arXiv:2603.06346v1 [physics.comp-ph] 6 Mar 2026

受挫超分子：晶态甲烷的高压相

Marcin Kirsz,[a)] Miguel Martinez-Canales,[b)] Ayobami Daramola,[c)] JohnS.Loveday,[d)] CiprianG.Pruteanu,[e)] 和 Graeme J. Ackland[f)]极端条件科学中心，物理与天文学学院，爱丁堡大学，爱丁堡 *EH9 3FD*，英国（日期：2026年3月9日）

摘要。甲烷是最简单的烃，却呈现出一系列异常复杂的晶相。值得注意的是，非塑性相具有很大的晶胞，其对称性接近但并不完全是立方对称性。此外，尽管非极性分子之间的相互作用非常弱，它们在相变过程中的重组却极为缓慢。在此，我们证明这些复杂结构可以理解为近球形甲烷分子超分子团簇的简单堆积：偏离立方对称性源于分子的非球形性质。我们基于密度泛函理论计算的分子动力学来模拟甲烷的有限温度晶体结构，发现复杂的A相以一个由13个分子构成的正二十面体为核心，另有8个分子共同构成含21个分子的晶胞。类似地，B相基于17个分子的Z16多面体的体心立方 *bcc* 堆积，每个晶胞中其余12个分子位于四面体间隙中。我们证明，有利的分子间距敏感地依赖于分子取向，从而导致受阻转动并抑制熵。这些结构由高效堆积与熵之间的权衡所决定。

关键词： 甲烷、分子动力学、高压、塑性晶体、取向无序

引言

甲烷是最简单的烃，因此广泛存在于地球和地外环境中 [1]。尽管甲烷是一个简单且基础的体系，但我们对其固相的了解仍存在相当大的空白；这些固相存在于低温和高压条件下。

在低压极限下，焓（$H = U + PV$）实际上与内能同义，甲烷中的内聚力源自色散力。汽化焓为 10 kJ/mol（约为每个分子 100 meV），这些相互作用相对较弱。相比之下，在 5 GPa 下，每个分子占据约 30 埃^3, ，因此 PV 项接近 1 eV。由此，密度贡献比色散能高一个数量级。在这些压力下，能量贡献主要由短程空间位阻排斥主导，因此，最小化焓可以看作是寻找四面体分子的高效堆积。在室温下，熵效应对相稳定性的影响也十分显著，因为六个分子自由度可产生高达 $3k_{\mathrm{B}}T \approx 75$ meV 的贡献。

目前的相图呈“洋葱环”形态 [2, 3]。从高压熔体冷却，或在室温下压缩后，已确定存在四种固相。它们的相界斜率均为正（$dP/dT > 0$），这表明高温相在较低压力下也更稳定。

甲烷在冷却或加压时首先结晶形成的相称为I相，并已被确定 [4] 为立方、密堆积空间群 $Fm3m$, Strukturbericht A1。四面体 T_d 点

a)通讯作者：marcin.kirsz@ed.ac.ukb)电子邮箱：miguel.martinez@ed.ac.ukc)电子邮箱：adaramo2@ed.ac.ukd)电子邮箱：J.Loveday@ed.ac.uke)电子邮箱：cip.pruteanu@ed.ac.ukf)电子邮箱：gjackland@ed.ac.uk

分子的群对称性与立方密排结构不一致。对称性通过转动运动得以恢复，从而形成塑性晶体 [4, 5]。

随着压力升高，甲烷从I相转变为A相 [2], ，该相具有含21个分子的菱方晶胞 [6]。该相的结构已通过X射线单晶衍射和中子粉末衍射进行了广泛研究，从而在 $R3$ 空间群 [7]中给出了包括氢原子位置在内的A相完整结构解析。菱方晶胞非常接近立方（$\alpha = 89.4°$），并被报道为畸变密堆积结构。A相的一个显著特征是C–H键并不彼此指向，且所有氢原子位置均高度有序。尽管被描述为密堆积，A相无法与I相的立方晶胞相关联。

随着进一步压缩，A相缓慢转变为立方B相 [8, 9]。迄今为止，对B相的结构研究已确定了$I\bar{4}3m$空间群，并确定了碳子晶格的排列 [10]。然而，包括氢原子位置在内的完整结构解析仍未解决。B相的惯用晶胞含有58个分子，碳原子的排列方式类似于 α-Mn，分布在四个不同的晶体学位置上，与A12结构类型标记一致。

甲烷 A 相与 B 相之间的转变已通过拉曼光谱进行了广泛研究，研究对象包括氢化的 [2, 11] 甲烷和氘代甲烷 [12]。振动模式的分裂以及拉曼光谱随压力变化呈现的不同演变特征，使这两个相很容易区分。转变过程缓慢，意味着存在显著的滞后现象，也使确切的转变压力难以确定。

在更高压力下，甲烷会转变为另一种相，称为 HP [2, 13]。一项近期结合了 X射线测量和 从头算 计算的研究发现，HP相在 20 至 73 吉帕之间稳定，并确定它是 B相的菱方畸变（空间群 $R3$），其晶胞包含 87 个分子（原胞中有 29 个分子） [14]。

从头算结构搜索方法可以确定可能的最低焓基态结构。然而，此类方法无法检测具有旋转分子且因熵而稳定的结构，例如实验报告的 $Fm\bar{3}m$ I相。

从头算 Born-Oppenheimer分子动力学（BOMD）为识别对称性破缺并捕捉静态密度泛函理论（DFT）本质上无法体现的有限温度行为提供了有力途径，包括分子旋转、非谐振动和熵驱动稳定化。BOMD 已为理解分子旋转和重新取向在固态氢相图中的作用提供了重要见解，包括计算非谐拉曼 [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21], ，以及发现固态氮中的转动熔化 [22]。受这些成果启发，我们针对相关压力和温度范围，对晶态甲烷开展了大量 BOMD模拟。

分子动力学对于确定分子的有效形状也至关重要：例如，旋转会使 N_2 这样的线性分子表现得像圆盘或球体，并以相应方式堆积 [22]。此外，旋转分子还能堆积成“超分子”，最显著的例子是二十面体 $(H_2)_{13}$ [23, 24, 25]。这又是弱结合系统或硬球系统中密度驱动堆积的一种形式。 [26, 27, 28, 29]

解释实验的哲学方法是将结构指定为数据未排除的最高对称性。相比之下，BOMD 采样的结构没有对称性：对称性仅作为时间和空间平均性质而出现。最近，我们主张晶体结构的候选者应当是计算中发现的低焓且稳定的结构。如果某结构与数据不一致，则应将其排除，但不能仅因为一个“更简单”的结构符合数据就将其排除。在此，我们关注计算与数据之间的关系，而不考虑实验者的解释。

在本文中，我们定量研究转动熵在稳定 I、A 和 B 相中的作用；阐明 A→B 转变中动力学滞后的起源；并将静态密度泛函理论预测与实验衍射及光谱数据相协调。

方法

分子动力学

我们在 300开尔文下对甲烷 I 相、甲烷 A 相、甲烷 B 相和高压相进行了多次 BOMD模拟。我们采用平面波赝势方法，并在密度泛函理论（DFT）框架内求解多体电子问题

，具体实现见 CASTEP [30]。我们使用 PBE [31] 作为近似交换-相关势。这与其他关于压力下甲烷和烃的 DFT 研究一致 [14, 32,33]。我们使用 rSCAN [34] 和 BLYP [35, 36], 重新计算了选定的构型，主要结果不受泛函影响。进行 BOMD模拟时，我们使用 CASTEP 的“MS_PBE”超软赝势，能量截断为 390 eV。所有情况下，我们均采用 0.5 fs 的时间步长，比最短的振动周期（C–H 伸缩振动）小约 20 倍。

对于每个相，具体的超胞尺寸、压力条件和系综选择均在相应的结果小节中详细说明；我们会根据实验相关的稳定区调整设置。在所有模拟中，我们监测径向分布函数（RDF）和均方位移（MSD），以表征结构有序性和原子迁移性。我们还对甲烷进行了静态计算，结果与先前的研究一致 [14]。

X射线与中子衍射图谱

分子动力学模拟不会强制施加对称性，因此我们不经过任何中间模型结构，而是直接从模拟中确定 $P1$ 空间群[21]下的衍射图谱。我们利用 BOMD轨迹，将 50 个相互独立快照中的原子叠加，构建一个有效的“晶胞”。这样便能直接采样热展宽以及特定 C–H 方向的分数占据。随后，我们将这个含有 42000 个原子的晶胞输入 GSAS [37]，以生成相应的 X 射线和中子衍射图谱。只要系统是遍历的（即时间平均与空间平均等效），这类图谱就适合与实验结果直接比较；重要的是，它们不预设任何对称性。

转动自由能

转动自由度对自由能的贡献在概念上并不直观。在经典物理学中，自由转动分子因均匀采样立体角而具有较高的熵，因此自由能较低（$\theta,\ \phi$）。在量子物理学中，对所有立体角进行采样的是自由转子基态 Y_{00}。作为单一量子转子态，它没有熵；其自由能较低，是因为动能较低。受阻转子理论展示了这两种图景的等价性。 [18, 19]这两种转子自由能都与通常在假设运动为谐振的情况下通过微扰理论计算得到的声子自由能没有直接关系。然而，旋转分子的势能面通常存在一个较浅的极小值，因此晶格动力学计算往往碰巧相当准确。

为了量化我们的 BOMD模拟中每个分子的取向无序程度 i，我们沿四个 C–H键（j）计算单位向量 $\mathbf{u}_{i,\ j}(t)$。根据这些时间序列，我们在单位球面上构建联合取向概率密度函数（对分布函数） $P_i(\theta,\ \phi)$，并计算相应的香农熵，

$$S_i^{\mathrm{rot}} \;=\; -\sum_{\theta,\phi} P_i(\theta,\phi)\,\ln P_i(\theta,\phi)\,\Delta\Omega, \tag{1}$$

其中， $\Delta\Omega$ 是每个分箱的立体角。 S_i^{rot}随后除以 $\ln(4\pi)$ 进行归一化，使得 $0 \le S_i^{\mathrm{rot}} \le 1$。求和遍历等面积分箱数据。 S_i^{rot}可视为两个角自由度下最大可能熵$k_{\mathrm{B}}\ln(4\pi)$ 的一个比例。

我们利用每分子熵来确定彼此对称相关的原子组。它还使我们能够区分有序位点和（部分）无序位点。

为进一步协助识别 BOMD 轨迹中的旋转分子，我们根据 $P_i(\theta,\ \phi)$ 创建了（$\theta,\ \phi$）方向的球面热图，并以莫尔威德投影显示；投影方向经过调整，使一条键位于投影中心。

晶体结构与对称性分析

从 BOMD 计算中获取的任何快照都不具有对称性。在长时间模拟中，原子的平均位置可能会呈现出对称性。然而，原子彼此相同；对于甲烷而言，如果分子重新取向或旋转，这可能会造成问题。由于分子不会扩散，取碳原子的平均位置没有问题；但旋转中的甲烷里，氢原子的平均位置会落在碳原子中心，这并无助益。

我们首先通过对C原子位置进行时间平均来构建晶体对称性。随后，根据相应的 $P_i(\theta,\ \phi)$为每个分子i指定H原子。使用Spglib [38]获得该结构的对称性。结合此前定义的 S_i^{rot}，我们可以据此识别对称等价的分子，并确定与衍射图样相符的最高对称群。

结果

均方位移在皮秒时间尺度上趋于平坦，表明晶体呈非扩散性晶态行为，且没有C–H键断裂（图1）。碳原子的迁移率较低，而氢原子的均方位移较高，这与分子发生重新取向或旋转的情况一致。C–C径向分布函数可作为分子间距的表征；所有相均呈现清晰的第一峰，且该峰降至零，证实了具有明确配位数的类固体有序结构（图1）。

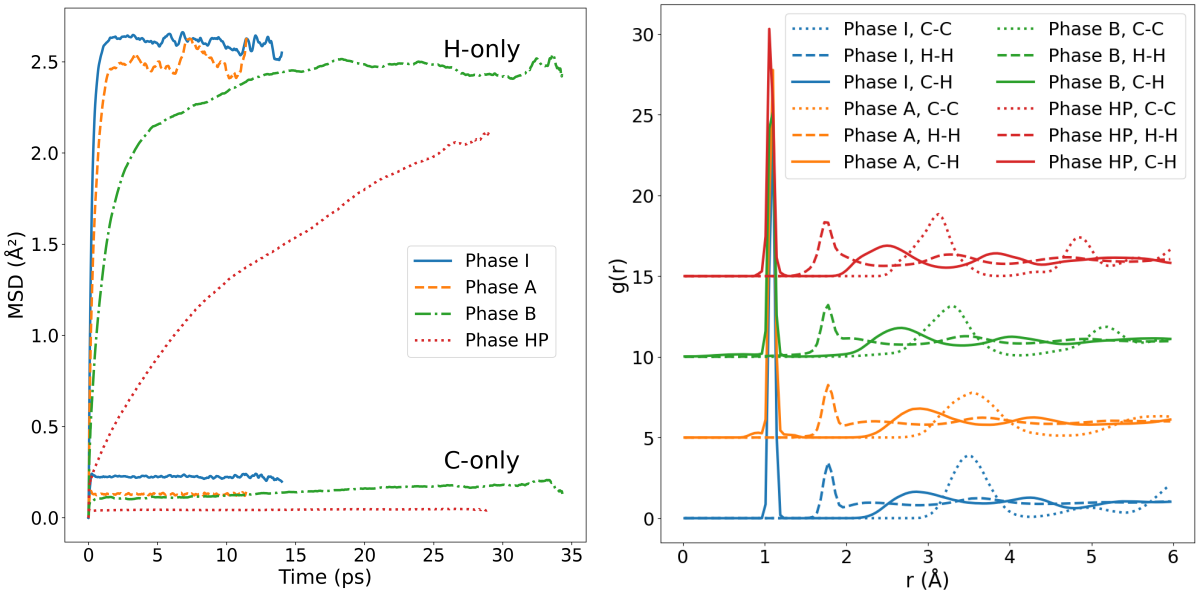

图1。（左）I、A、B和HP相中CH_4 的均方位移（MSD）。各相均显示仅针对C和H的均方位移。与几乎静止的C原子相比，H原子具有较高的迁移率，这是塑性固相的典型特征。（右）C–C、H–H和C–H原子对的部分径向分布函数。

I相

据广泛报道，I相具有立方密排结构 $Fm3m$。静态结构搜索无法找到这种结构，因为立方密堆积与甲烷分子的 T_d 点群对称性不相容。最接近的近似结构是具有 $c/a = 1.51$、对称性为 $I42m$ 的相，该相在低于 5 GPa 时具有竞争力。 [14]

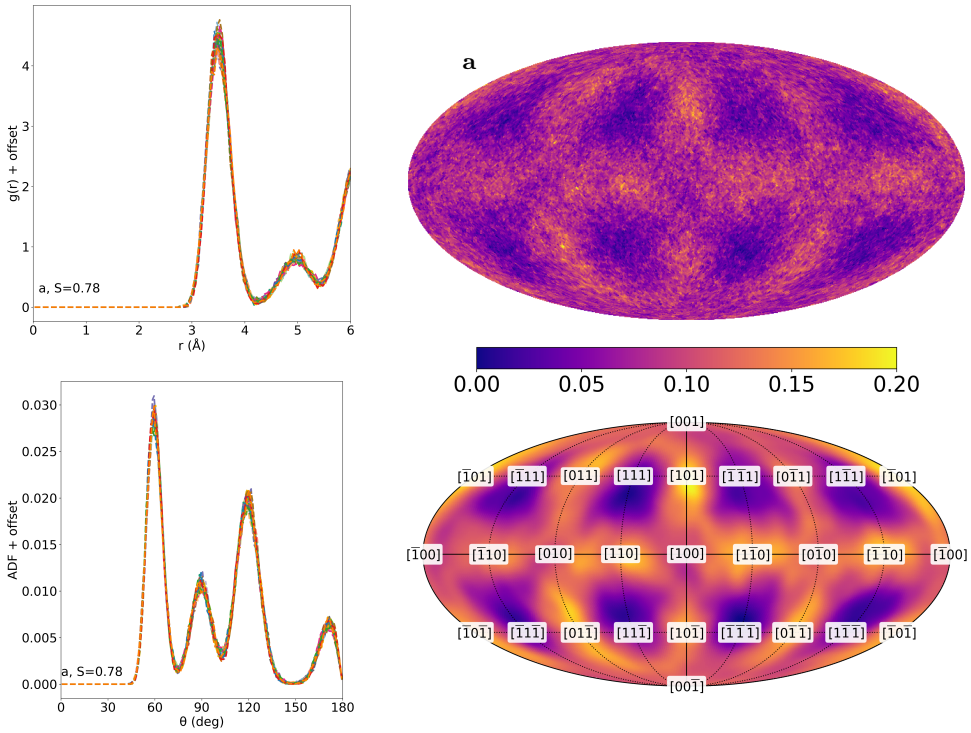

图2. 左上和左下：CH_4 I相（$Fm3m$，单一Wyckoff a位点）中C–C对的位点-位点径向分布函数和角度分布函数。分别针对每个对称等价碳原子（均位于a位点）计算的径向分布函数和角度分布函数曲线彼此重合，也与相应的系综平均分布重合，证实了预期的 fcc 位置有序。右上：系综平均取向概率密度函数的莫尔威德投影，显示出明显的优选取向，并避开八个不同方向；相应的转动熵为每个分子 $S^{\mathrm{rot}} = 0.78$，表明CH_4 分子并非自由转子。右下：相同的概率密度函数，经高斯核平滑处理，FWHM $= 10^\circ$，并标注了立方晶体学方向。C–H键避开立方体体对角线 $\langle 111 \rangle$ 方向，因此与12个最近邻形成和断开C–H–C接触的过程沿优选的非对角线取向路径进行。这一行为与CH_4 分子在 fcc 晶格位点上表现为受阻转子相一致，而非自由地遍历所有取向。

如果 $c/a = \sqrt{2}$，这种结构中的球形分子可以形成面心立方（fcc）结构，这与实验结果一致。因此，我们采用具有 $c/a = \sqrt{2}$ 、对称性为 $I42m$ 的结构作为 I相分子动力学的初始条件。我们在 7 GPa 和 300开尔文下，对含有 32 个分子（160 个原子）的 2^3 常规超胞进行了 BOMD。模拟总共运行了 15 ps。

该结构仍为固体，其中重新取向但不发生扩散的 CH_4 分子保持完整性，并在原始位置附近振荡。图1显示，碳原子的均方位移较低，约为 0.2 埃^2, ，而氢原子的均方位移则趋于约 2.5 埃^2。这与键长为 1.09 埃的分子进行大振幅转动运动相符，而非平移扩散或刚性取向锁定。

图2中的取向概率密度 $P(\theta,\ \phi)$呈现出明显的极大值，并清楚显示出被避开的方向，这与各向同性自由转子模型不相容。相应的每分子转动熵 $S^{\mathrm{rot}} = 0.78$ 约为经典最大值 $k_{\mathrm{B}}\ln(4\pi)$的 80%，直接量化了转动受阻的程度。因此，I相中的甲烷分子既非被刚性锁定，也非自由转子；它们可以自由运动，但会强烈避开八个 (111) 型取向。其自由能景观颇为特殊，整体上较为平坦，但存在离散峰值。

尽管瞬时取向分布具有这种各向异性，所有碳原子的径向分布函数和角度分布函数彼此重合，并与系综平均曲线一致，这证实碳原子时间平均位置形成了一个 fcc 晶格。应力张量在$c/a = \sqrt{2}$ 时变为静水状态（支持性分析见补充材料），且轨迹显示固体保持稳定，没有分子间质子

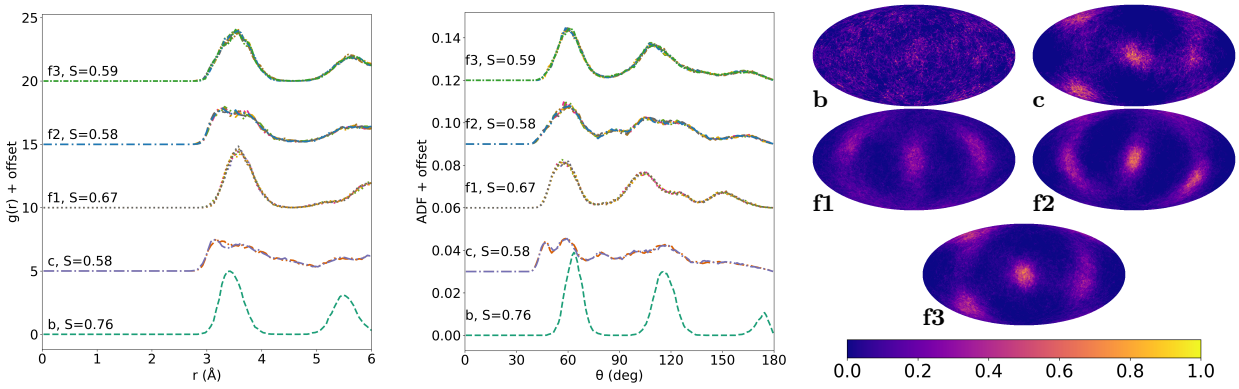

图3。 C–C径向和角分布函数展示了甲烷A相模拟中分子的五种环境（Wyckoff位点）。1b位点上的旋转分子具有最大的近邻间距。1b位点上的分子呈受阻转子特征；一个标记为f1的6f位置，其熵明显高于其余f位置。请注意，对分布函数（右）的色标与图2不同。没有任何分子可被视为“静止”的。

转移。

静态搜索发现的 $I42m$ 结构是一种合理的低温取向有序近似相，但在300K时，其自由能高于取向无序的受阻转子$Fm3m$ 相。因此，仅凭静态焓排序不足以预测观测到的I相；要准确描述其稳定性，必须考虑转动自由度及其熵。

A相

*A*相模拟

A相被认为是一种非常特殊的结构，因为它具有近似立方的原胞（菱面体角介于 89 和 90° 之间），包含 21 个分子，但分子位置具有 $R3$ 对称性，且与立方结构没有明显联系。基于每个晶胞含 21 个分子并强制采用 $R3$ 对称性的受约束DFT结构搜索，能够找到实验报道的 $R3$ 结构 [7]。然而，静态DFT计算发现，该相在分子旋转方面并不稳定：除非强制采用 $R3$ 对称性，否则弛豫至三斜晶系结构（命名为 A-$P1$）时会发生对称性破缺；该结构的焓明显低于 $R3$。在所有情况下，晶胞都非常接近立方体，角度仍介于 89 和 90° 之间，晶胞边长的差异在 0.5% 以内。

此外，无约束结构搜索 [14] 发现，在 A相所处的压力范围内，有几种结构的焓甚至低于 A-$P1$ 结构。这些结构将在第 节中讨论。

对于 BOMD，我们使用了包含 105 个原子的原胞，其尺寸足够大，能够使两个近邻壳层中的分子彼此完全独立。鉴于位阻效应的重要性以及范德华相互作用的快速衰减特性，我们预计这一系统尺寸足以克服取向受挫，模拟结果也证实了这一点。我们在 NVT系综中进行了两次不同的模拟：一次采用基于计算得到的 A-$P1$ 最低焓结构的三斜晶胞，另一次则按照实验采用菱方晶胞。两次 BOMD模拟均在 NVT系综中运行了 12 ps。在适用情况下，模拟设置与 I相相同。我们通过在 7 吉帕下进行静态弛豫来初始化这两种结构。计入动能贡献后，最终压力约为 8吉帕。为检验有限尺寸效应，我们随后使用包含 840 个原子的 2^3 超胞重复了模拟。三次模拟得到的径向和角分布函数均相当，并产生了相当的模拟衍射图谱（见 SM）。我们据此得出结论：结果与系统尺寸或超胞形状无关。

分子取向频繁发生重新取向，因此约 2 ps 后，分子取向与初始条件已不相关。经过长时间运行后，单个氢原子的平均位置

位于分子中部，正如方法部分所述。

*A*相结构

径向分布函数显示出一个界定非常清晰的第一峰，因此我们可以轻松地为每个分子指定配位数，并生成角分布函数（图 1 和图 3）。结构弛豫后，这个近邻峰由各种近邻对之间的 25 个不等价“键”组成，其长度范围为 3.1 至 4.2 埃。未发现其他间距小于 5 埃的原子对。

我们根据平均分子位置构建了平均结构，并使用 SPGLIB 检验其对称性。令人惊讶的是，这一数值为 $R3$，高于初始晶胞和实验报告值。

在初始的 $R3$ 结构设置中，Wyckoff 1a 位点上有三个分子，即位于体对角线上；六个独立的 3b 位点上则各有三个分子。产生 $R3$ 的涌现反演对称性以其中一个 1a（$R3$）位点为中心，该位点在 $R3$中变为 1b。反演对称性将另外两个 1a 位点关联起来，使它们在 $R3$中变为 2c，并将 3b（$R3$）位点两两配对为 6f（$R3$）位点。

RDF 和 ADF（图 3）展示了位于不同 $R3$位点的分子所处环境各不相同，而位于对称等价的 $R3$ Wyckoff 位点的分子所处环境则相似（见 SM）。值得注意的是，所有通过反演对称性关联而形成 $R3$ 的 $R3$ 位点，其 RDF 和 PDF 都无法区分。

均方位移（图 1）与分子旋转或重新取向的情况均相符，但 S^{rot} 熵能更深入地揭示不同的分子行为。 θ, ϕ 对分布函数表明，只有 1b 分子近乎自由地旋转（$S^{rot} = 0.76$）；其他分子则具有强烈的优选取向，但会在皮秒时间尺度内，在氢原子的 12 种排列之间重新取向。

值得注意的是，1b位点是反演中心，因此若不破坏$R3$ 对称性，该分子就无法有序排列。该 1b位点的径向分布函数和角分布函数都非常简单；单个 C–C 峰表明其周围有一层 12 个邻居，而 63、115 和 180° 度的角度则表明它是二十面体的中心位点。

构成二十面体的 6f2 和 6f3 分子取向如下：它们的 C–H键均直接背向中心 1b位点。我们认为，这有利于中心分子的旋转。五重对称性意味着二十面体无法纳入任何空间群，因此 6f2 和 6f3 位点在对称性上并不等价，尽管它们的径向分布函数、角分布函数和熵都相似。事实上，6f2 和 6f3 位点在八面体外的近邻非常接近，且旋转程度和熵都较低；而 6f1 位点的邻居间距与 1b 位点相似，并表现出较高的 S^{rot}。

最短的分子间距位于 2c 和 6f1 位点之间。总的来说，这八个分子构成一个以原点为中心的畸变立方体。即使经过畸变，立方体也不是高效的堆积方式，但有利取向促成的极短分子间距离似乎弥补了这一点。如果把这些视为“键”，它们较低的焓主要归因于距离短，从而形成低体积结构。

模拟中发现的结构与实验报告的结构极为接近；二十面体超分子确实存在，只是此前未被注意到。模拟与实验中的所有衍射峰位置相同，且对应于 $R3$ 或 $R3$，这是立方体中八面体所能具有的最高对称性。仅考虑碳原子的 X 射线单晶数据分析表明，采用 R3 对称性时强度拟合得更好，而时间平均模拟接近 $R3$（由于有限采样，任何计算得到的平均值严格来说都是 $P1$。）。不过，两个模型中的分子位置极为接近。中子粉末数据采用三个模型进行分析，这些模型均不同于模拟所得模型，其中拟合最佳的是 $R3$，且分子呈取向有序。样品存在一定织构，因此中子数据的结论不如 X 射线数据 [10]那么明确。最显著的差异在于，在（$R3$）中，假设沿 (111) 旋转轴的三个分子均指向同一方向 [10]。在$R3$ 中，这些分子之一是位于二十面体中心的旋转分子；而在模拟中，另一个分子会旋转，使其与第三个分子成为对称相关的分子，位置为 2c。SM 中给出了相关示意图。关于取向有序的实验推测源于对具有 T_d 对称性的可能固定分子取向进行拟合后得到的最佳结果；分子动力学则显示了另一种可能性，即一个分子发生旋转。我们注意到，模拟中观察到的动态重新取向只是对氢原子进行置换，因此不会影响衍射分析。

Cell	角度 (°)	对称体积 (埃^3)		
三斜晶系	89.30, 89.67, 89.27	$R\bar{3}$	643	
菱方	88.88	$R\bar{3}$	645	
实验	89.5	$R3$	616	
Site	坐标	熵	配位 r_{min}(埃)	
1b	0.50 0.50 0.50	0.76	12	3.36
2c	0.12 0.12 0.12	0.58	13	3.12
6f1	0.36 0.45 0.12	0.67	14	3.12
6f2	0.64 0.13 0.01	0.58	13	3.39
6f3	0.63 0.76 0.23	0.59	13	3.25

表I. A相模拟中平均分子位置的汇总。每一帧均具有 $P1$ 对称性：采用SPGLIB确定时间平均结构的对称性（8吉帕 a=8.642埃， $\gamma = 88.88°$）。实验数据（a=8.509埃， $\gamma = 89.5°$ 在9.1吉帕）来自 [10]。配位基于3.1至4.2埃之间的第一近邻壳层。 r_{min} 表示最近邻距离。未计入配位壳层的最近分子对位于5.1埃以外。二十面体由6f2和6f3位点构成。

*A*相模拟衍射图谱

我们使用 BOMD 模拟中的 50 帧，为每个候选相模拟了飞行时间（TOF）中子衍射图谱；这些帧足以使图谱收敛。结果见图 4（收敛性测试和其他模拟图谱见 SM）。

这些晶胞均接近立方，因此可将强反射指标化并归组（见补充材料）。微小的菱方畸变将这些组分裂为轮廓清晰的峰。与实验数据吻合良好，因为不存在系统消光：理论上所有峰均具有非零强度，而模拟对实验中未观测到的那些峰给出了极低的强度。

因此，我们对模拟与实验数据的最佳协调解释是：A相中的分子存在一定程度的取向无序——鉴于A相在冷却过程中发生转变，这一结论符合热力学预期。二十面体超分子要求对称性从立方降低为 $R3$，尽管由此产生的偏离立方的畸变很小。X射线衍射斑点强度 [10]表明对称性 $R3$：模拟无法解释中心对称性的破缺。这可能源于特定的分子取向；甲烷不具有反演对称性，因此 $R3$ 要求1b位点存在无序。X射线数据拟合时仅考虑了碳原子；最终，要解决这一问题仍需中子单晶数据。

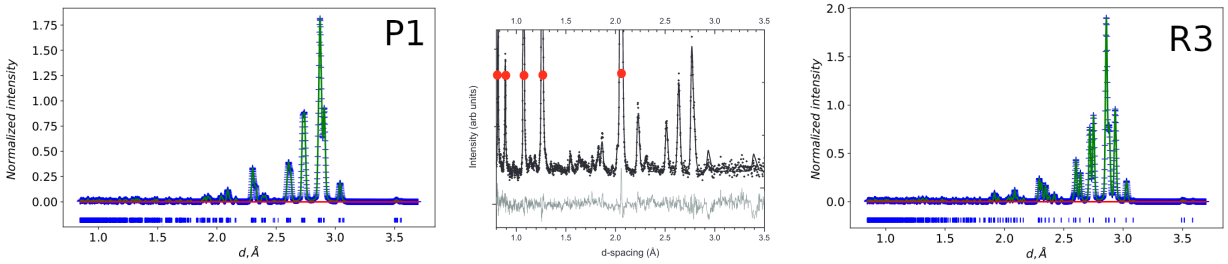

图4。 基于BOMD中的50个互不相关的帧，A相在8吉帕和300开尔文下的情况。（左）一次采用三斜晶胞的运行所得的中子衍射模拟（所有H均替换为D）。（中）Maynard-Casely等 [7]测得的中子衍射图样。红色圆圈标出了来自压力腔砧的金刚石峰。（右）一次采用菱方晶胞的运行所得的中子衍射模拟。

B相与高压

据报道，B相具有 A12 α-Mn 结构，呈现 $I\bar{4}3m$ 立方对称性。该结构的晶胞中有 58 个分子，分布在四个对称不等价分子位点上（Wyckoff 2a、8c、24g1 和

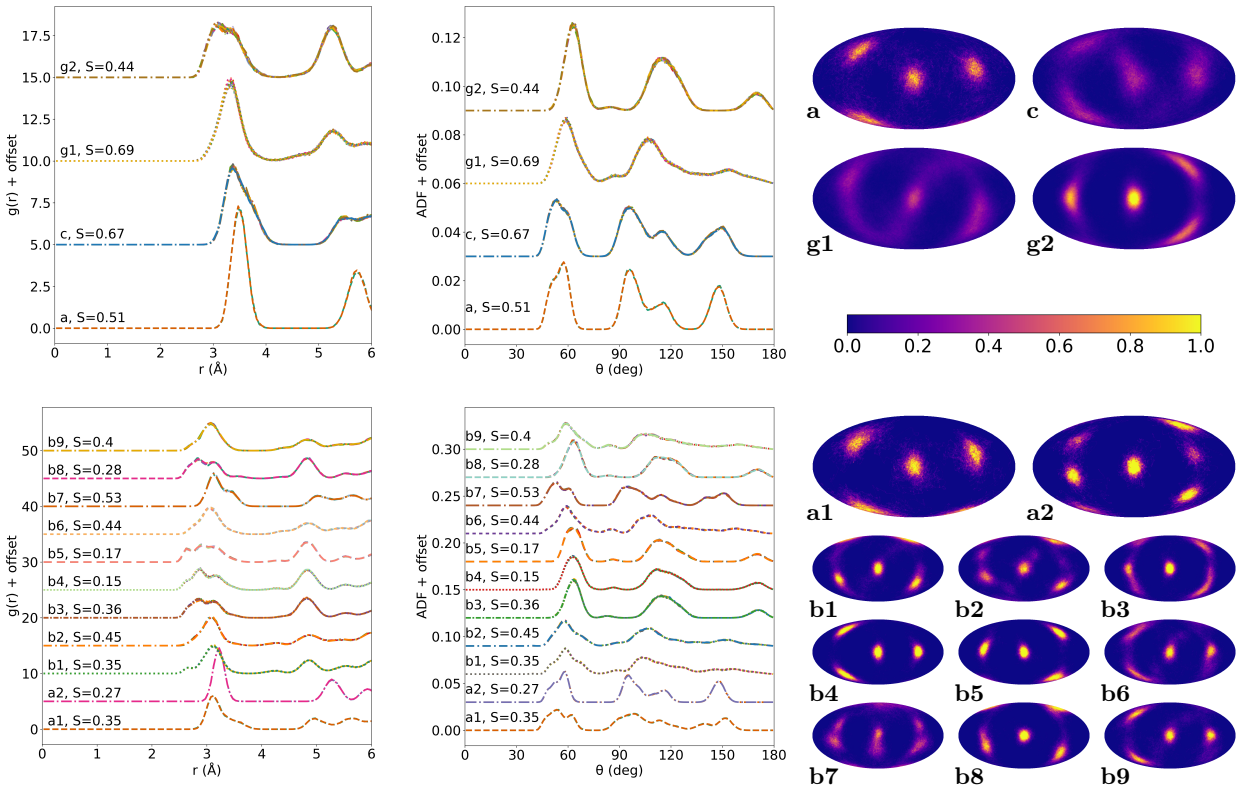

图5. B相（上排）与高压（下排）。B-HP中的对称性破缺将2a → a2；8c → a1、b7；24g1 → b1、b2、b6、b9；24g2 → b3、b4、b5、b8关联起来。B相中c和g1位点上的分子表现出一定的重新取向行为，其他位点则大体固定。

24g2），配位数为 12 至 16 [39]。所有这些位点的 T_d 对称性均不高于此，因此甲烷分子可以置于其中而不破坏对称性。然而，在受约束DFT结构搜索中找到的所有 $I\bar{4}3m$ 结构，都存在与 24g1 位点上分子的旋转相关的虚声子。

压缩B相时观察到的HP相，是由立方 α-Mn到$R3$的微小菱方畸变。尽管与文中讨论的结构相比，该结构焓较高，但较低的零点能与较高的熵共同作用，使其在高温 [14]，下得以稳定；根据准谐波密度泛函理论计算，它是300开尔文、25吉帕下最稳定的结构。

对于BOMD，我们以20吉帕下含290个原子的高压甲烷准立方超胞作为初始构型，其菱方晶胞具有 $\alpha = 89.5°$ 角。

我们首先在 NVT 系综中进行了 10 ps 的 BOMD模拟，以达到平衡。随后，系统在 NPT 系综中演化了 15 ps。我们使用了允许晶胞形状变化的 Parrinello–Rahman压强控制器。所得均方位移（MSD）如图 1 所示。与甲烷I相和 A 相的情况一样，氢的均方位移趋近于预期的 2.5 埃^2，对应氢重新取向；然而，这一极限要到 30 ps 后才达到：重新取向的速度比 I 相和 A 相慢一个数量级。对图 5 中氢平均位置和对分布函数（PDF）的分析表明，24g2位点存在一个优选旋转轴：因此，随着四个 C–H键中的三个交换位置，氢的均方位移在 5 ps 内达到 2 埃^2，但最后的重新取向过程所需时间要长一个数量级。

我们还监测了 20 ps NPT 模拟期间晶格参数的演变（见 SM）。随时间变化的系综平均晶格参数呈立方形，与 B 相的实验结果一致。

Site	坐标	熵 配位 r	r_{range}(埃)	
2a	0 0 0	0.51	16	3.8
8c	0.317	0.67	16	3.63-4.12
24g-1	0.087 0.931 0.713	0.69	13	3.3-4.02
24g-2	0.145 0.145 0.528	0.44	12	3.11-4.11

表 II. B相模拟中平均位置的汇总：每一帧都具有 $P1$ 对称性，平均位置位于 $I\bar{4}3m$。此外，还给出了各个位点的旋转香农熵、配位以及邻居间距范围。

*B*相与高压结构的分子取向

B 相与 HP 的分子位置基本相同，仅分子取向不同。B 相（以及 HP）的一大显著特征是含有两个 Z16 Frank–Kasper（FK）超分子簇，这是 Laves 相的典型结构。它们由 17 个分子组成，中心分子位于 2a位点，邻居分子则位于 24g2 和 8c位点。中心分子的 C–H键直接指向 8c位点，而每个 24g2 分子都有一根 C–H键指向中心。正如二聚体计算所示，与簇表面最短的距离相比，这意味着分子间距离相对较长。这些超分子以 bcc 结构排列。中心位点具有 T_d 对称性，且该分子具有明显的优选取向，24g2 分子也如此。

B相的取向图（图 5）显示，不同位点之间存在明显差异。24g1位点和8c位点（S=0.68±1）出现显著旋转，而其他位点则保持其优选取向（S=0.47±4）。

Z16超分子是所有这些 α-Mn型结构（B相、高压结构和固定分子 $I\bar{4}3m$ 结构）中的一个特征。差异可归因于24g1分子。在这些位点上，一根C–H键是固定的，其余三根键则表现出几种不同的行为：

- 分子固定在遵循$I\bar{4}3m$ 对称性的方向上。这种情况是可能的，但能量较高，而且在 BOMD 中，即使取平均也观察不到。
- 分子可自由旋转。这同样允许 $I\bar{4}3m$对称性，但并未观察到。
- 分子无序排列，朝向两个方向之一：这就是 B相：无序排列使 $I\bar{4}3m$ 对称性在平均意义上得以恢复。
- 分子有序排列，在四种对称性破缺状态之间交替。：这就是 HP相。有序排列使 $R3$24g1位点分裂为四个6c位点。

键焓、能量与受挫

为了理解这些结构的物理性质，我们将甲烷的焓视为由相邻键的贡献构成。这是可行的，因为在所有结构中，最近邻壳层与次近邻壳层之间都有明显的区分。我们考察焓而非能量，是因为不同的键长会显著影响密度。

我们计算了取向不同的甲烷二聚体的能量（图 6）。在观测到的间距下，所有“键”都具有排斥性。对于给定的间距，有利取向与不那么有利的取向之间存在很大的能量差异。例如，在 3.3 埃处，能量最低的构型（两个分子彼此背向）与相似但其中一个分子朝向相邻分子的构型之间相差 90 meV。两个分子都彼此相向的构型稳定性则低 350 meV。交错构型与重叠构型之间的差异很小。

计算 PV 并除以每个晶胞中的键数，我们发现每个键来自密度的焓贡献约为100 meV。较短的键被赋予较低的焓，而缩短键的主要方式是分子采取有利取向。然而，不可能相对于全部12–16个相邻分子都处于有利取向，并且我们可以预期所有键具有相近的能量，因此存在受挫以及一定范围的键长。

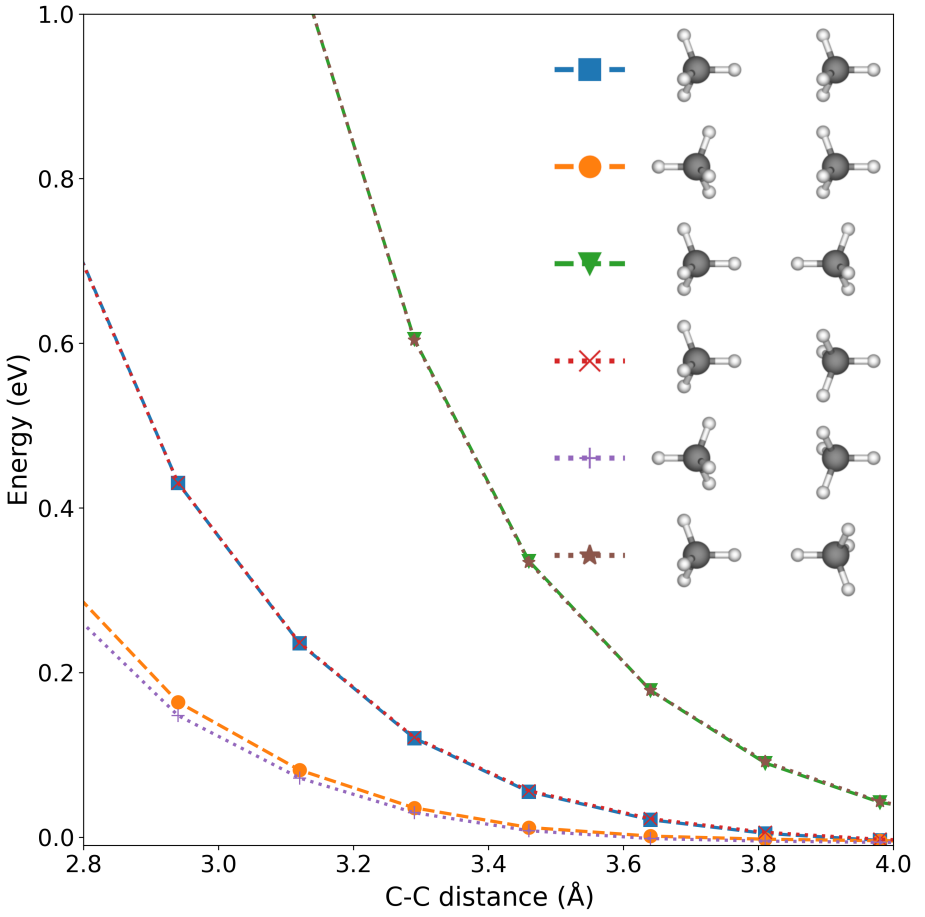

图 6. 真空中一对甲烷分子的能量随碳—碳间距的变化。前面三对分子呈重叠构象（镜像排列）；后面三对分子则采用交错构象，对应于绕间距轴旋转 $60°$ 。计算采用 PBE，在边长为 10 埃的立方晶胞中进行。

对称性 原子		Name	相 P（吉帕） T	(K)	注释	焓（电子伏/原子）
$I\bar{4}3m$	145	α-Mn	B 20	0	PBE	-6341.09617
弛豫后	145	d-α-Mn	B 20	0	PBE	-6342.35000
MD	145	d-α-Mn	B 20	70	PBE/0.1皮秒	-6342.55259
R3	145	高压相	HP 20	0	PBE	-6342.81853

表 III. 在20吉帕下对 α-Mn型结构进行29分子结构计算的总结。 $I\bar{4}3m$ 是在施加完整对称性约束下进行弛豫的结构——具有虚声子模的结构。“弛豫”沿这些模对分子进行弛豫，以寻找无序局部极小值；而“MD”焓则是对一个BOMD快照进行弛豫，同时允许晶胞和所有原子弛豫至无序极小值； $R3$ 是高压相中观察到的有序排列。

*B*相模拟衍射图谱

为评估哪些候选结构与所报道的B相衍射数据一致，我们直接根据BOMD 轨迹模拟了粉末X射线衍射图谱，并沿用与A相相同的工作流程。我们将生成的图谱与在8吉帕和300开尔文下测得的实验X射线图谱进行比较 [10]。

图 7 显示了一个　选定的范围受限于其中包含若干衍射峰，这些衍射峰对甲烷　-

B相中潜在的碳子晶格尤其敏感。除 $I\bar{4}3m$ （A12、 α-Mn 型）模型外，我们还纳入了此前提出的两种低温替代结构低对称候选结构 [9]和 $P2_12_12_1$ ，并在此处采用相同的有限温度 BOMD 协议进行模拟 $P2_1/c$。

在此范围内， $I\bar{4}3m$ 模型对实验图谱的再现效果显著优于任一低对称性候选结构。尤其是，该模型捕捉到了观测到的峰位及其分组特征，这与近立方晶胞相符；而 $P2_12_12_1$和 $P2_1/c$候选结构产生了数据不支持的额外特征和强度再分布（模拟详情见）。这些差异并非细微之处：在模拟图谱中，它们表现为明显的额外衍射峰或峰分裂，在相同角度范围内的测量曲线上很容易被检测到。

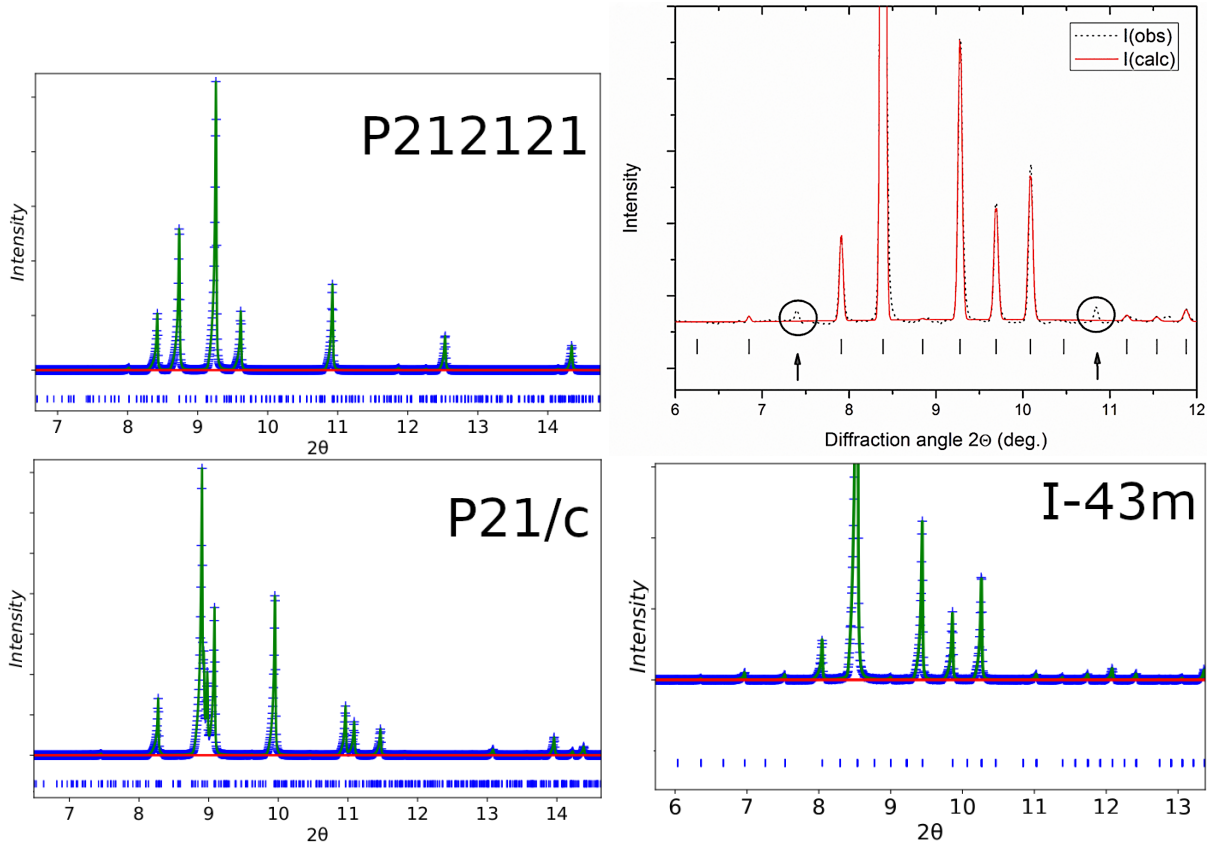

图 7. 甲烷 B 相模拟与实验 X 射线衍射图谱的比较。图中展示了一个较窄的 2θ范围，旨在突出具有区分性的衍射峰（完整范围见 SM）。模拟图谱由 50 个 BOMD 快照生成，这些快照合并为一个有效的 $P1$晶胞，并使用 GSAS 进行处理。左上： $P2_12_12_1$候选结构 [9]。右上：Maynard-Casely 等人 [10]在 8吉帕和 300开尔文下测得的实验图谱。左下： $P2_1/c$候选结构[9]。右下： $I\bar{4}3m$ （α-Mn/A12）模型，该模型在此区域提供了整体最接近的匹配。

超分子：具有奇数分子数的准立方相

虽然 A相不具有立方对称性，但菱方角仅偏离90约 1° 。B相为立方相，但晶胞中含有大量素数个分子，并且在HP相中会畸变为菱方结构，偏差为1-2° 。考虑超分子团簇即可解释这些特征。

A相具有一个13 原子超分子簇：1b 原子周围有12个邻居，呈二十面体排列。二十面体表面的分子，其C–H键直接背离中心位点，因此中心的分子间距离比表面的更短，从而有利于堆积12个邻居。

B相具有一个以a位点为中心、具有 T_d 对称性的17分子团簇，该位点直接指向四个c位点。g2位点上的12个邻居，其C–H键指向中心。因此，中心的分子间距离比表面的更长，从而有利于堆积16个邻居。

在A相中，超分子形成立方晶格，而其余八个分子（2c和6f1）形成一个畸变立方体。因此，可以将甲烷A近似为Strukturbericht B2（CsCl）结构中的超分子：立方体中心是由13个分子构成的近乎正二十面体，角上则是由8个分子构成的畸变立方体。$R3$是在立方体中放置正二十面体所能获得的最高对称性：沿(111)方向的三重轴以及一个反演中心。该立方体畸变为 $R3$ ，三重轴上的两个分子与6f1位点上的分子不同。

现在转向B相，我们看到2a位点有16个近邻。这形成了一个以1a位点为中心、包含该位点及其16个邻居、具有 T_d 对称性的17分子团簇。这种结构是“拓扑密堆”的，并且是两种不同尺寸原子的一种众所周知的高效堆积方式。与Laves相不同，在甲烷B中所有分子都是同一类型：一系列键长引入了不同的尺寸。所有涉及中心Z16分子的分子间距离都有一条C–H键直接沿其指向；因此，这些距离长于Z16表面分子之间的距离。中心分子实际上更大，这有利于以更高的配位数进行堆积。

Z16多面体可视化为四个三角形和四个六边形，并在顶部加上另一个分子。C–H键指向六边形的顶端。此外，Z16团簇排列成 bcc 结构（A2）。其余12个分子（g2位点）在 bcc 晶格的12个四面体间隙中形成共顶点四面体网络（0，$\frac{1}{4}$，$\frac{1}{2}$）。

由此，神秘的21分子A相被揭示为 $13{+}8$：具有$Me_{13}Me_8$的B2结构。29分子晶胞被揭示为 $17{+}12$：具有Me_{17} 以及12个已填充四面体间隙位点的A2结构。值得注意的是，A相偏离立方结构的微小畸变，是因为超分子与立方对称性不相容；而在HP相中，不稳定的是处于高对称构型的间隙分子。

近球形的超分子物体如图8所示。

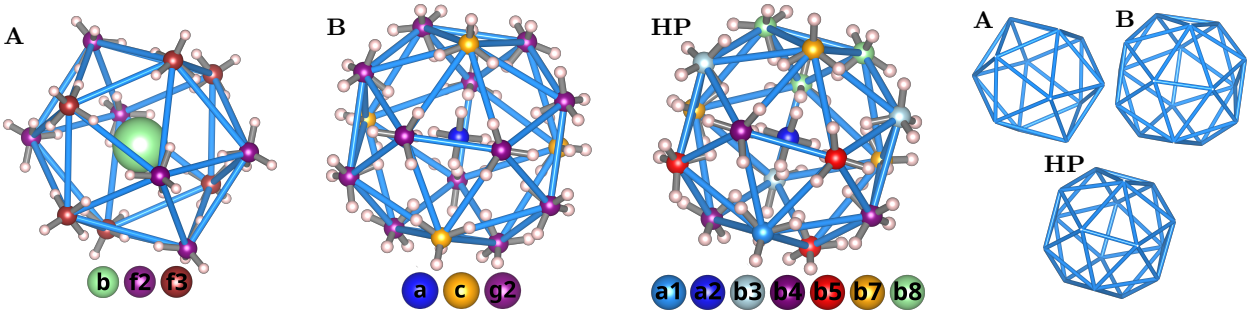

图8. 超分子团簇标注了它们所出现的相。不同颜色表示不同Wyckoff位点的碳原子。A中的大绿色球体表示 $1b$ 位点上的分子正在旋转。在A中，分子的取向为C–H键向外。在B和高压中，它们的取向为C–H键向外。B和高压的Z16团簇在分子位置和取向上基本相同。这些相之间的差异源于非Z16分子的旋转，这会影响Wyckoff位点的对称性命名/着色。

低温结构

广泛的结构搜索 [14, 32, 33] 确定了一组零温稳定结构，它们与有限温度下实验观测到的结构不同。这些计算最初使用PBE完成，但我们已验证稳定性与交换-相关泛函无关，也与计算是否包含范德华修正无关。

相比之下，最低焓结构的分子间距均匀得多。在$P2_12_12_1$和 $P2_1/c$中，晶胞内的所有分子都具有对称等价性。在 $P2_12_12_1$中，每个分子

都有四个最近邻，计算得到的距离为 2.743 埃（50 吉帕）；这些邻居排列成四面体，使 C–H键背向邻居，但二面角各不相同。相比之下，$P2_1/c$ 中的每个分子都有一个距离为 2.626 埃的最近邻，其他邻居的距离分别为 2.745、2.834、2.839 和 2.910 埃。 $P2_1/c$ 中明显更短的距离与重叠式二面角有关。这种复杂性源于能量相近的键具有广泛的焓（键长）范围，也源于不可能使分子相对于所有邻居都取有利的取向。

静态晶格DFT发现，低于 5 GPa 时， $P2_12_12_1$结构的焓最低；在 5-40GPa 时， $P2_1/c$（$SnBr_4$结构）的焓最低。然而，晶格动力学计算表明，零点能已足以在 25 GPa 时使 $P2_1/c$结构相对于 $P2_12_12_1$ 失稳。在室温下，高压结构则变得稳定。晶格动力学无法恰当地描述旋转行为，但这表明熵对于决定稳定性至关重要。

我们研究了这些相，并进一步对 $P2_1/c$和 $P2_12_12_1$ CH_4超胞进行了BOMD模拟，二者分别含有 60 和 64 个分子，详情见补充材料表格。在本例中，模拟在 20 GPa 下进行，补充材料中展示了 $T = 300$ K时模拟的均方位移。经过 15 ps 后，我们将 $P2_1/c$ 的温度升至 750 K，并继续运行 12 ps。补充材料中展示了最后一个 ps 的均方位移。

虽然两种结构中的碳原子位移看起来都很小，但仔细观察轨迹会发现，两种情况下对称性都发生了变化。对于 $P2_12_12_1$，碳原子的平均位置会对称化为 $Pnma$ 子晶格（容差为 0.05 埃）。原子位置的偏移在 SM 中清晰可见。 $P2_1/c$ 甲烷中碳原子的位移较大，但并未使其处于高对称性位置，不过分子会重新取向，从而交换氢原子位置。继续加热至 750 K 后，碳原子将形成 $C2/m$ 结构；我们将这一现象解释为在所选 BOMD 晶胞的限制下，体系转变为类I相塑性相。$P2_1/c$与 $P2_12_12_1$之间存在定性差异。在两种情况下，C 和 H 都开始围绕各自的初始位置振动，分子需要约 2 ps 才会显著重新取向。此时，单斜 $P2_1/c$ 相还需要 2–4 ps 才会转变为塑性相，速度远慢于菱方 $P2_12_12_1$。

讨论与结论

我们将大量静态密度泛函理论计算与Born–Oppenheimer分子动力学（BOMD）结合起来。核心结论是，甲烷的“复杂”高压相，最好理解为由近球形的多分子构筑单元 （超分子）构成、由熵稳定的受挫堆积，而不是简单晶格上单个CH_4 分子的常规取向有序排列。

我们新提出的ADF/Mollweide分析揭示了多种分子运动。在I相中，分子自由旋转，但会强烈避开某些方向。在A相中，我们发现分子是自由转子，并在全部12种排列之间快速旋转。在B相中，我们发现有些情况下一个键会被锁定，同时分子会快速旋转至其余三种排列。此外，在B相中， $g1$ 分子会在两种不同取向之间振荡，同时也会发生多种排列。

总体而言，升温会促进旋转，而加压会抑制旋转，从而形成与实验结果吻合良好的洋葱环型相图。值得注意的是，最稳定的零开尔文DFT结构与有限温度下的结构截然不同。借助BOMD进行足够精确且全面的转动熵计算，以确定相界，已被证明不可行。准谐近似显然不适用于非振荡状态；不过，较低的转动势垒与较低的势能曲率相关，因此声子近似能够给出定性正确的趋势。

有趣的是，观察到的氢原子位置的经典“交换”给出了正确的结构，这表明要理解这些结构，并不需要对质子进行完整的量子处理。耐人寻味的是，经典态凭借较高的熵而具有较低的自由能，而最低能量的量子自由转子（J=0）则因动能较低而得到稳定。

我们还解释了长期存在的两者不匹配问题：（i）通过结构搜索得到的低温最低焓结构；（ii）实验观察到的晶态甲烷有限温度相。

在 I相中，BOMD 通过高转动熵稳定了实验观察到的 fcc 碳晶格：($S^{\mathrm{rot}} \approx 0.78$)，其具有时间平均的立方对称性。不同寻常的是，分子并非在定义明确的取向之间跳跃，而是自由旋转，但不会进入某些禁阻方向。

甲烷分子的对称性不允许在 fcc 晶格上形成简单的取向有序，同时还受到位阻这一一般规则的制约：氢原子应彼此避开。这会导致取向受挫；对于这种情况，周期倍增/对称性破缺的 $P2_12_12_1$ 结构似乎是一种良好的折中方案，可能在低压和极低温下保持稳定。

A相和B相的复杂结构具有多个不同的甲烷位点：这是为了容纳由不同取向产生的宽范围键长。

¯A相被揭示为具有R3对称性，该对称性由反演中心处的分子取向所实现。二十面体超分子以简单立方排列堆积，并因二十面体对称性与立方对称性不相容而发生极轻微的畸变。我们证明，该结构与先前的实验数据完全一致，尽管它不同于先前对该数据的解释。

B相具有立方对称性，基于Z16超分子的体心立方堆垛，其余分子位于体心立方的四面体间隙位点，在两种可能的取向之间呈无序。当这些“间隙”分子有序化时，HP相形成。

不同位点的作用是，在 fcc 旋转受到严重阻碍的温度、压力条件下，为部分分子提供旋转所需的空间。因此，相稳定性可归因于一些分子因旋转而具有高熵，而另一些分子因择优取向而具有低焓。随着T降低，相变序列I $\rightarrow$ A $\rightarrow$ B $\rightarrow$ HP $\rightarrow$ $P2_1/c$ 可理解为高熵位点比例减少，同时短的低焓键比例增加。

转变过程呈现出的迟缓也很容易理解，因为 A 相和 B 相都是大型晶胞，且每个晶胞中的原子数不同，彼此不相容。在这种情况下，不存在简单的转变机制，相变只能通过成核和再结晶进行。这一限制似乎不适用于 B-HP相变；该相变涉及 $\alpha - Mn$ 中一些位点停止旋转，但除沿四个 (111)轴之一发生轻微马氏体畸变外，分子中心并无明显重排。虽然两相之间不存在显著的能垒，但实验中的高压相很可能包含许多对称相关的取向畴。如果这些畴小于 X射线关联长度，就可能导致某些衍射峰的强度优先减弱 [40] ，从而被误解为氢位点占据无序。

总之，我们证明，只要恰当考虑各自方法的局限性，密度泛函理论和实验对高压甲烷的描述是一致的。具体而言，直接进行结构搜索并结合密度泛函理论的准谐自由能计算，会忽略对形成洋葱环相图至关重要的转动熵。反过来，衍射测量对许多晶胞取平均，因而会遗漏局域关联（例如，彼此相对的 C–H键并未指向对方）；而 X射线衍射也无法令人信服地确定氢原子位置。相之间转变所需的复杂重排，使相界的确定颇具挑战：实验中存在滞后现象，而计算中则需要极大的超胞才能与两个相相容。

主要的概念性结论是，高压甲烷由超分子的堆积所组织。A相由一个包含13个分子的二十面体簇和一个包含8个分子的类立方体基元（21=13+8）构成；B/HP相则由一个包含17个分子的Z16 弗兰克-卡斯珀簇和四面体间隙中额外的12个分子（29=17+12 在原始晶胞设定中）构成。用这种语言描述时，这些“复杂”相可归结为熟悉的立方晶体结构原型（类B2/CsCl结构和类A2/bcc结构）簇。相稳定性取决于位点分辨取向熵与容纳一系列键长之间的平衡。

对近立方结构的解释凸显了除对称性分析之外，以多分子构筑单元来描述结构的优势。这种方法很可能也适用于其他体系。

补充材料

更多图示和模拟细节请参阅补充材料。

致谢

本研究得到ERC高级资助项目HECATE的支持，并获得英国工程与自然科学研究委员会通过向MK提供的eCSE资助。我们感谢ARCHER2提供计算资源访问权限。为实现开放获取，作者

已将知识共享署名（CC BY）许可应用于本次投稿产生的任何作者接受稿版本。

作者声明

利益冲突

作者没有需要披露的利益冲突。

数据可用性

支持本研究结论的数据将在论文被接收后存入爱丁堡大学 DataShare 仓储，并向公众开放。同行评审期间，可向通讯作者申请获取这些数据。

参考文献

1. A. Tielens，“分子宇宙”，《现代物理评论》**85**，1021–1081（2013）。2. R. Bini 和 G. Pratesi，“固态甲烷的高压红外研究：最高达 30 **55**，14800 14809 1997 吉帕的相图”，Phys. Rev. B –（）。3. M. Wang、M. Peña-Alvarez、R. T. Howie 和 E. Gregoryanz，“重新审视甲烷相图”，Phys. Rev. Lett.，–（2025）。4. W. Press，“固态重甲烷（cd_4）的结构与相变”，The Journal of Chemical Physics **56**，2597–2609（1972）。5. W. Press、B. Dorner 和 G. Will，“固态甲烷 cd_4 in i 的中子衍射研究”，Physics Letters A **31**，253–254（1970）。6. I. Nakahata、N. Matsui、Y. Akahama 和 H. Kawamura，“高压下固态甲烷的结构研究”，Chemical physics letters **302**，359–362（1999）。7. H. E. Maynard-Casely、C. L. Bull、M. Guthrie、I. Loa、M. I. McMahon、E. Gregoryanz、R. J. Nelmes 和 J. S. Loveday，“甲烷 A 的畸变密堆积晶体结构”，The Journal of Chemical Physics **133**，064504（2010）。8. R. Bini、L. Ulivi、H. J. Jodl 和 P. R. Salvi，“通过傅里叶变换红外光谱研究高压下的固态 ch_4 ”，The Journal of Chemical Physics **103**，1353–1360（1995）。9. S. Umemoto、T. Yoshii、Y. Akahama 和 H. Kawamura，“高压下固态甲烷的 X射线衍射测量”，Journal of Physics: Condensed Matter **14**，10675（2002）。10. H. E. Maynard-Casely、L. F. Lundegaard、I. Loa、M. I. McMahon、E. Gregoryanz、R. J. Nelmes 和 J. S. Loveday，“ 8 α **141**, 吉 234313 2014 帕下甲烷 B 的晶体结构——分子的 -mn 排列”，The Journal of Chemical Physics（）。11. Y. Wu、S. Sasaki 和 H. Shimizu，“致密甲烷的高压拉曼研究：ch_4 和 cd_4,”，Journal of Raman Spectroscopy **26**，963–967（1995）。12. C. G. Pruteanu，“氘代对压缩甲烷光谱的影响”，AIP Advances **9** （2019）。13. H. Hirai、K. Konagai、T. Kawamura、Y. Yamamoto 和 T. Yagi，“室温下高压至 86 吉帕时固态甲烷的相变”，Chemical Physics Letters **454**，212–217（2008）。14. M. Bykov、E. Bykova、C. J. Pickard、M. Martinez-Canales、K. Glazyrin、J. S. Smith 和 A. F. Goncharov，“最高达 71 吉帕的甲烷结构与振动性质”，Physical Review B **104**，184105（2021）。15. J. Kohanoff、S. Scandolo、G. L. Chiarotti 和 E. Tosatti，“固态分子氢：对称性破缺相”，Physical review letters **78**，2783（1997）。16. I. B. Magdău 和 G. J. Ackland，“氢中的高压相 III 和 IV 的识别：使用分子动力学模拟拉曼光谱”，Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics **87**，174110（2013）。17. I. B. Magdău 和 G. J. Ackland，“固态氢中声子局域化导致的红外峰分裂”，Physical review letters **118**，145701（2017）。18. P. I. Cooke、I. B. Magdău、M. Peña-Alvarez、V. Afonina、P. Dalladay-Simpson、X.-D. Liu、R. T. Howie、E. Gregoryanz 和 G. J. Ackland，“受阻氢转子的拉曼信号”，Phys. Rev. B **102**，064102（2020）。19. P. I. Cooke、I. B. Magdău 和 G. J. Ackland，“超越微扰理论计算双原子分子晶体的拉曼信号”，《计算材料科学》**210**，111400（2022）。20. M. Peña-Alvarez、V. Afonina、P. Dalladay-Simpson、X.-D. Liu、R. T. Howie、P. I. Cooke、G. J. Ackland 和 E. Gregoryanz，“致密 h_2 和 d_2, 中从转动到受限转动的定量转变”，《物理化学快报》**11**，6626–6631（2020）。21. G. J. Ackland 和 J. S. Loveday，“300开尔文下固态氢的结构”，Physical Review B **101**，094104（2020）。

22. M. Kirsz、C. G. Pruteanu、P. I. Cooke 和 G. J. Ackland，“利用机器学习势进行分子动力学模拟以理解固态氮”，Physical Review B **110**，184107（2024）。23. G. J. Ackland、J. Binns、R. Howie 和 M. Martinez-Canales，“二十面体（h_2）13 超分子”，Physical Review Materials **2**，093601（2018）。24. J. Binns、P. Dalladay-Simpson、M. Wang、G. J. Ackland、E. Gregoryanz 和 R. T. Howie，“高压下富含 h_2 的碘-氢化合物的形成”，Phys. Rev. B **97**，024111（2018）。25. G. Carneiro Queiroz da Silva 和 J. M. Salazar，“纯二氧化硅八面沸石内部二十面体（h_2）13 团簇的出现”，The Journal of Physical Chemistry C **129**，7031–7039（2025）。26. M. Eldridge、P. Madden 和 D. Frenkel，“二元硬球体系中 ab 13 晶体的稳定性”，Molecular physics **79**，105–120（1993）。27. A. B. Schofield，“具有氯化铯结构的二元硬球晶体”，Physical Review E **64**，051403（2001）。28. A. B. Schofield、P. Pusey 和 P. Radcliffe，“二元胶体晶体 ab 2 和 ab 13 的稳定性”，Physical Review E—Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics **72**，031407（2005）。29. P. K. Bommineni、M. Klement 和 M. Engel，“二元硬球胶体体系中的自发结晶”，Physical Review Letters **124**，218003（2020）。30. S. J. Clark、M. D. Segall、C. J. Pickard、P. J. Hasnip、M. I. J. Probert、K. Refson 和 M. C. Payne，“使用 CASTEP 的第一性原理方法”，Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials **220**，567–570（2005）。31. J. P. Perdew、K. Burke 和 M. Ernzerhof，“广义梯度近似的简化”，Phys. Rev. Lett. **77**，3865 3868 1996–（）。32. G. Gao、A. R. Oganov、Y. Ma、H. Wang、P. Li、Y. Li、T. Iitaka 和 G. Zou，“高压下甲烷的解离”，The Journal of Chemical Physics **133**，144508（2010）。33. L. J. Conway 和 A. Hermann，“重新审视高压烃：从范德华化合物到金刚石”，Geosciences **9** （2019），10.3390/geosciences9050227。34. A. P. Bartók 和 J. R. Yates，“正则化 SCAN 泛函”，The Journal of Chemical Physics **150**，161101（2019）。35. A. D. Becke，“具有正确渐近行为的密度泛函交换能近似”，Phys. Rev. A **38**，3098 3100 1988–（）。36. C. Lee、W. Yang 和 R. G. Parr，“将 Colle-Salvetti 相关能公式发展为电子密度的泛函”，Phys. Rev. B **37**，785–789（1988）。37. B. H. Toby，“EXPGUI：用于 GSAS 的图形用户界面”，Applied Crystallography **34**，210–213（2001）。38. K. S. Atsushi Togo 和 I. Tanaka，“SPGLIB：用于晶体对称性搜索的软件库”，Sci. Technol. Adv. Mater., Meth. **4**，2384822–2384836（2024）。39. A. J. Bradley 和 J. Thewlis，“β-锰的晶体结构”，Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character **115**，456–471（1927）。40. J. Crain、G. J. Ackland、R. O. Piltz 和 P. D. Hatton，“III-V族半导体中的相变诱导缺陷形成”，Physical review letters **70**，814（1993）。