化值一致。由微弱色散相互作用决定的层间距较难用（半）局域密度泛函理论近似重现 [83–85] ；采用范德华泛函时，计算值与实验值的偏差在 1–2% 以内。参考文献 [10] 中指出，h-BC_3 的 c轴延长至 6.77 °A；实际上，这一延长幅度小于 g-BC_3 中测得和计算得到的值（图 7(d)）。事实上，据报道，经热处理或球磨获得的石墨乱层结构具有更大的 c轴值，可达 6.88°A[86, 87]。图 S5 对比了层状碳材料和硼碳化物材料中观测到的关键粉末X射线衍射峰的位置和形状。h-BC_3 的衍射图谱 [10]尤为突出：其峰相对尖锐，包含依赖于面内晶格常数的衍射峰，且没有来自有序石墨的明显信号。

我们得出结论：尽管 Milashius等人 提出的层状 h-BC_3 模型能够较好地拟合其粉末X射线衍射数据，并且与微探针分析 [10], 确定的 1:3 组成相符，但从热力学和化学键合的角度来看，该模型并不成立。要阐明这种以该组成制备的新型、引人关注的材料，还需要更多实验信息。

C. 锂BC_3

具有更轻、更大且缺电子网络的硼碳化物被视为锂离子电池应用中石墨的有前景替代材料。硼取代的 B_zC_{1-z} 石墨 ($z \approx 0.16$) 的嵌入，以及化学计量比LiBC的脱嵌，确实分别实现了 437 mAh/g 和 450 mAh/g 的更高可逆比容量 [47, 88]。第一性原理计算表明，g-BC_3 每个化学式单位最多可容纳 $Li_{1.5}$ ，对应的理论储锂容量为 857 mAh/g [78, 79]。King等人对 g-BC_3 嵌入的实验研究发现，首次充电时不可逆吸锂量为 700 mAh/g，循环可逆性为 374 mAh/g；推测其组成在 $Li_{0.65}BC_3$ 与 $Li_{1.5}BC_3$ 之间变化 [74]。

$LiBC_3$ 化合物由 Milashius 等人直接以元素为原料合成。粉末和单晶X射线衍射测量结果表明，该化合物具有六方晶胞，其$P6m2$ 对称性，且原子有序地分布在交替排列的 C-C 层和 B-C 层中 [11]。我们将报道中具有部分占据 Li位点的锂硼碳化物近似为 [11, 74]小型有序 g-$LiBC_3$ (oP10) 和 h-$LiBC_3$ (oP10) 结构，如图 8 所示（作为对比，对于 h-LiBC，六方 hP15 多形比斜方晶系多形稳定性低 24 meV/atom[3]）。

图中所示的相对稳定性结果8 表明，LiBC 的 g 形和 h 形[3] 分别比对应的 Li↔g-BC_3 和 Li↔g-BC_3 系线低出相近的幅度，分别为 0.38 eV/原子和 0.35 eV/原子。虽然锂嵌入使 g-$LiBC_3$ 接近真正的热力学稳定状态（相差 31 meV/原子），但并未帮助 h-$LiBC_3$ 克服从 h-BC_3 母体结构继承而来的能量惩罚。h-$LiBC_3$ 的 oP10 模型在动力学上也不稳定。因此，我们关于 BC_3 混合形貌在热力学和动力学上的可行性的结论，同样适用于锂化衍生物。实验测得的（2.5408 °A）与密度泛函理论计算得到的（2.5981 °A）h-LiBC 面内晶格常数之间的差异[3] 小于 h-BC_3 （4.1%，见图7），为 2.2%，但仍处于密度泛函理论常见系统误差的较高范围。

D. 锂$_2B_2$碳

Pavlyuk 等人观察到，在将名义组成的元素混合物加热至 1473 K 并快速冷却至室温后，形成了一种新的 Li_2B_2C 化合物 [9]。所收集的粉末X射线衍射结果与任何已知的 Li-B-C 相的衍射图谱都不匹配。基于单晶数据，作者提出了一种具有空间群$P4\underline{m}2$ 、如图 9（a）所示的四方结构。然而，我们对 tP10-Li_2B_2C 的热力学稳定性和化学键合进行分析后，发现所报道的结构解析存在若干问题。

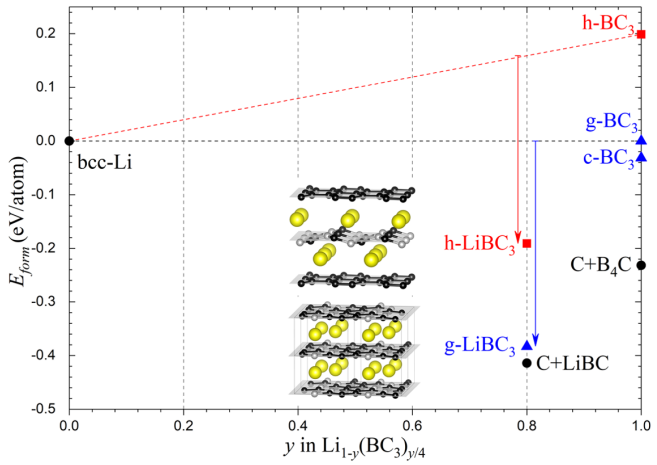


图 8. 插层 $LiBC_3$ 相相对于体心立方 Li 和 g-BC_3的相对能量。 $y = 0.8$ 和 $y = 1.0$ 处的实心点分别表示 $\frac{2}{3}\frac{5}{5}$ / C / LiBC 和 $\frac{11}{11}\frac{16}{16}$ / C / B C $+5\ 16\ _4$ 混合物的凸包能量。

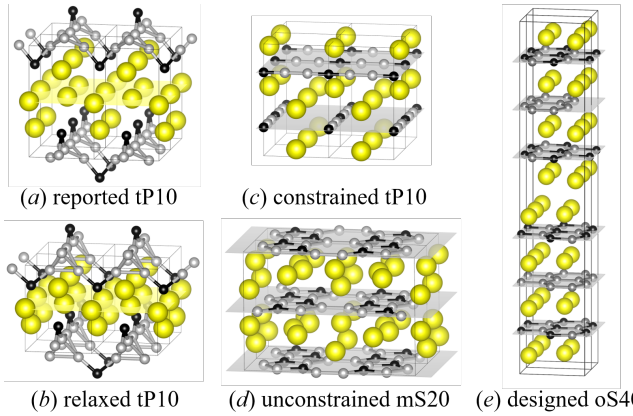


图 9. 部分 Li_2B_2C 相的晶体结构，并标注 Pearson 符号。锂、硼和碳原子分别以黄色、灰色和黑色球体表示。构建多晶型所用的方法详见正文和图 10。

首先，对原始结构进行局部弛豫后，基底晶格常数的变化小于 0.4%，但 c轴却发生了显著的 25% 坍缩，从 7.1055 ˚A 变为 5.342 ˚A。尽管在范德华固体中曾观察到实验结果与（半）局域密度泛函理论近似之间较大的层间距失配 [83–85]，但在 LDA（22%）和 PBE（25%）处理中获得的相近结果表明，系统性的密度泛函理论误差不太可能是造成该差异的来源。此外，2.6 eV/ ˚A 的初始原子力以及随后产生的 0.33 eV/atom 稳定化幅度过大，无法归因于共价键或金属键键长中通常仅为 1–2% 的密度泛函理论系统误差。

Pavlyuk 等人对提出的 tP10-Li_2B_2C 与若干已知化合物中构筑单元的连接方式进行了有趣的比较 [9]。然而，将原子排列以二维方式呈现，并将这些单元称为 B_4 和 B_2C_2 方形，并未反映 YB_2C_2, CrB_4 [2], CeB_2C_2, LiB_3, 和 ThB_4等含有八面体和类金刚石局部环境的化合物中共价骨架的真实三维连接方式。事实上，观察图9(a)中的原始 tP10 结构可见，起伏网络中的碳原子和硼原子实际上配位不足，在 19 ˚A 范围内分别只有两个和三个相邻原子。局部优化使硼原子在有效相互作用范围内多了一个相邻原子，但无法改善碳原子带有悬键的异常局部环境（图9(b)）。优化后，该结构仍比凸包高出 0.437 eV/原子（图3）且动力学不稳定，在整个布里渊区内虚频最高达 $198i$ cm^{-1}。

接下来，我们尝试利用进化算法寻找更多稳定的 Li_2B_2C 多晶型。我们首先将搜索范围限制在已报道的晶胞尺寸和 $P4m2$ 空间群内。已知，纳入从实验中提取的先验信息，能够使基态的识别速度提高 2–3 个数量级 [91]。这些受限的进化搜索确实找到了另一种能量更低的 tP10 结构（充分弛豫晶胞后，每个原子低 66 meV），其对称性更高（$P4_2/mmc$），形貌也明显不同，具有交错排列的 B_2C 线性链（图 9（c））。考虑到通过 X射线衍射测量确定轻元素精确原子位置的困难，以及原始 tP10 结构弛豫后体积显著减小，我们还尝试将三个 Li_2B_2C 化学式单位（15 个原子）拟合进已报道的晶胞，但得到的最佳候选结构仍不理想。进一步针对每个晶胞含 10–15 个原子、组分接近 2:2:1 的情况进行搜索，也未能找到具有$P4m2$ 该对称性的可行 Li-B-C 相。

–

我们采用以随机构型为初始状态的无约束进化搜索。全局优化发现了更多稳定的多晶型。含两个化学式单位的搜索得到最佳的 mS20 结构，其层状形貌颇为特别。如图 9(d) 所示，满足欧拉定理的三重连接 [92] 并非通过三个六边形实现，而是由两个五边形和一个八边形共同维持。B_2C 框架使 sp^2 成键得以实现，与其他候选结构相比，mS20 的稳定性高出 200 meV/atom 以上（图 10）。更大体系的搜索未能得到更优构型；我们进行了大量含四个化学式单位的搜索，却未能重现含两个化学式单位的最佳候选结构的能量，这一事实凸显了

[2] 参考文献 [9] 展示了此前被误认作 CrB_4 的 oI10 晶体结构。研究预测 [89] 并证实 [90]该化合物具有对称性更低的 oP10 基态结构，其三维硼骨架发生了显著畸变。

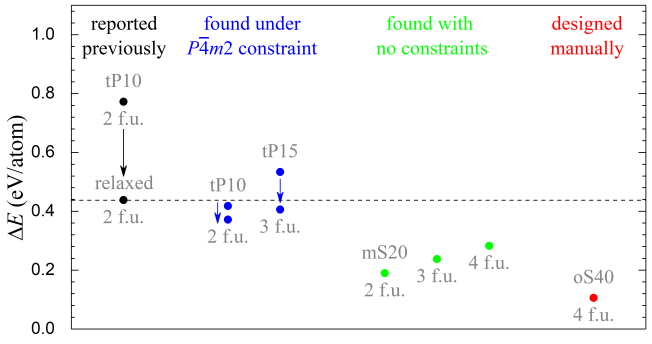


图 10. Li_2B_2C 竞争结构到凸包的距离，这些结构此前已有报道 [9]，也在本研究中得到识别。晶胞大小以化学式单位（f.u.）数目表示。箭头表示晶格参数完全弛豫前后的能量。

寻找含 20 个原子的复杂稳定构型之困难。

最后，我们依据对 M-B 和 M-B-C材料中有利结构单元的一般认识，手动构建了更优的多晶型。标题化合物可视为 $(LiB)_2$ 与碳材料的组合；已知这些材料以蜂窝状共价网络堆垛方式形成稳定相 [15]。如 BC_3, 的情况所示，硼基层与碳基层的尺寸差异过大，无法作为独立单元组合。若在 LiB 结构中混合硼和碳，则无法保持目标组成。因此，我们考察了先前研究中$_2$ 提出的混合 LiB-MgB [3] 结构，并对 B/C 位点的不同装饰构型进行了采样。图 9(e) 所示的 oS40 结构最终被证明是稳定性显著更高的构型。由于 c/a 比值较大，标准进化操作无法生成该结构。尽管 oS40 是我们对该组成所作的最佳猜测，但它仍比凸包高出 105 meV/原子（图10），预计不会形成。

IV. 结论

所呈现的从头算分析进一步阐明了热力学与动力学因素之间的相互作用这些因素共同决定了Li-B-C化合物的形成。虽然已观察到的脱锂Li_xBC（$x > 0.38$）相和BC_3 （g和c）多晶型已知在环境条件下仅为亚稳态，但我们的结果表明，它们在合成条件下同样处于亚稳态。对于Li_xBC，脱锂过程由高温下Li_2^{gas} 的高熵驱动，而强成键的BC层阻止了材料分解为其他产物，例如Li_2^{gas}+C+B_4C。我们构建的从头算（T, P）相图与先前的观察结果吻合良好 [5, 7]。对于BC_3, , sp^2 和sp^3 化合物的合成依赖于前驱体与目标材料之间自然的重新成键路径。另一方面，据报道，由元素 [9–11] 制得的h-BC_3, 、h-$LiBC_3$, 和Li_2B_2C相具有非自然的结构特征和较高的正生成能。我们希望这些发现能推动对这一有趣材料类别开展进一步的合成与表征工作。

利益冲突

作者声明不存在利益冲突。

致谢

作者感谢美国国家科学基金会（NSF）提供资助（奖项编号：DMR-2132586 和 DMR-2132589）。本研究通过分配编号 TG-DMR180071 使用了圣迭戈超级计算中心的Expanse系统，并通过领导力资源分配（LRAC）项目资助（编号：2103991，分配编号：DMR22004）使用了德克萨斯高级计算中心的Frontera超级计算机。Expanse由极端科学与工程发现环境（XSEDE）计划提供支持 [93] ，该计划由美国国家科学基金会奖项编号 ACI-1548562 资助；Frontera由美国国家科学基金会奖项编号 OAC-1818253 [94]资助。

[1] F. Thevenot，欧洲陶瓷学会期刊 **6**，205（1990年）。[2] J. Asenbauer、T. Eisenmann、M. Kuenzel、A. Kazzazi、Z. Chen 和 D. Bresser，可持续能源与燃料 **4**，5387（2020年）。[3] G. P. Kafle、C. R. Tomassetti、I. I. Mazin、A. N. Kolmogorov 和 E. R. Margine，《物理评论：材料》**6**，084801（2022年）。[4] H. Rosner、A. Kitaigorodsky 和 W. E. Pickett，《物理评论快报》**88**，127001（2002年）。[5] L. Zhao、P. Klavins 和 K. Liu，《应用物理学杂志》**93**，8653（2003年）。[6] A. M. Fogg、J. B. Claridge、G. R. Darling 和 M. J. Rosseinsky，《化学通讯》**3**，1348（2003年）。[7] A. M. Fogg、J. Meldrum、G. R. Darling、J. B. Claridge 和 M. J. Rosseinsky，《美国化学会志》**128**，10043（2006年）。[8] B. Kalkan 和 E. Ozdas，ACS Applied Materials & Interfaces **11**，4111（2019年）。[9] V. Pavlyuk、V. Milashys、G. Dmytriv 和 H. Ehrenberg，《晶体学报》C辑**71**，39（2015年）。

[10] V. Milashius、V. Pavlyuk、G. Dmytriv 和 H. Ehrenberg，《无机化学前沿》5，853（2018年）。[11] V. Milashius、V. Pavlyuk、K. Kluziak、G. Dmytriv 和 H. Ehrenberg，《晶体学报》C辑 73，984（2017年）。[12] A. Van Der Geest 和 A. Kolmogorov，Calphad 46，184（2014）。[13] M. W¨orle 和 R. Nesper，Angewandte Chemie International Edition 39，2349（2000）。[14] A. N. Kolmogorov 和 S. Curtarolo，《物理评论B》74，224507（2006年）。[15] A. N. Kolmogorov 和 S. Curtarolo，《物理评论B》73，180501（2006年）。[16] A. Kolmogorov、S. Hajinazar、C. Angyal、V. Kuznetsov 和 A. Jephcoat，《物理评论B》92，144110（2015年）。[17] M. S. Dresselhaus 和 G. Dresselhaus，《物理学进展》51，1（2002年）。[18] J. Sangster，《相平衡与扩散杂志》28，561（2007年）。[19] Y. Lin、T. A. Strobel 和 R. E. Cohen，《物理评论B》92，214106（2015年）。[20] P. F. Rogl、J. V˘re˘st´al、T. Tanaka 和 S. Takenouchi，Calphad 44，3（2014年）。[21] J. Kouvetakis、R. B. Kaner、M. L. Sattler 和 N. Bartlett，《化学会志：化学通讯》，1758（1986年）。[22] P. V. Zinin、L. C. Ming、I. Kudryashov、N. Konishi 和 S. K. Sharma，《拉曼光谱学杂志》38，1362（2007年）。[23] N. Vojteer 和 H. Hillebrecht，Angewandte Chemie International Edition 45，165（2006年）。[24] M. W¨orle、R. Nesper、G. Mair、M. Schwarz 和 H. G. Von Schnering，Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 621，1153（1995年）。[25] A. Jay、O. Hardouin Duparc、J. Sjakste 和 N. Vast，《应用物理学杂志》125，185902（2019年）。[26] G. Kresse 和 J. Hafner，《物理评论B》47，558（1993年）。[27] G. Kresse 和 J. Hafner，《物理评论B》49，14251（1994年）。[28] G. Kresse 和 J. Furthm¨uller，计算材料科学 6，15（1996年）。[29] G. Kresse 和 J. Furthm¨uller，《物理评论B》（）。[30] H. J. Monkhorst 和 J. D. Pack，《物理评论B》13，5188 1976（）。[31] J. Klime˘s、D. R. Bowler 和 A. Michaelides，《物理评论B》83，195131（2011年）。[32] J. P. Perdew、K. Burke 和 M. Ernzerhof，《物理评论快报》77，3865（1996年）。[33] D. C. Langreth 和 M. J. Mehl，《物理评论B》28，1809 1983（）。[34] D. M. Ceperley 和 B. J. Alder，《物理评论快报》45，566（1980年）。[35] J. P. Perdew 和 A. Zunger，《物理评论B》23，5048（1981年）。[36] S. Hajinazar、A. Thorn、E. D. Sandoval、S. Kharabadze 和 A. N. Kolmogorov，Computer Physics Communications 259，107679（2021年）。[37] A. Togo 和 I. Tanaka，《材料学文献》108，1（2015年）。[38] P. Ravindran、P. Vajeeston、R. Vidya、A. Kjekshus 和 H. Fjellv˚ag，《物理评论B》64，224509（2001年）。[39] A. Bharathi、S. J. Balaselvi、M. Premila、T. Sairam、G. Reddy、Sundar、和 V. Hariharan，固态通信 124，423（2002年）。[40] D. Souptel、Z. Hossain、G. Behr、W. L¨oser 和 C. Geibel，《固态通信》125，17（2003年）。[41] Y. Nakamori 和 S. ichi Orimo，《合金与化合物杂志》370，L7（2003年）。[42] Q. Xu、C. Ban、A. C. Dillon、S.-H. Wei 和 Y. Zhao，《物理化学杂志C》2，1129（2011）。[43] J. An，《物理学B：凝聚态物质》328，1（2003年）。[44] K.-W. Lee 和 W. E. Pickett，《物理评论B》68，085308 2003（）。[45] S. Leb`egue、B. Arnaud、P. Rabiller、M. Alouani 和 W. E. Pickett，《欧洲物理快报》（EPL）68，846（2004）。[46] Z. li Liu、X.-R. Chen 和 Y.-L. Wang，《物理学B：凝聚态物质》381，139（2006年）。[47] D. Li、P. Dai、Y. Chen、R. Peng、Y. S un 和 H. Zhou，《物理化学杂志C》122，18231（2018）。[48] P. C. Ellgen，《热力学与化学平衡》（2014）。[49] K. F. Dziubek，《晶体》12，1186（2022年）。[50] A. I. Boldyrev、J. Simons 和 P. v. R. Schleyer，《化学物理学杂志》99，8793（1993）。[51] E. Joseph 和 M. Haque，《亚洲物理与化学科学杂志》1，1（2016）。[52] S. Kharabadze、A. Thorn、E. A. Koulakova 和 A. N. Kolmogorov，《npj计算材料》8，136（2022年）。[53] P. B. Allen，《现代物理快报B》34，2050025（2020年）。[54] B. Monserrat、N. D. Drummond 和 R. J. Needs，《物理评论B》87，144302（2013）。[55] T. Tadano 和 S. Tsuneyuki，《日本陶瓷学会杂志》127，404（2019）。[56] M. M. Hessel 和 C. Vidal，《化学物理学杂志》70，4439（1979）。[57] R. P. Elliott，1965，877，P. MCGRAW-HILL BOOK BO.，330 W. 42 ND ST NEW YORK，N. Y. 10036（1965）。[58] C. Lowell，《美国陶瓷学会杂志》50，142 1967（）。[59] K. Ploog，《稀有金属杂志》35，115（1974）。[60] K. Ploog，《稀有金属杂志》35，131（1974）。[61] K. Ploog，《电化学学会杂志》121，846 1974（）。[62] T. L. Aselage 和 D. Emin，载于 *AIP Conference Proceedings* 231 1991，第（美国物理联合会，）卷，第177–185页。[63] T. L. Aselage 和 R. G. Tissot，《美国陶瓷学会杂志》75，2207（1992）。[64] D. N. Kevill、T. J. Rissmann、D. Brewe 和 C. Wood，《晶体生长杂志》74，210（1986年）。[65] G. Will、A. Kirfel、A. Gupta 和 E. Amberger，《稀有金属杂志》67，19（1979）。[66] H. K. Clark 和 J. L. Hoard，《美国化学会志》65，2115（1943）。[67] B. Morosin、A. W. Mullendore、D. Emin 和 G. A. Slack，《AIP会议论文集》140，70（1986年）。[68] R. Lazzari、N. Vast、J. Besson、S. Baroni 和 A. Dal Corso，《物理评论快报》83，3230（1999）。[69] F. Mauri、N. Vast 和 C. J. Pickard，《物理评论快报》87，085506（2001）。[70] M. Calandra、N. Vast 和 F. Mauri，《物理评论 B 》69，224505 （ 2004 ）。[71] D. Bylander、L. Kleinman 和 S. Lee，《物理评论B》42 54，11169 1996，1394（1990年）。

[72] H. Liu、Q. Li、L. Zhu 和 Y. Ma，Physics Letters A 375，771（2011年）。[73] K. M. Krishnan，Applied Physics Letters 58，1857（1991年）。[74] T. C. King、P. D. Matthews、H. Glass、J. A. Cormack、J. P. Holgado、M. Leskes、J. M. Griffin、O. A. Scherman、P. D. Barker、C. P. Grey、S. E. Dutton、R. M. Lambert、G. Tustin、A. Alavi 和 D. S. Wright，Angewandte Chemie 127，6017（2015年）。[75] H. Sun、F. J. Ribeiro、J.-L. Li、D. Roundy、M. L. Cohen 和 S. G. Louie，《物理评论B》69，024110（2004年）。[76] F. J. Ribeiro 和 M. L. Cohen，《物理评论B》69，212507（2004年）。[77] A. A. Kuzubov、A. S. Fedorov、N. S. Eliseeva、F. N. Tomilin、P. V. Avramov 和 D. G. Fedorov，《物理评论B》85，195415（2012年）。[78] Y. Liu、V. I. Artyukhov、M. Liu、A. R. Harutyunyan 和 B. I. Yakobson，The Journal of Physical Chemistry Letters 4，1737（2013年）。[79] R. P. Joshi、B. Ozdemir、V. Barone 和 J. E. Per- alta，The Journal of Physical Chemistry Letters 6，2728（2015年）。[80] M. Zhang、H. Liu、Q. Li、B. Gao、Y. Wang、H. Li、C. Chen 和 Y. Ma，《物理评论快报》114，015502（2015年）。[81] A. Ueno、T. Fujita、M. Matsue、H. Yanagisawa、C. Os- hima、F. Patthey、H.-C. Ploigt、W.-D. Schneider 和 S. Otani，Surface Science 600，3518（2006年）。[82] H. Yanagisawa、Y. Ishida、T. Tanaka、A. Ueno、S. Otani 和 C. Oshima，Surface Science 600，4072（2006年）。[83] A. N. Kolmogorov 和 V. H. Crespi，《物理评论B》71，235415（2005年）。

[84] G. Graziano、J. Klime˘s、F. Fernandez-Alonso 和 A. Michaelides，《物理学杂志：凝聚态》24，424216（2012年）。[85] O. Lenchuk、P. Adelhelm 和 D. Mollenhauer，《计算化学杂志》40，2400（2019年）。[86] V. Bayot、L. Piraux、J.-P. Michenaud、J.-P. Issi、M. Lelaurain 和 A. Moore，《物理评论B》41，11770（1990年）。[87] Z. Li、C. Lu、Z. Xia、Y. Zhou 和 Z. Luo，《碳》45，1686（2007年）。[88] B. M. Way 和 J. R. Dahn，《电化学学会杂志》141，907（1994年）。[89] A. F. Bialon、T. Hammerschmidt、R. Drautz、S. Shah、E. R. Margine 和 A. N. Kolmogorov，Applied Physics Letters 98，081901（2011年）。[90] H. Niu、J. Wang、X.-Q. Chen、D. Li、Y. Li、P. Lazar、R. Podloucky 和 A. N. Kolmogorov，《物理评论B》85，144116（2012年）。[91] A. Kolmogorov、S. Shah、E. Margine、A. Kleppe 和 A. Jephcoat，《物理评论快报》109，075501（2012年）。[92] E. R. Margine、A. N. Kolmogorov、D. Stojkovic、J. O. Sofo 和 V. H. Crespi，《物理评论B》76，115436（2007年）。[93] J. Towns、T. Cockerill、M. Dahan、I. Foster、K. Gaither、A. Grimshaw、V. Hazlewood、S. Lathrop、D. Lifka、G. D. Peterson、R. Roskies、J. R. Scott 和 N. Wilkins-Diehr，《科学与工程计算》16，62（2014年）。[94] D. Stanzione、J. West、R. T. Evans、T. Minyard、O. Ghattas 和 D. K. Panda，《Frontera：美国国家科学基金会领导力计算的发展》，载于 *Practice and Experience in Advanced Research Computing* 2020 106 111 （美国计算机协会，纽约，纽约州，美国），页码 –。