arXiv:2611.32609v1 [cond-mat.mtrl-sci] 24 Nov 2026

基于广义平均场键模型的复杂晶体的热力学

Raynol Dsouza, [1, 2, *] Thomas D. Swinburne, [3, 4, †] 以及J¨org Neugebauer[2]
[1] *ASNR/PSN-RES/SEMIA/LSMA Centre d'études de Cadarache, Saint-Paul-lez-Durance, 13115, France*
[2] *Max Planck Institute for Sustainable Materials, Düsseldorf, 40327, Germany*
[3] *Department of Mechanical Engineering, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109, USA*
[4] *Aix-Marseille Université, CNRS, CINaM UMR 7325, Marseille 13288, France*（日期：2026年11月24日）

我们将此前提出的平均场键模型从单组分面心立方晶格推广到包含多种化学物种和子晶格的晶体，在无需统计采样的情况下，准确预测有限温度热力学。我们的推广以晶体的Wyckoff位置重新表述该模型，每个Wyckoff位置由一个原子表示，并求解其各近邻壳层中参考键的键密度。键-键关联函数由零温力常数构建，从而使晶体中每条键的偏离都能通过某一壳层参考键的线性函数表示。通过要求整个晶体具有单一的维里温度，并确保平均键长与晶体体积相容，实现热力学自洽性。我们使用采用Morse型键合势的单组分、二元和三元晶体的分子动力学模拟，对模型预测进行了验证；这些势能针对每个壳层，依据多个各向同性应变下经验原子间势的力常数进行参数化。在每种情况下，预测的键密度和热力学性质均与模拟结果一致，差异处于其统计不确定度范围内。我们讨论了将该模型与基于第一性原理和基础模型参数化的成键势相结合的策略，以便在无需统计采样的情况下，以 *ab initio* 精度预测复杂晶体的有限温度热力学。

I. 引言

材料的许多具有技术应用价值的性质，例如热膨胀、热容和相稳定性，会随温度变化，这在很大程度上是由晶格振动引起的 [1]。与零温性质不同，后者只需一个弛豫构型即可充分描述；这些性质则是系综平均，通常通过对大量热采样构型进行计算来评估 [2]。尽管现代高性能计算取得了显著进展，使用密度泛函理论（DFT）[3, 4]计算此类平均值的成本仍高得令人难以承受，因此有限温度下的热力学性质通常在谐性或准谐近似（QHA） [5, 6]框架内通过解析方法计算。

尽管 QHA 能够捕捉由声子频率对体积的依赖所产生的隐式非谐性，但它忽略了每个体积下潜在势能面所导致的显式非谐性；已有研究表明，这种忽略会导致升高温度下定性错误的热力学趋势 [7–9]。原则上，可以使用热力学积分（TI）精确计算显式非谐性，即沿着合适的耦合路径，对目标系统与参考系统之间的系综平均能量差进行积分 [10, 11]。然而在实践中，该路径上的每个点都需要收敛的系综平均值，并且所需采样构型的数量会随着两种系统势能面的差异而增加。为了加速这一收敛过程，人们采用了中间参考系统：它们的采样成本更低，同时更接近目标势能面；通过对其少量构型进行 DFT 计算，这些系统的自由能可以借助自由能微扰 [12] 提升至 从头算 精度 [7, 13–15]。另一种方法是采用有效谐振方法，例如温度相关有效势方法 [16–19]以及随机自洽谐振近似 [20–22], ；这些方法从热位移构型上的力中提取温度相关的力常数，并利用经温度重整化的声子频率近似热力学性质。虽然这些方法避免了 TI 的耦合路径，但仍然需要在每个所关注的体积和温度下进行采样。

由于每个采样构型都需要计算每个原子所受的力，因此超越准谐近似的计算成本取决于这类计算的次数及每次计算的相关成本。机器学习原子间势（MLIPs）降低了每次力计算的成本，同时其精度接近用于训练它们的密度泛函理论数据

基于 [23–25]进行训练。与密度泛函理论的立方级缩放不同，机器学习原子间势随原子数量线性缩放，在经验势能 [26, 27] 的效率与密度泛函理论的精度之间取得了折衷。此后，机器学习原子间势也发展成为通用势或基础模型 [28–36] ，其训练数据涵盖元素周期表中的大多数元素 [37, 38]。然而，对于热力学和振动性质，它们相较于密度泛函理论的精度，主要是通过零温势能面导出的量进行基准评估，即生成能和热力学——

* r.dsouza@mpi-susmat.de
† tswin@umich.edu

动力学稳定性 [39], 谐性声子 [40], 以及利用二阶和三阶力常数计算的晶格热导率 [41]。要评估其在有限温度热力学方面的精度，就需要针对每种感兴趣的晶体、体积和温度进行采样，而每次力计算的成本取决于基础模型的架构。由于不改变模型本身就无法降低这一成本，因此只能通过减少力计算次数来降低总计算开销。

一种完全消除有限温度力计算的替代方法是平均场键模型，由 Swinburne等人 [42]提出。该模型建立在Glensk等人 [9]的观察之上：对于面心立方晶体，由非谐第一近邻键构成的晶格所再现的显式非谐自由能，与从头算TI 的结果相差仅几 meV/atom。Swinburne等人表明，在等容系综中，可以通过从极化成键势出发，采用平均场处理键之间的几何约束，并施加热力学自洽性，解析地推导键密度，从而无需抽样即可计算此类键晶格的有限温度热力学性质。在我们先前的工作中， [43], 我们将平均场键模型扩展到具有任意函数形式的成键势：遵循局部非谐近似 [9]，利用目标势中原子的少量静态位移对成键势进行参数化。我们进一步引入能量-体积修正，以考虑目标势中未被成键势捕捉到的相互作用，从而使该模型能够用于等压系综。将扩展模型应用于面心立方铝和铜的专用机器学习原子间势后，其计算得到的非谐自由能在直至熔化温度的范围内，与TI所得结果相差仅几 meV/atom；热膨胀也具有类似的精度。然而，这两种表述都只考虑键密度中的第一近邻贡献，因此仅适用于原胞中含有一个原子的晶体。前一种表述足以描述面心立方晶体，因为其中的非谐性主要由第一近邻键主导 [9]，；但对于体心立方等晶格则不够，因为次近邻键的贡献同样重要 [44]。后一限制排除了所有有序多组分晶体，以及具有单一化学物种的多子晶格晶体，例如六方密堆积晶体。

在本研究中，我们通过根据晶体的 Wyckoff位置重新表述模型，将其推广到具有多个子晶格和化学物种的晶体中的任意近邻壳层。对于每个 Wyckoff位置上的一个代表性原子，我们求解每个壳层的参考键的键密度，并将晶体的热力学性质表示为按原子分数加权的Wyckoff位置平均值。该推广保留了原模型无需采样的特性，其中键之间的关联由晶体晶格的谐性响应导出，而非仅由其几何结构强加。键之间的耦合只需要松弛晶体的力常数，且与温度和原子质量无关。

通过对每个壳层施加体积约束，并对整个晶体施加单一的维里温度约束，来实现热力学自洽性；与每个壳层的参考键耦合的键，均从该参考键的两端分别取定，从而使两个 Wyckoff位置共有的键从任一端描述时都保持一致。

由于成键势可以根据任意来源进行参数化，例如根据目标势中Wyckoff位置的代表原子的静态位移进行参数化 [9, 43], 广义平均场键模型可以直接应用于密度泛函理论或基础模型。为了将模型误差与成键势本身的误差区分开来，我们在模型和用于验证模型的分子动力学（MD）模拟中，均使用相同的Morse型成键势；这些势针对每个壳层进行参数化，参数取自多个各向同性应变下经验原子间势的力常数。因此，该比较评估的仅是广义模型本身，而不是成键势再现其参数化所依据的经验原子间势的能力。本文所述方法的概览见图1。

本文的组织结构如下：第II 节阐述广义模型的理论，第III 节介绍晶体结构的选择、成键势的参数化，以及模型和分子动力学模拟的计算细节。第IV 节将模型的结果与所选晶体结构的分子动力学结果进行比较。第V节讨论模型的计算成本和局限性，以及将其应用于密度泛函理论和基础模型的策略。第VI节给出结论。

II. 理论

A. 原子和键的对称等价性

考虑一个含有 N 个原子、处于 d维空间中并受限于体积 $V_0(1+\epsilon)^d$ 的晶体，在各向同性应变 ϵ下，使得 $\epsilon = 0$ 对应于零温度下的弛豫晶体。对于晶胞在任意体积和温度下始终保持立方结构的晶体， ϵ可以精确描述晶胞的形变；而对于对称性较低的晶体， ϵ则将晶胞的形状固定为其零温值。位于位置$\mathbf{R}_i$ 的原子 i 属于 K 个彼此对称不同的Wyckoff位置 $\kappa(i) \in \{1, \ldots, K\}$之一，这些位置由弛豫晶体 [45]的空间群确定。每个Wyckoff位置 κ 均由 N_κ 个具有单一化学物种且原子分数为 $c_\kappa \equiv N_\kappa/N$的原子占据。由于属于同一Wyckoff位置的原子通过空间群对称操作相互关联，并具有相同的局域环境，因此我们选取任意一个原子 i_κ 来代表每个 κ。

原子 i_κ 的邻居原子可根据其与该原子的距离分组为 S_κ 个壳层，每个壳层 s 包含

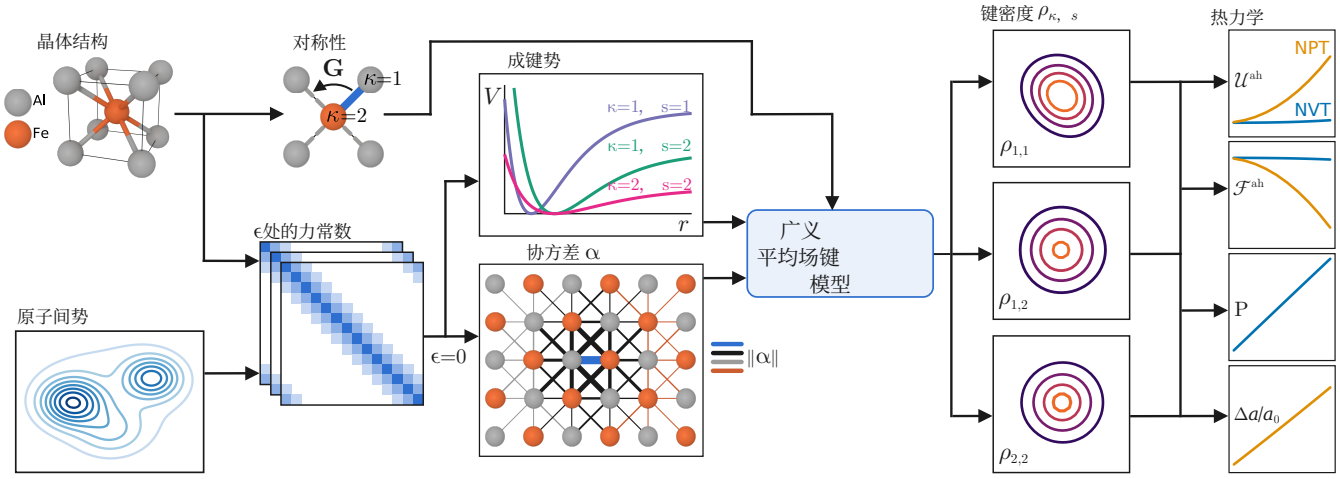

图1. 本文所述方法的概览，以 B2 AlFe 为例进行说明。晶体结构及其对称性通过**G**由参考键生成壳层中的每一条键，从而将晶体化简为每个 Wyckoff位置对应一个代表原子 κ 以及每个壳层对应一条参考键 s。利用若干个各向同性应变下原子间势的力常数对 Morse 型键合势进行参数化，同时利用 $\epsilon = 0$ 下的力常数获得以键为中心的团簇上的键 - 键协方差；随后，自洽模型给出键密度 $\rho_{\kappa,\ s}$ 以及热力学性质，即 NVT系综和 NPT系综中的非谐内能 $\mathcal{U}^{\mathrm{ah}}$ 与非谐自由能 $\mathcal{F}^{\mathrm{ah}}$ 、压力 P (NVT)以及晶格膨胀 $\Delta a/a_0$ (NPT)。

有$m_{\kappa,\ s}$个邻居原子，按 $l \in \{1, \ldots, m_{\kappa,s}\}$编列。如果距离相同的邻居原子在原子 i_κ的位点对称群作用下不构成单一轨道，我们就将每个额外轨道视为一个独立壳层。接着，我们将Wyckoff位置 κ的第 l个壳层 s 邻居键定义为

$$\mathbf{b}_{i_\kappa}^{(s,l)} \equiv \mathbf{R}_{n_{s,l}(i_\kappa)} - \mathbf{R}_{i_\kappa} \in \mathbb{R}^d, \tag{1}$$

其中，$n_{s,\ l}(i_\kappa)$ 是原子的 i_κ在壳层 s中的第 l个邻居的索引，并记作 $\mathbf{b}_\kappa^{(s,l)} \equiv \mathbf{b}_{i_\kappa}^{(s,l)}$ 。

在没有晶格振动的情况下，瞬时键 $\mathbf{b}_\kappa^{(s,l)}$在施加的应变 ϵ下退化为其平衡值 $\mathbf{a}_{\kappa,\ s,\ l}^{\epsilon}$ 。我们取壳层 s 的 $l = 1$ 键作为其参考键 $\mathbf{b}_{\kappa,\ s} \equiv \mathbf{b}_\kappa^{(s,1)}$，其平衡值为$\mathbf{a}_{\kappa,\ s}^{\epsilon} \equiv \mathbf{a}_{\kappa,\ s,\ 1}^{\epsilon}$，由此所有其他平衡键在$s$中均可表示为

$$\mathbf{a}_{\kappa,s,l}^{\epsilon} = \mathbf{G}_{\kappa,s,l}\, \mathbf{a}_{\kappa,s}^{\epsilon}, \tag{2}$$

其中 $\mathbf{G}_{\kappa,\ s,\ l}$ 是原子 i_κ的位点对称操作，它将参考键映射到第 l个键，并且$\mathbf{G}_{\kappa,\ s,\ 1} = \mathbb{I}$。矩阵 $\mathbf{G}_{\kappa,\ s,\ l}$ 将$\mathbf{G}_{1l}$（参考文献 [42], 中针对单个壳层和单个Wyckoff位置定义的对称操作推广到晶体中任意壳层和Wyckoff位置。

由于一个壳层中的所有邻居键都具有对称等价性，因此只需一个成键势 $V_{\kappa,\ s}$ 就足以表征与（κ，s）对相关的相互作用。此外，从原子 i_κ 连接到目标原子 $i_{\kappa'}$ 的键，无论从哪个位置观察，都是同一条物理键，因此两端都必须用相同的成键势来描述。我们将包含相同物理键的两个壳层称为互易对（κ，s）$\leftrightarrow$（κ'，s'）；当键连接同一 Wyckoff 位置上的两个原子时，这两个壳层重合，且 i_κ 的位点对称性会将 $\mathbf{a}_{\kappa,\ s}^{\epsilon}$ 映射到 $-\mathbf{a}_{\kappa,\ s}^{\epsilon}$。互易对两端的参考键通过 $\mathbf{a}_{\kappa',\ s'}^{\epsilon} = -\mathbf{Q}_{\kappa,\ s}\mathbf{a}_{\kappa,\ s}^{\epsilon}$相关，其中 $\mathbf{Q}_{\kappa,\ s}$ 是空间群操作的旋转部分，相应的成键势满足

$$V_{\kappa',s'}(-\mathbf{Q}_{\kappa,s}\mathbf{b}) = V_{\kappa,s}(\mathbf{b}). \tag{3}$$

我们注意到，这种互易性是施加于集合 $\{V_{\kappa,s}\}$上的一致性要求，而不是为每个（κ，s）对指定一个独立的成键势后自动产生的性质。从每个物理键的两端分别计数一次，还可进一步得到该键对的键数关系：$c_\kappa m_{\kappa,\ s} = c_{\kappa'} m_{\kappa',\ s'}$。

综上所述，上述关系将晶体从 N 个原子约化为 K 个代表原子，每个代表原子都由每个壳层中的一个参考键和一个成键势完全表征；晶体中的其他所有键及其相关相互作用均可由对称性推得。键的这种对称性约化是精确的，且仅由弛豫晶体的空间群决定。

B. 广义键晶格

尽管晶体中的相互作用已由 K 代表原子及其相关成键势完全确定，但总能量是整个晶体的属性，因此必须计入晶体中每个原子的贡献。由于 $V_{\kappa,s}$是相对于参考键$\mathbf{b}_{\kappa,s}^{\epsilon}$定义的，因此，评估壳层 s 中第 l 个邻居键的贡献，首先需要将该键旋转到参考系中

使用 $\mathbf{G}^{-1}_{i\ s\ l,,}$。按 Wyckoff位置 κ 对晶体总能量进行分组后，可表示为

$$U(\{\mathbf{b}\}) = \frac{1}{2}\sum_{\kappa=1}^{K}\sum_{i=1}^{N_\kappa}\sum_{s=1}^{S_\kappa}\sum_{l=1}^{m_{\kappa,s}} V_{\kappa,s}\left(\mathbf{G}^{-1}_{i,s,l}\mathbf{b}_i^{(s,l)}\right), \quad (4)$$

其中， i 为属于 κ的 N_κ 原子所对应的索引，而因子 $1/2$ 用于校正对每个键的两端求和时产生的重复计数。

对于一般原子 i，其全部邻居键$\{\mathbf{b}\}$ 是过完备的，必须将其限制在由材料相容性 $3N$所定义的维约束曲面$\{$（$\}\mathbf{b} = 0$） [42]上。**利用成对反对称性，相容性要求从同一原子**$^{(s,l)}$ $\mathbf{b}^{(s',l')}$ 出发的任意两个键 i 满足

$$\mathbf{b}_i^{(s,l)} - \mathbf{b}^{(s,l)}_{n_{s',l'}(i)} = \mathbf{b}_i^{(s',l')} - \mathbf{b}^{(s',l')}_{n_{s,l}(i)}. \quad (5)$$

式（5）直接由式（1）得到，因为每个键都是与其相连的两个原子的位置之差，因此无论这些原子的Wyckoff位置或种类如何，该式始终成立。

在给定应变 ϵ 和温度 T下，对除一个键以外的所有键在约束曲面上积分平衡分布 $\rho(\{\mathbf{b}\},\ \epsilon,\ T)$，即可得到该键的分布。将相应的热平均记为 $\langle\cdot\rangle$，我们将Wyckoff位置 κ 的壳层 s 的单键密度定义为

$$\rho_{\kappa,s}(\mathbf{b},\epsilon,T) \equiv \left\langle \delta\left(\mathbf{G}^{-1}_{\kappa,s,l}\mathbf{b}_\kappa^{(s,l)} - \mathbf{b}\right)\right\rangle, \quad (6)$$

根据第 IIA节中建立的对称等价性，该量与原子的选择 i 在 κ以及邻居键的选择 l在 s无关。我们注意到 $\rho_{\kappa,s}(\mathbf{b}\ \epsilon,\ T)$ 包含晶体中每个键的相关性，因为这些键受方程（5）中定义的相容性约束耦合。

Wyckoff位置 κ 每个原子的期望势能可写为

$$\mathcal{U}_\kappa(\epsilon,T) \equiv \frac{1}{2}\sum_{s=1}^{S_\kappa} m_{\kappa,s}\int V_{\kappa,s}(\mathbf{b})\,\rho_{\kappa,s}(\mathbf{b},\epsilon,T)\,d\mathbf{b}, \quad (7)$$

晶体每个原子的期望势能则由各Wyckoff位置上按原子分数加权的总和给出

$$\mathcal{U}(\epsilon,T) = \sum_{\kappa=1}^{K} c_\kappa\,\mathcal{U}_\kappa(\epsilon,T). \quad (8)$$

通过减去经典谐晶体的能量均分势能，可以得到内能中的非谐贡献，

$$\mathcal{U}^{\mathrm{ah}}(\epsilon,T) \equiv \mathcal{U}(\epsilon,T) - \frac{3}{2}k_{\mathrm{B}}T, \quad (9)$$

其中式（7）中的每个$V_{\kappa,s}$均相对于其在应变平衡键$\mathbf{a}^{\epsilon}_{\kappa,s}$处的值进行度量，使得$\mathcal{U}^{\mathrm{ah}}(\epsilon,T)$随 $T\to 0$而消失。于是非谐自由能直接由下式给出

$$\mathcal{F}^{\mathrm{ah}}(\epsilon,T) \equiv -T\int_0^T \frac{\mathcal{U}^{\mathrm{ah}}(\epsilon,T')}{(T')^2}\,dT'. \quad (10)$$

对于 $K=1$， $S_1=1$，方程（7）–（10）恰好还原了参考文献 [42]中的方程（5）和（7）。

C. T完全相关的平均场近似化

对相容性约束施加以下平均场近似，可防止同一原子发出的壳层中任意两个键独立移动：

$$\mathbf{b}_\kappa^{(s,l)} - \mathbf{b}_\kappa^{(s,l')} = \mathbf{a}^{\epsilon}_{\kappa,s,l} - \mathbf{a}^{\epsilon}_{\kappa,s,l'}. \quad (11)$$

这意味着，固定一个键相对于其平衡值的偏差，就能完全确定壳层中的其他所有键。将其与分子动力学模拟得到的键统计进行比较后发现，上述近似的限制过于严格，尤其是对于反平行键对，因此需要对它们之间的相关性进行解析修正 [42]。尽管这种修正适用于包含反平行键对的任意壳层，但壳层中的参考键与晶体中所有其他键之间的关联仍未得到考虑。因此，我们用一种协方差导出的耦合关系替换式（11），以量化晶体中的每个键对壳层参考键变化的响应。

令 $\delta\mathbf{b} \equiv \mathbf{b} - \mathbf{a}^{\epsilon}$ 表示键相对于其应变平衡值的偏差。我们将晶体中键$\mathbf{b}^{(s',l')}{}_i$ 的偏差近似为参考键$\mathbf{b}_{\kappa,s}$偏差的线性函数，使得

$$\delta\mathbf{b}_i^{(s',l')} \approx \left\langle \delta\mathbf{b}_i^{(s',l')} \mid \delta\mathbf{b}_{\kappa,s}\right\rangle = \boldsymbol{\alpha}_{\kappa,s,i,s',l'}\,\delta\mathbf{b}_{\kappa,s}, \quad (12)$$

其中$\boldsymbol{\alpha}_{\kappa、\ s、\ i、\ s'、\ l'}$ 是相应的归一化协方差矩阵，我们将在第IID节推导该矩阵。式（12）给出了谐和键涨落 [46, 47], 的联合高斯分布的精确条件期望，此处通过舍弃相应的方差对其进行了近似。与式（11）不同，这种耦合并不局限于共享同一原子的键，而是扩展到与参考键具有不可忽略协方差的任意键，包括同一原子其他壳层中的键、同一 Wyckoff位置上其他原子的键，以及完全不同 Wyckoff位置上的原子所形成的键。

结合式（12）以及第$\mathbf{G}_{i、\ s'、\ l'}$ 节的对称操作IIA，可将式（11）定义的共享运动推广到任意壳层和原子

$$\tilde{\mathbf{b}}_i^{(s',l')} \equiv \mathbf{G}^{-1}_{i,s',l'}\boldsymbol{\alpha}_{\kappa,s,i,s',l'}\left(\mathbf{b} - \mathbf{a}^{\epsilon}_{\kappa,s}\right) + \mathbf{a}^{\epsilon}_{\kappa(i),s'}, \quad (13)$$

将其代入式（4），即可得到 Wyckoff 壳层 s 的完全相关平均场有效势

关闭位置 κ,

$$\tilde{V}_{\kappa,s}(\mathbf{b},\epsilon)=\frac{1}{2}\sum_{\kappa'=1}^{K}\sum_{i=1}^{N_{\kappa'}}\sum_{s'=1}^{S_{\kappa'}}\sum_{l'=1}^{m_{\kappa',s'}}V_{\kappa',s'}\left(\tilde{\mathbf{b}}_i^{(s',l')}\right), \quad (14)$$

形式上对晶体中的每一条键求和。实际上，我们将求和范围限制为由参考键的两个原子及其在所保留壳层内的邻原子构成的团簇中的键（图 2）。两端均位于该团簇内的键从任一端枚举，并赋予权重 1/2，如式（4）所示；而延伸至团簇之外的键只枚举一次，权重设为 1，从而确保每条物理键恰好计数一次。由于互易对中两个壳层的团簇由相同的原子构成，只是分别从两端观察，因此它们的有效势满足 $\tilde{V}_{\kappa',s'}(-\mathbf{Q}_{\kappa,s}\mathbf{b}\ \epsilon) = V_{\kappa,s}(\mathbf{b}\ \epsilon)$，因此，共享键从任一端描述时均相同。

平均场单键密度如下，为 ˜玻尔兹曼逆$V_{\kappa,\ s}$,

$$\rho_{\kappa,s}(\mathbf{b},\epsilon,T)\equiv\frac{1}{Z_{\kappa,s}(\epsilon,T)}\exp\left[-\frac{\tilde{V}_{\kappa,s}(\mathbf{b},\epsilon)}{k_{\mathrm{B}}T}\right], \quad (15)$$

其中 $Z_{\kappa,\ s}(\epsilon,\ T)\ \equiv\ \int\exp\left[-\tilde{V}_{\kappa,s}(\mathbf{b}',\ \epsilon)/k_{\mathrm{B}}T\right]d\mathbf{b}'$，这是对参考文献 [42] 中公式（15）的推广。

在公式（14）中仅保留从代表原子枚举的 s 壳层的键、$i=i_\kappa$ 以及 $s'=s$,

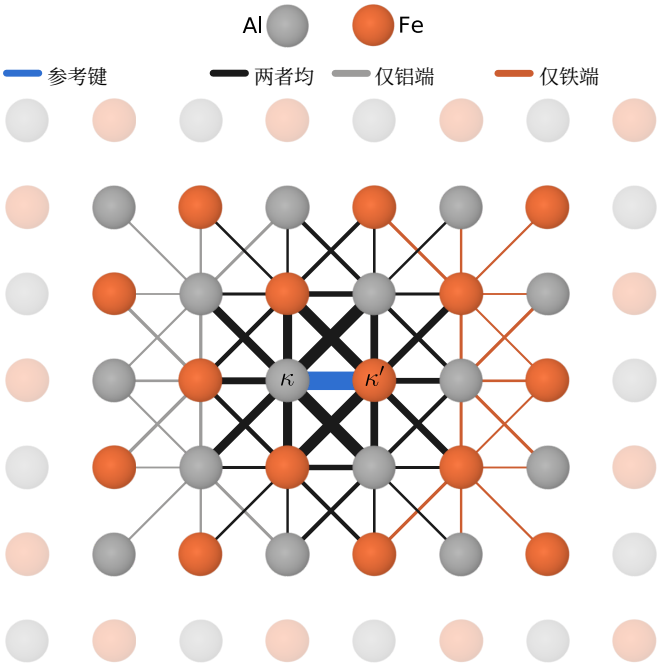

图 2. $\tilde{V}_{\kappa,\ s}$（公式（14））表示具有两个近邻壳层的二维 B2 类似物中 Al–Fe 参考键（蓝色）的以键为中心的簇。黑色键从两端均可到达，灰色和橙色键则只能分别从 Al 端或 Fe 端到达。键宽度与 $\|\boldsymbol{\alpha}\|$（公式（22））成比例。褪色的原子位于簇外，未计入求和。

当$\boldsymbol{\alpha}_{\kappa,\ s,\ i_\kappa,\ s,\ l'}=\mathbb{I}$对于每个 $l'\in\{1,\ldots,m_{\kappa,s}\}$时，该表达式恒等地化简为参考文献 [42]公式（12）中的平均场有效势。因而，将公式（12）限制为单个原子的单个壳层时，可以将无关联平均场键模型作为该公式的平凡极限恢复。 然而，参考文献 [42], 公式（13）–（15）中的关联修正并不是同一形式的特例，因为它源自针对反平行键对的精确相容性解，而不是耦合系数。

D. 从海森矩阵得到的键对协方差

我们根据总能量 $\boldsymbol{\alpha}_{\kappa,\ s,\ i,\ s',\ l'}$ 的海森矩阵，确定第 IIC 节中引入的归一化协方差矩阵 U，其定义见公式（4），在此表示为原子位置的函数:

$$\boldsymbol{\Phi}_{ij}\equiv\left.\frac{\partial^2 U}{\partial\mathbf{R}_i\,\partial\mathbf{R}_j}\right|_{\{\mathbf{R}\}=\{\mathbf{R}^\epsilon\}}, \quad (16)$$

其中，$\boldsymbol{\Phi}$ 是非质量加权力常数矩阵。为简单起见，我们考虑应变为 $\epsilon=0$时弛豫晶体在零温度下的力常数，并在本小节中省略各向同性应变标记。

在经典谐近似下，原子位移围绕其平衡位置 $\delta\mathbf{R}_i\equiv\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_i^0$ 的正则分布为高斯分布，其协方差为

$$\langle\delta\mathbf{R}_i\otimes\delta\mathbf{R}_j\rangle=k_{\mathrm{B}}T\,[\boldsymbol{\Phi}^+]_{ij}, \quad (17)$$

其中，上标 $^+$ 表示 Moore-Penrose伪逆，这是因为在晶体发生均匀平移时 [48], 是奇异的。由于直接求 $\boldsymbol{\Phi}$ 矩阵的逆并不实际可行，我们利用弛豫晶体的周期性；其原胞包含 $3N\times3N$ 个基元位点 $B\geq K$ $\mu(i)\in\{1,\ldots,B\}$。利用布洛赫定理，将式（16）分块对角化为每个波矢 $3B\times3B$对应的动力学矩阵 $\mathbf{D}(\mathbf{q})$，其中$\mathbf{q}$为固定原子 i在基元位置 μ处的情形,

$$\mathbf{D}_{\mu\mu'}(\mathbf{q})=\sum_{j\,:\,\mu(j)=\mu'}\boldsymbol{\Phi}_{ij}\,e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_j-\mathbf{R}_i)}. \quad (18)$$

这与 i的选择无关，因为根据平移对称性，任何具有$\mu(i)=\mu$ 的原子都会得到相同的结果。与传统的声子动力学矩阵不同，式（18）未进行质量加权，因此式（17）可改写为

$$\langle\delta\mathbf{R}_i\otimes\delta\mathbf{R}_j\rangle=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{N_c}\sum_{\mathbf{q}}\mathbf{D}^+_{\mu(i)\mu(j)}(\mathbf{q})\,e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j)}, \quad (19)$$

其中 N_c 是原胞数。

由于 $\boldsymbol{\Phi}$是在有限周期性超胞上计算的，式（19）中的$\mathbf{q}$求和遍历与该超胞相容的波矢，因此是精确的，无需

单独收敛的波矢网格 [6]。动力学矩阵$\mathbf{D}(\mathbf{q})$仅在$\mathbf{q}=0$处是奇异的，此时其零空间对应于晶体的均匀平移，并通过伪逆 [48]将其移除。由于键偏差是位移之差，它们不受这一移除操作的影响。对于任意一对基元位点（$\mu(i)$ $\mu(j)$），式（19）也与原子质量无关，因此无需修改即可适用于具有任意数量化学物种的晶体（附录A）。

我们用 $r_1 \equiv i_\kappa$ 和$r_2 \equiv n_{s,1}(i_\kappa)$ 表示构成参考键$\mathbf{b}_{\kappa,s}$的两个原子，用 $i_1 \equiv i$和 $i_2 \equiv n_{s',l'}(i)$ 表示构成键$\mathbf{b}_{i,s',l'}$的两个原子，其中 l' 遍历壳层 s'中的每个邻居。键偏差随后定义为原子位移之差

$$\delta\mathbf{b}_{\kappa,s} = \delta\mathbf{R}_{r_2} - \delta\mathbf{R}_{r_1}; \quad \delta\mathbf{b}_{i,s',l'} = \delta\mathbf{R}_{i_2} - \delta\mathbf{R}_{i_1}, \tag{20}$$

其协方差根据双线性关系可写为

$$\mathrm{Cov}\big(\delta\mathbf{b}_{i,s',l'}, \delta\mathbf{b}_{\kappa,s}\big) = \big\langle \delta\mathbf{R}_{i_2} \otimes \delta\mathbf{R}_{r_2} \big\rangle - \big\langle \delta\mathbf{R}_{i_2} \otimes \delta\mathbf{R}_{r_1} \big\rangle - \big\langle \delta\mathbf{R}_{i_1} \otimes \delta\mathbf{R}_{r_2} \big\rangle + \big\langle \delta\mathbf{R}_{i_1} \otimes \delta\mathbf{R}_{r_1} \big\rangle, \tag{21}$$

其中每一项均由式（19）计算得到。除以参考键的自协方差$\mathbf{C}_{\kappa,s} \equiv \mathrm{Cov}(\delta\mathbf{b}_{\kappa,s}, \delta\mathbf{b}_{\kappa,s})$ 后可得

$$\boldsymbol{\alpha}_{\kappa,s,i,s',l'} = \mathrm{Cov}\big(\delta\mathbf{b}_{i,s',l'}, \delta\mathbf{b}_{\kappa,s}\big)\, \mathbf{C}_{\kappa,s}^{-1}, \tag{22}$$

这将协方差转化为一个系数矩阵，用于预测任意键对参考键单位偏差的线性响应。式（21）中的每一项都含有相同的 $k_\mathrm{B}T$ 因子，该因子在式（22）中完全抵消。因此，矩阵 $\boldsymbol{\alpha}_{\kappa,s,i,s',l'}$ 可根据给定超胞的力常数精确计算，与温度和原子质量无关。由于每个键偏差都是原子位移之差，式（12）预测的偏差是单个位移场之差，该位移场对应于在固定 $\delta\mathbf{b}_{\kappa,s}$条件下原子位移的条件均值，并且恒等满足式（5）。对于谐波键合势以及对键进行未截断求和的情况，同一位移场是在固定 $\delta\mathbf{b}_{\kappa,s}$条件下晶体的最低能量构型，因此 $\tilde{V}_{\kappa,s}$ 可化为 $\frac{1}{2}k_\mathrm{B}T\,\delta\mathbf{b}^\top\mathbf{C}_{\kappa,s}^{-1}\delta\mathbf{b}$，且平均场单键密度可恢复精确的谐波单键密度。因此，对于谐波键合势，完全关联平均场近似是精确的。对于非谐势，每个成键势仍完整地参与 $V_{\kappa,s}$，近似误差仅来自键之间的谐波耦合、式（14）中对键求和的截断，以及偏离 $\epsilon = 0$ 时协方差的应变依赖性。

E. 热力学自洽性

平均场单键密度 $\rho_{\kappa,s}(\mathbf{b}, \epsilon, T)$ 从构造上并不能保证满足体积约束。由于非谐键合势在其极小值附近是不对称的，由完全相关的平均场有效势 $\tilde{V}_{\kappa,s}(\mathbf{b}, \epsilon)$ 预测的平均键 $\langle\mathbf{b}\rangle_{\kappa,s}$ 通常会偏离由应变施加的平衡键$\mathbf{a}_{\kappa,s}^{\epsilon}$。参考文献 [42] 通过单个拉格朗日乘子强制实施体积约束；在此基础上，我们通过添加一个乘子

$\lambda_{\kappa,s}(\epsilon, T)$ 到每个 Wyckoff位置的每个壳层的有效势中，使得式（14）变为

$$\tilde{V}_{\kappa,s}(\mathbf{b}, \epsilon) \;\to\; \tilde{V}_{\kappa,s}(\mathbf{b}, \epsilon) + \lambda_{\kappa,s}(\epsilon, T)\, \hat{\mathbf{a}}_{\kappa,s} \cdot \mathbf{b}, \tag{23}$$

其中 $\hat{\mathbf{a}}_{\kappa,s} \equiv \mathbf{a}_{\kappa,s}^{\epsilon}/|\mathbf{a}_{\kappa,s}^{\epsilon}|$。随后对每个 $\lambda_{\kappa,s}(\epsilon, T)$ 求解，使其满足

$$\langle\mathbf{b}\rangle_{\kappa,s} \cdot \hat{\mathbf{a}}_{\kappa,s} = |\mathbf{a}_{\kappa,s}^{\epsilon}|, \tag{24}$$

在所有壳层中施加体积约束。

然而，式（24）并未说明$\rho_{\kappa,s}(\mathbf{b}, \epsilon, T)$ 是否能够复现目标温度 T。壳层 s 对 Wyck- off 位置 κ 的维里温度的贡献为

$$T_{\kappa,s}^{\mathrm{vir}}(\epsilon, T') \equiv \frac{m_{\kappa,s}}{2dk_\mathrm{B}} \big\langle \delta\mathbf{b} \cdot \nabla V_{\kappa,s}(\mathbf{b}) \big\rangle_{\kappa,s}, \tag{25}$$

其中，$\langle\cdot\rangle_{\kappa,s}$ 表示对 $\rho_{\kappa,s}(\mathbf{b}, \epsilon, T')$ 的平均，并且$\delta\mathbf{b} = \mathbf{b} - \mathbf{a}_{\kappa,s}^{\epsilon}$表示代表性原子 κ的维里温度，该温度通过对其壳层求和得到，即

$$T_{\kappa}^{\mathrm{vir}}(\epsilon, T') \equiv \sum_{s=1}^{S_\kappa} T_{\kappa,s}^{\mathrm{vir}}(\epsilon, T'). \tag{26}$$

我们求解一个单一的有效温度 T，在该温度下计算每个 $\rho_{\kappa,s}(\mathbf{b}, \epsilon, T)$，使晶体的按原子分数加权的维里温度恢复为目标温度，即

$$\sum_{\kappa=1}^{K} c_\kappa\, T_{\kappa}^{\mathrm{vir}}(\epsilon, \tilde{T}) = T, \tag{27}$$

其中，对于 $K = 1$，该模型简化为参考文献 [42]中的维里修正平均场键模型。我们注意到，方程（27）仅约束晶体平均值，各个 Wyckoff位置的维里温度可能高于或低于 T。因此，方程（9）中扣除的能量均分项按每个 Wyckoff位置计算为$3/2k_\mathrm{B}T_{\kappa}^{\mathrm{vir}}(\epsilon, \tilde{T})$，其按原子分数加权后的总和可恢复方程（$3/2k_\mathrm{B}T$ 27）中的。

壳层 s对 Wyckoff位置 κ 的压力贡献为

$$P_{\kappa,s}(\epsilon',T') \equiv -\frac{m_{\kappa,s}P_0(\epsilon')}{2}\left\langle \mathbf{a}_{\kappa,s}^{\epsilon'}\cdot\nabla V_{\kappa,s}(\mathbf{b})\right\rangle_{\kappa,s}, \quad (28)$$

其中 $P_0(\epsilon') \equiv N/[dV_0(1+\epsilon')^d]$，对壳层求和并按Wyckoff位置的原子分数加权后，即得到晶体的压力

$$P(\epsilon,T) = \sum_{\kappa=1}^{K} c_\kappa \sum_{s=1}^{S_\kappa} P_{\kappa,s}(\epsilon,\tilde{T}). \quad (29)$$

结合式（24）和（27，可将等容（NVT系综）的自洽条件推广至多个Wyckoff位置和壳层。该条件由参考文献 [43], 中的式（18）给出。在等压（NPT系综）中，还需求解应变 ϵ，使得 P（ϵ，T）与目标压力相符；并在每个 ϵ试值下重新求解式（24）和（27），从而将参考文献 [43]中的式（20）所给出的NPT条件推广至此。

结合第II节C中的键中心有效势，单个有效温度可确保互易对的两个壳层对其共享的~ ~键作出相同描述。由于$V_{\kappa',s'}(-\mathbf{Q}_{\kappa,s}\mathbf{b}\ \epsilon) = V_{\kappa,s}(\mathbf{b}\ \epsilon)$和$\hat{\mathbf{a}}_{\kappa',s'} = -\mathbf{Q}_{\kappa,s}\hat{\mathbf{a}}_{\kappa,s}$，式（24）给出$\lambda_{\kappa',s'} = \lambda_{\kappa,s}$~，且两个密度满足$\rho_{\kappa',s'}(-\mathbf{Q}_{\kappa,s}\mathbf{b}\ \epsilon,T) = \rho_{\kappa,s}(\mathbf{b}\ \epsilon,T)$。根据式（3）和第IIA节的键数，共享键从任一端对维里温度和压力的贡献也相同。具有单个Wyckoff位置的晶体无需任何特殊处理，也满足相同的条件。

III. 方法

A. 晶体结构的选择

为展示推广模型的各项特征，我们选取了六种复杂程度递增的晶体结构（表I），每种结构分别突出其中一个或多个特征。在单元系统中，面心立方铝（A1）将该推广模型与原始公式联系起来，后者此前已通过面心立方晶体的分子动力学 [42, 43]验证。其非谐性主要由第一最近邻壳层决定，而更远的壳层自身不具有成键势，用于单独检验第IIC 节中的耦合。体心立方 Fe（A2）同样具有单个Wyckoff位置和单一化学物种，但它突出体现了多个具有自身成键势的壳层所作的贡献；在这种晶格中，次近邻的贡献不可忽略 [44]。六方密排镁（A3）在单个Wyckoff位置内增加了第二个基元位置，用于检验通过第IIA节的对称操作，将每个原子化归为其代表原子的处理。二元体系 AlFe（B2）具有两个化学物种不同的Wyckoff位置，它们共享单个键壳层，这是连接两个Wyckoff位置的互易对的最简情形，如第IIE节所述。$AlFe_3$ （$D0_3$）具有三个Wyckoff位置，但只有两种化学物种，因此模型必须将两个 Fe 位置彼此区分；同时，其共享键将三个位置全部耦合起来。三元体系 Al_2FeNi（$L2_1$）是一种赫斯勒合金 [49]，将三种化学物种与三个Wyckoff位置结合起来，一次性检验该推广模型的所有特征。这六种晶体结构采用五种不同的参考势进行参数化，其中四种为嵌入原子法（EAM）[26]，一种为角依赖势（ADP） [27], ，从而提供具有不同刚度和非谐性的成键势。

B. 成键势的参数化

尽管平均场键模型不受成键势函数形式的限制，但在本文中，我们更倾向于选择一种快速、简单且易于复现的形式，而不是选择根据参考文献 [43] 中的局域非谐近似 [9] 直接拟合机器学习原子间势所得的灵活且更精确的成键势。为此，我们选取如下形式的中心莫尔斯型势

$$V(r) = D_e\left(1-e^{-\alpha(r-r_0)}\right)^2, \quad (30)$$

其中 $r = |\mathbf{b}|$，该势按构造具有非谐性，并且每个壳层仅由三个参数定义。每个壳层的参数均根据表 I 中相应经验原子间势的力常数进行标定；这些力常数通过对表 II 所列模拟晶胞中的 0.01 Å 施加有限位移计算得到。每个壳层的曲率取其键的力常数块沿纵向的投影，即 $k = -\hat{\mathbf{a}}_{\kappa,s,l}\cdot\mathbf{\Phi}_{i\,n_{s,l}(i)}\cdot\hat{\mathbf{a}}_{\kappa,s,l}$，并在该壳层的各个键之间取平均，而 $\mathbf{\Phi}$ 的横向分量则被舍弃。平衡键长 r_0 固定为每个壳层的参考键长，因此仅剩下 D_e 和 α 两个自由参数。然而，单个力常数矩阵只能确定一个体积下的曲率 $k \equiv V''(r_0) = 2D_e\alpha^2$，从而只得到一个关于两个未知数的方程。

因此，我们在各向同性应变 $\epsilon \in [-0.07, 0.07]$ 下评估额外的海森矩阵，在不同键长处对曲率 k 进行采样。围绕 r_0 的曲率随后可得

$$k(r) = 2D_e\alpha^2\left(2e^{-2\alpha(r-r_0)} - e^{-\alpha(r-r_0)}\right), \quad (31)$$

给出闭式估算 $\alpha_0 = -(dk/dr)/(3k)$ 和 $D_{e,\,0} = k/(2\alpha_0^2)$，其中 k 直接根据参考体积下的力常数测得，而 dk/dr 则通过对所有应变体积下的键长进行线性最小二乘拟合得到。我们使用此估算值来初始化对方程（31）进行的非线性最小二乘拟合，拟合对象为采样得到的（r，k）对，从而得到每个壳层的参数 D_e 和 α 。由于互易对的两端共享相同的力常数块和键长，拟合参数满足方程（3）中的互易性。若某个壳层的 k 在

表 I. 用于验证广义平均场键模型的晶体结构。每个体系的选择都旨在隔离广义化的某一独特特征。

公式	斯特鲁克图报告符号	空间群	Wyckoff位置	参考势
Al	A1（面心立方）	$Fm\bar{3}m$	铝： $4a$	Mendelev *et al.* [50]（嵌入原子法）
Fe	A2（体心立方）	$Im\bar{3}m$	铁： $2a$	Starikov *et al.* [51]（角依赖势）
Mg	A3（六方密堆积）	$P6_3/mmc$	镁： $2c$	Sun *et al.* [52]（嵌入原子法）
AlFe	B2	$Pm\bar{3}m$	铝： $1a$，铁： $1b$	Mendelev *et al.* [53]（嵌入原子法）
$AlFe_3$	$D0_3$	$Fm\bar{3}m$	铝： $4a$，铁： $4b$，铁： $8c$	Mendelev *et al.* [53]（嵌入原子法）
铝$_2$FeNi	$L2_1$（赫斯勒）	$Fm\bar{3}m$	铝： $8c$，Ni： $4b$，铁： $4a$	Hayakawa 和 Xu [54]（嵌入原子法）

在参考体积下为负，则对应的是反恢复方向，而非真正的势阱；因此不赋予势能（$D_e = \alpha = 0$），而不是拟合出不符合物理的结果。随附数据集 [55] 提供了六种结构中每个壳层和 Wyckoff位置对应的拟合参数。

C. 计算细节

本文所用的对称性数据集取自 spglib [45] 软件包，所有分子动力学模 [56]拟均使用 LAMMPS 完成。广义平均场键模型已在随附代码 [57]中实现。第 IIC节中定义的团簇，将参考键两端各自的邻居原子扩展至所保留的壳层数，并舍弃协方差 $\|\boldsymbol{\alpha}_{\kappa,\, s,\, i,\, s',\, l'}\| < 10^{-3}$ 。由对称性或互易性相关联且共享单一键密度的壳层只需计算一次。有效势在包含 $15 \times 15 \times 15$ 个点的网格上求值，并通过三次样条插值到包含 $51 \times 51 \times 51$ 个点的网格上，在该网格上计算单键密度。

每种结构的邻居壳层、模拟晶胞和原子总数列于表 II中。我们使用相同的模拟晶胞来计算力常数并进行分子动力学模拟，以确保模型和分子动力学模拟描述的是同一个有限周期晶体，并且进入式（19）的公度波矢相同。对于每种结构，所保留的壳层以及以键为中心的团簇中更远的壳层均完全位于模拟晶胞长度的一半以内，因此没有任何键或力常数块会将一个原子与其自身的周期映像耦合，同时成键势的参数化也不受晶胞大小影响。由于协方差和分子动力学模拟使用相同的超胞，对二者的比较不受有限尺寸效应影响。

对于镁， c/a 该比值固定为其零温值，因为第IIA节中的各向同性应变并不能独立约束六方晶胞的两个晶格参数。由于 EAM 预测的 c/a 比值偏离理想值（1.628，而理想值为 1.633），在理想六方密堆积晶格中原本会构成单一简并壳层的十二个邻居原子，因而分裂为两个彼此接近但不同的距离（3.178 和 3。184° Å），并作为独立壳层保留。

表 II. 以位点对称性轨道计数的邻居壳层、用于海森矩阵和分子动力学模拟的模拟晶胞，以及每种结构的原子总数。

公式	近邻壳层	模拟晶胞	原子
Al	3	$5 \times 5 \times 5$	500
Fe	3	$6 \times 6 \times 6$	432
Mg	3	$5 \times 5 \times 5$	500
AlFe	2	$6 \times 6 \times 6$	432
$AlFe_3$	2	$4 \times 4 \times 4$	1024
铝$_2$铁Ni	2	$4 \times 4 \times 4$	1024

我们在分子动力学模拟中使用了与广义平均场键模型相同的 Morse型键合势，而不是表I中的参考势，从而使任何不一致都反映模型本身的精度，而非多体参考势的截断误差。通过固定的键拓扑，为每个键指定其所属壳层的成键势，以确保分子动力学模拟严格采样式（4）的哈密顿量。模型和分子动力学参考体系均在 100 K 到 1000 K 之间等间隔选取的十个温度下进行评估。每个温度均进行五次独立运行，采用 1 fs 的时间步长，包含 10 000 步平衡化和 25 000 步生产运行；NVT系综使用 Langevin 恒温器，NPT系综另使用各向同性 Nos´é-Hoover 恒压器，以维持零压力。

通过从势能中减去 $3N - 3$ 振动自由度的谐贡献 $\mathcal{U}_{\mathrm{MD}}^{\mathrm{ah}} = [U_{\mathrm{MD}} - 1/2\ 3N - 3\ k_{\mathrm{B}}T \quad]/N \qquad T$（$_{\mathrm{kinMD}}$），得到分子动力学模拟中的每原子非谐内能，其中$_{\mathrm{kinMD}}$是瞬时动温，而 -3 对应于质心修正。在 NPT系综中，还要减去采样应变下晶格的静态能量，以使结果与公式（9）保持一致。通过对每次运行进行分块平均来计算均值和标准误差，以计及时间相关性，然后将五次独立运行的结果合并。由于公式（10）要求 $\mathcal{U}_{\mathrm{MD}}^{\mathrm{ah}}$ 在低于最低采样温度的范围内一直取值至 $T = 0$，因此我们使用加权最小二乘法将分子动力学数据拟合为 $\mathcal{U}_{\mathrm{MD}}^{\mathrm{ah}}(T) = \sum_{n=2}^{4} a_n T^n$，不包含常数项，因为我们预期当 $\mathcal{U}_{\mathrm{MD}}^{\mathrm{ah}} \to 0$趋于 $T \to 0$时，而线性项已被排除，因为谐贡献已经去除。随后，公式（10）可进行解析积分，得到

得到 $\mathcal{F}^{\mathrm{ah}}_{\mathrm{MD}}(T) = -\sum_{n=2}^{4} a_n T^n/(n-1)$，其标准误差由拟合系数协方差传播得到。$\mathcal{F}^{\mathrm{ah}}$ 模型的结果通过使用公式（10）在相同温度范围内进行梯形积分获得，并从最低的两个温度向 $T = 0$进行线性外推。

IV. 结果

图3–8 分别总结了一种晶体结构，其晶胞如 (a) 图所示。(b)–(d) 图展示了在 1000 K（所考虑的最高温度，也是密度非谐畸变最大的温度）下，NVT系综中最相关壳层的键密度；填充等值线表示分子动力学结果，线条等值线表示已收敛的广义平均场键 (MFB) 模型结果。(e)–(h) 图分别展示了整个温度范围内的非谐内能、非谐自由能、压力和晶格膨胀；阴影区域表示五次独立运行中分子动力学参考结果的标准误差。压力仅针对NVT系综展示，此时应变固定，压力为预测值；晶格膨胀仅针对NPT系综展示，此时通过求解应变使其符合目标压力，而膨胀为预测值。

对于全部六种结构，MFB模型都能再现分子动力学的键密度；在整个温度范围内，其热力学结果与分子动力学的结果相符，差异在标准误差范围内。偏差在最高温度下最大，但仍远低于 1meV/原子的阈值。以下各小节仅在某种结构能够检验超越上述一致性的推广特性时，才对其进行讨论。

对于每种结构，$\mathcal{U}^{\mathrm{ah}}$ NPT系综中的非谐内能都高于NVT系综中的非谐内能。由于每种成键势都是相对于应变平衡键处的势能值来度量的（第IIB节），$\mathcal{U}^{\mathrm{ah}}$ 不包含应变晶格的静态能量，只包含超出谐性值的热涨落能量。因此，谐晶体在任意体积下都有 $\mathcal{U}^{\mathrm{ah}} = 0$；两个系综测量的都是成键势的显式非谐性，其中NVT系综对应弛豫晶体的固定体积，NPT系综对应热膨胀后的体积。在 $\epsilon = 0$ NVT系综中，键在各自成键势的极小值附近涨落，此处非谐性最弱，且 $\mathcal{U}^{\mathrm{ah}}$ 和 $\mathcal{F}^{\mathrm{ah}}$ 均保持在 $\pm 2\mathrm{meV}$/原子以内，适用于每种结构。在NPT系综中，热膨胀使键伸长，超过 r_0，进入成键势较软且不对称性更强的吸引区间；此时，相同的热涨落会采样到非谐性显著更强的势能面。

我们重申，图 3–8 中给出的数值反映的是仅根据零温下参考原子间势在若干体积处的曲率（第IIIB节）参数化得到的 Morse 型成键势的非谐性，而不是参考原子间势本身的非谐性。因此，全文相关的比较是采用相同成键势的 MFB模型与分子动力学之间的比较，而不是与任何其他模拟或实验进行比较。六种晶体结构中每种结构的每个壳层和 Wyckoff位置的键密度均已提供于随附的数据集 [55]。

A. 单元系统

作为基准情形，面心立方铝仅含一种化学物种，占据一个Wyckoff位置，并保留三个最近邻壳层。其中，只有第一壳层具有成键势，第二和第三壳层则未赋予成键势 [55]。因此，图 3 的面板 (c) 和 (d) 中，第二和第三壳层的键密度完全由它们通过方程 (13) 与第一壳层的耦合决定；MFB模型不仅再现了这三个壳层，也再现了由此得到的两种系综中的热力学性质。

体心立方 Fe 同样仅含一种化学物种，占据一个Wyckoff位置，并保留三个最近邻壳层；但与面心立方铝不同的是，它的第一和第二近邻壳层各自都具有成键势。图 4 的面板 (b)–(d) 展示了三个壳层各自的 Fe-Fe 键密度，其中平均场线轮廓与每个壳层的分子动力学采样密度形状高度吻合，包括最近邻壳层偏离简单径向对称形式的情况。面板 (e)–(h) 显示，这种高度吻合也延续到了系综平均热力学性质：广义平均场键模型预测的非谐内能和自由能、压力及晶格膨胀，在两种系综的整个温度范围内都与分子动力学结果相符。

六方密排镁检验了将两个基元位点简化为一个代表原子的做法。其非理想 c/a 比值将十二个第一近邻原子分成两个轨道：六个位于面内，六个位于面外，并将它们作为独立壳层保留（见第IIIC节）。与面心立方铝一样，只有第一物理近邻壳层具有成键势，但该壳层被分成了两个各自具有成键势的壳层。尽管两个壳层的键长几乎相同，但如图5的面板（b）和（c）所示，它们的键密度形状不同：一个更接近轴对称，另一个则沿长轴延伸，而MFB模型再现了这一点。我们注意到，第二近邻原子的成键势（由于第一壳层的分裂而成为第三壳层）在参考体积处具有负曲率，因此不赋予其成键势。与面心立方铝类似，面板（d）中的该壳层键密度完全由其通过公式（13）与前两个壳层的耦合决定，而其与MD结果的一致性则直接检验了这种耦合。

B. 二元体系

AlFe具有B2结构，是由两个Wyckoff位置连接成互易对的最简情形。图6 的面板（b）展示了第一壳层的Al-Fe键密度；在我们的测试中，这是两个Wyckoff位置之间唯一共享的壳层，按构造从任一端观察都完全相同（见第IIE节）。面板（c）和（d）展示了两个Wyckoff位置的第二壳层，即Al-Al和Fe-Fe；二者各自都是自身的互易对。MFB模型再现了全部三个键密度，包括共享壳层的键密度。

$AlFe_3$，具有其 $D0_3$ 结构，在不增加第三种化学物种的情况下增添了第三个 Wyckoff位置，因此模型必须将两个铁位点 Fe1 和 Fe2 区分开来。图 7 的 (b) 和 (c) 面板展示了 Al-Fe1 和 Al-Fe2 键密度，它们对应铝的两个物理上不同的壳层；(d) 面板展示了 Fe1-Fe2键密度，它连接两个不等价Fe位点。这些共享键耦合了全部三个Wyckoff位置；在晶体的单一有效温度下，从任一端描述时，每个位置的描述都相同。MFB模型准确再现了全部三种键密度及其产生的热力学性质。

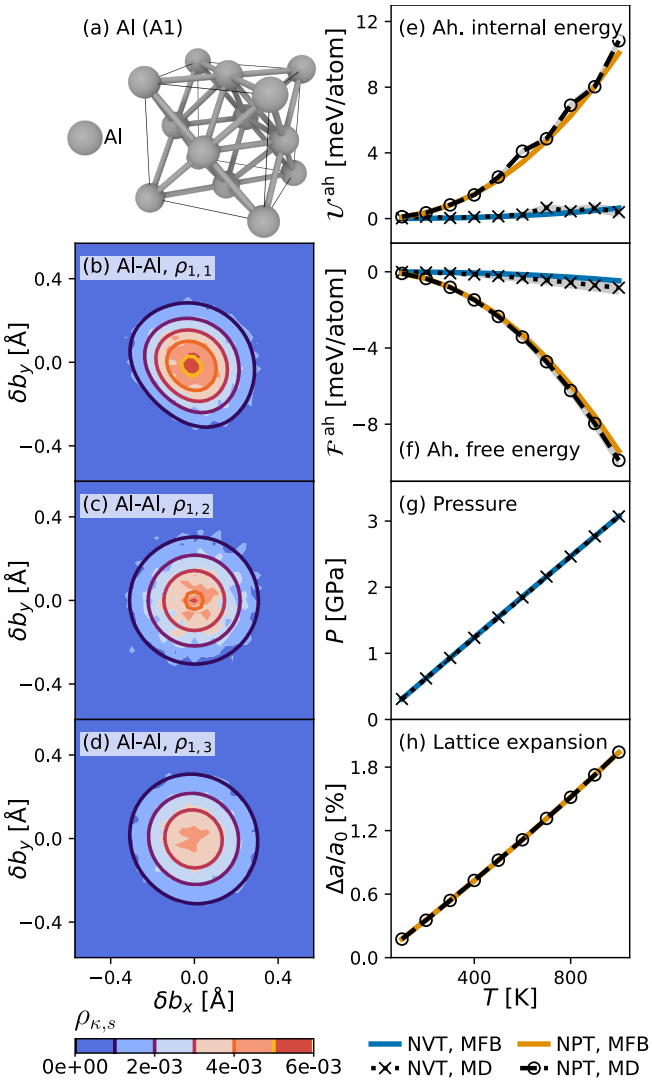

图3. 铝的键密度与热力学性质。(a) 晶胞。(b)–(d) Al-Al键密度 $\rho_{1,\,s}$ 对于壳层 $s\,=\,1$，2、3，填充等高线来自分子动力学，线等高线来自收敛的广义平均场键（MFB）模型，二者均为NVT系综下1000K时的结果。(e) 非谐内能、(f) 非谐自由能、(g) 压力，以及(h) 随温度变化的晶格膨胀；比较广义模型与NVT和NPT系综下分子动力学的结果。

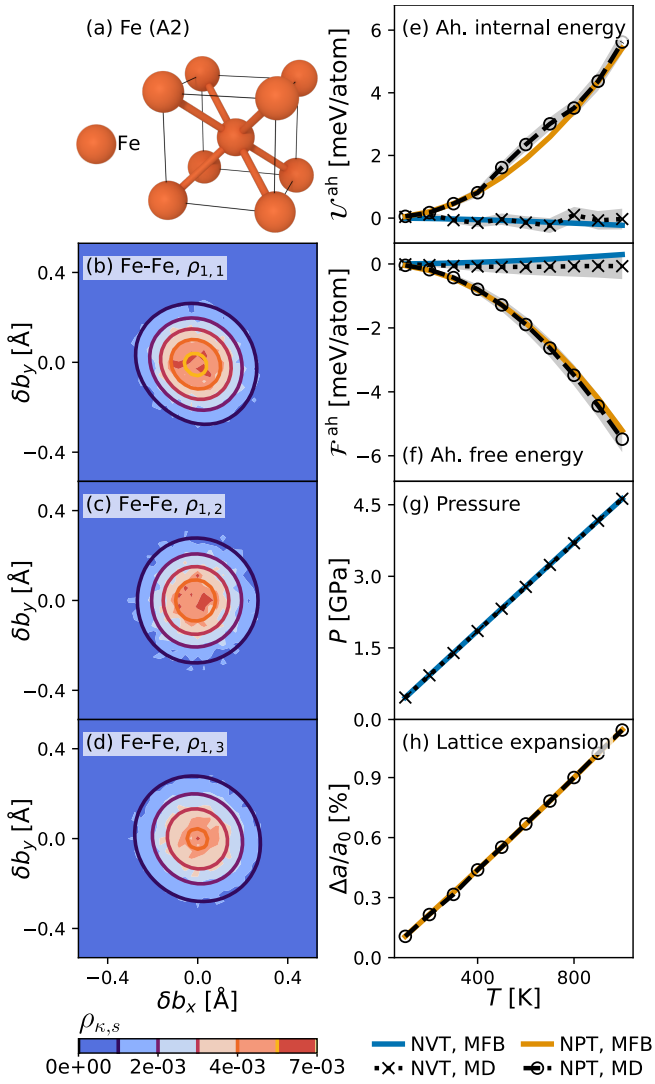

图4. 铁的键密度与热力学性质。(a) 晶胞。(b)–(d) Fe-Fe键密度 $\rho_{1,\,s}$ 对于壳层 $s\,=\,1$，2、3，填充等高线来自分子动力学，线等高线来自收敛的广义平均场键（MFB）模型，二者均为NVT系综下1000K时的结果。(e) 非谐内能、(f) 非谐自由能、(g) 压力，以及(h) 随温度变化的晶格膨胀；比较广义模型与NVT和NPT系综下分子动力学的结果。

C. 三元体系

赫斯勒合金 Al_2FeNi 具有其 $L2_1$ 结构，在三个Wyckoff位置上结合了三种化学物种。铝到铁和镍的距离相同，因此形成两种化学性质不同但长度相等的第一近邻键，其键密度分别显示在图 8的 (b) 面板 Al-Ni 和 (c) 面板 Al-Fe 中。(d) 面板展示了 Ni-Fe键密度，这是一种直接连接两个少数Wyckoff位置的第二近邻键。与 $AlFe_3$, 一样，三种键均由不同的 Wyckoff位置共享，从而使三个位置相互耦合；MFB模型再现了所有三种键密度及由此得到的热力学性质。

V. 讨论

第IV节所呈现的结果表明，广义平均场键模型能够再现复杂度不断增加的结构中的有限温度热力学。剩下的两个问题决定了其与密度泛函理论和基础模型的适用性，即其计算成本，以及相对于目标势能面的精度。该广义

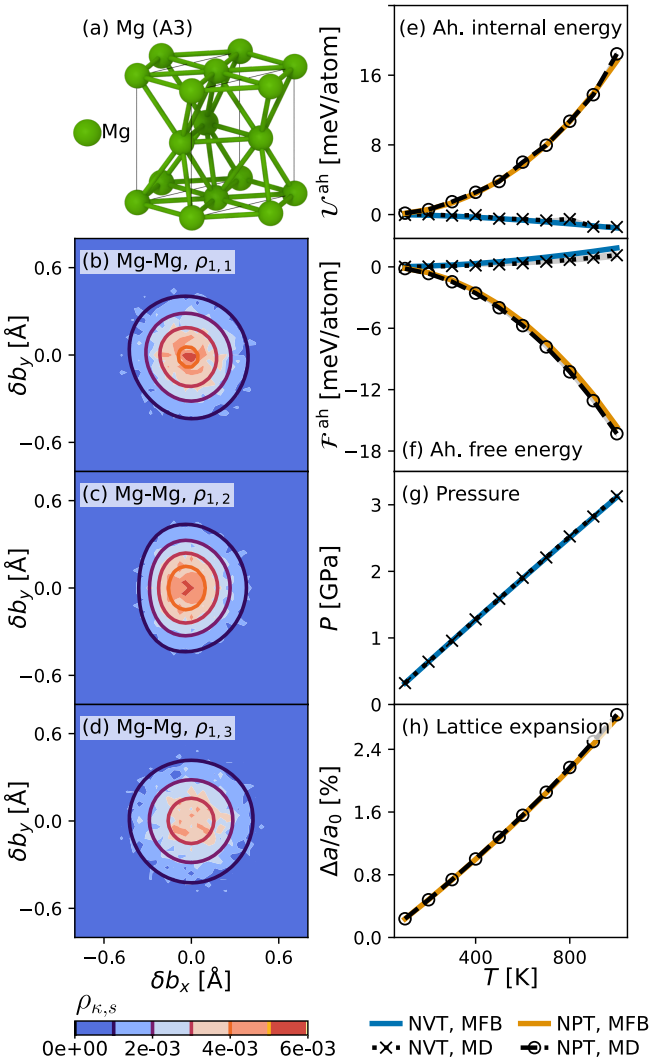

图 5. 镁的键密度和热力学性质。(a) 晶胞。(b)–(c) 第一物理近邻壳层的两个位点对称性轨道对应的 Mg-Mg 键密度，以及 (d) 第二物理近邻壳层的 Mg-Mg 键密度；填充等高线表示分子动力学结果，线条等高线表示收敛的广义平均场键（MFB）模型结果，两者均为 NVT 系综下 1000 K 时的数据。(e) 非谐内能、(f) 非谐自由能、(g) 压力，以及 (h) 晶格膨胀随温度的变化；比较广义模型与 NVT 系综和 NPT 系综下的分子动力学结果。

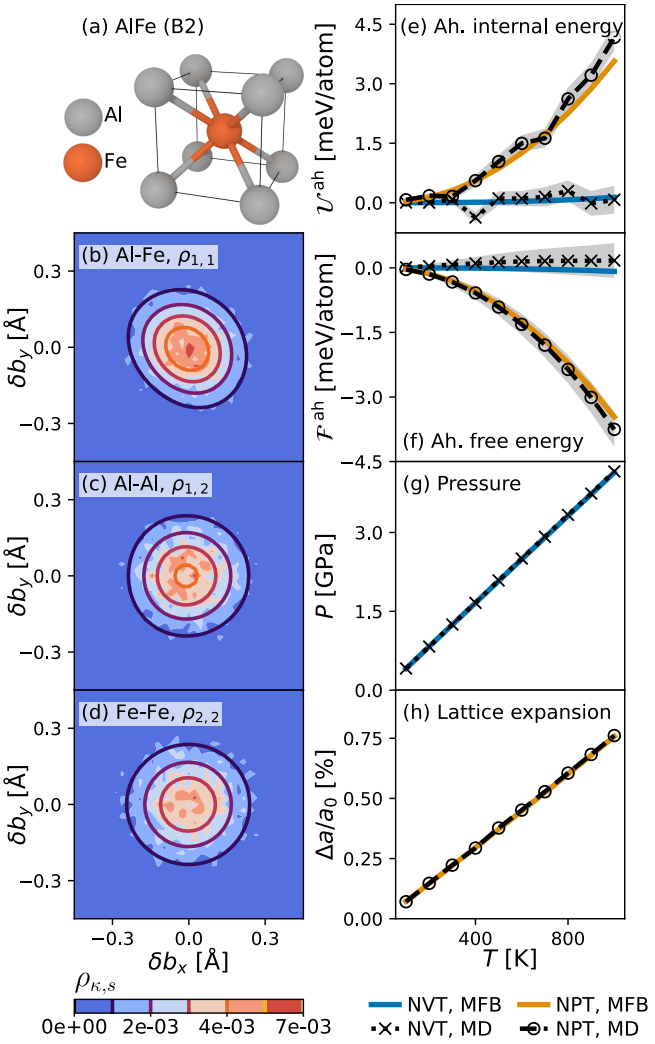

图 6. AlFe 的键密度和热力学性质。(a) 晶胞。(b) 共享壳层 $s = 1$ 的 Al-Fe 键密度，以及 (c)–(d) 各 Wyckoff 位置第二壳层$s = 2$ 的 Al-Al 和 Fe-Fe 键密度；填充等高线表示分子动力学结果，线条等高线表示收敛的广义平均场键（MFB）模型结果，两者均为 NVT 系综下 1000 K 时的数据。(e) 非谐内能、(f) 非谐自由能、(g) 压力，以及 (h) 晶格膨胀随温度的变化；比较广义模型与 NVT 系综和 NPT 系综下的分子动力学结果。

模型保留了原始表述的收敛速度，因此在获得成键势和协方差后，对于包含最多三个Wyckoff位置和三个保留壳层的晶体，在NVT系综中，自洽解每个温度需要0.7–1.6个核心秒；在NPT系综中则需要3.9–6.5个核心秒，其中每次试探应变都会重新求解NVT条件。

更重要的是，对于使用密度泛函理论和基础模型的应用，广义模型不需要力

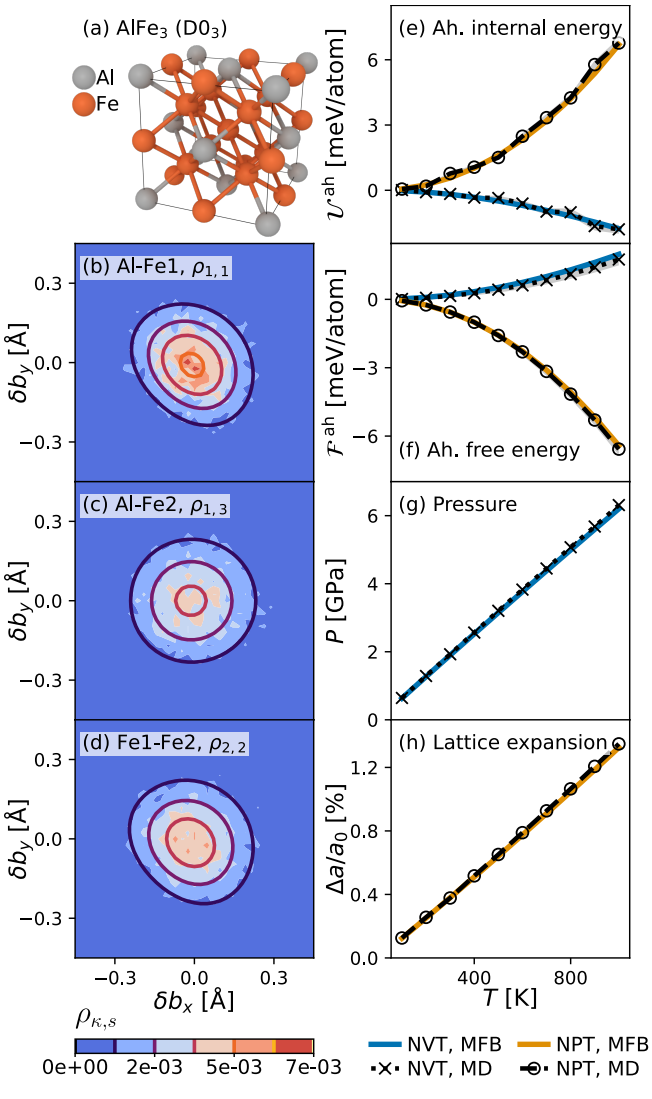

图7. $AlFe_3$的键密度和热力学性质。(a) 晶胞。(b) 两个相同的轨道分裂壳层中的一个的Al-Fe1键密度，(c) Al的第二个不同壳层的Al-Fe2键密度，以及(d) 连接两个不等价Fe位点且与(b)共享键长的Fe1-Fe2键密度；填充等高线来自分子动力学，线等高线来自收敛的广义平均场键（MFB）模型，二者均对应NVT系综下1000 K的情况。(e) 非谐内能，(f) 非谐自由能，(g) 压力，以及(h) 随温度变化的晶格膨胀，将广义模型与NVT和NPT系综中的分子动力学结果进行比较。

有限温度下的计算。力计算仅通过成键势的参数化引入，而协方差则由键晶格的力常数得到；这些力常数可直接从成键势本身获得，无需进一步进行力计算。因此，力计算的数量与所关注的温度数量无关；对于如第IIIB节所述、在一定体积范围内联合校准的成键势，其数量也与该范围内的体积无关，这与准谐近似所需的静态计算相匹配。如果每个壳层仅使用一个成键势无法捕捉目标相互作用

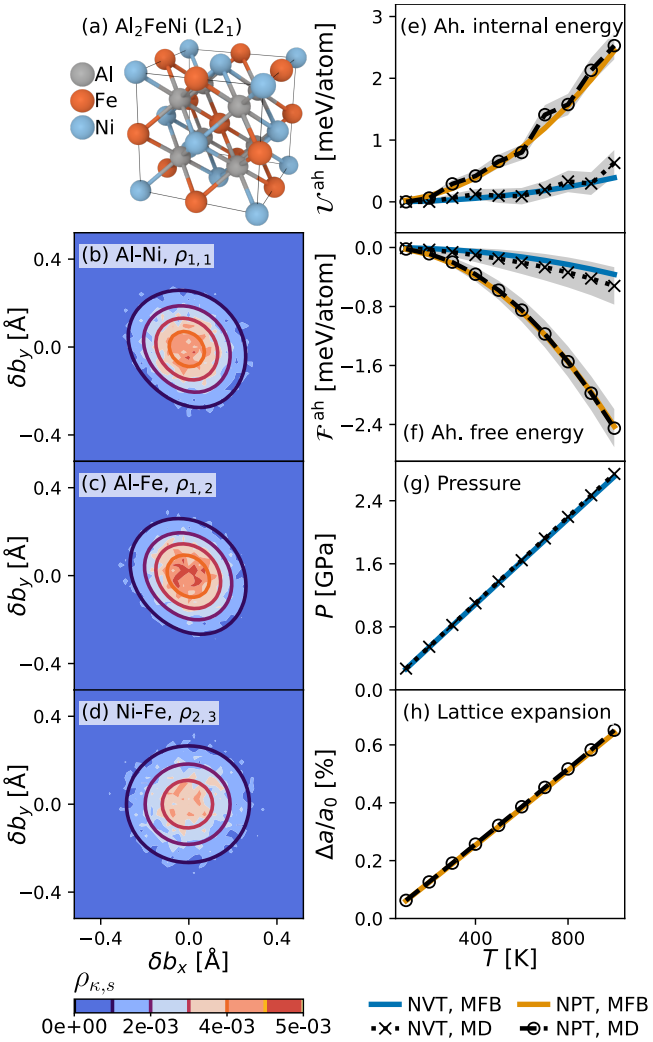

图8. Al_2FeNi的键密度和热力学性质。(a) 晶胞。(b) Al-Ni键密度，(c) Al-Fe键密度，二者在Fe和Ni一侧均发生轨道分裂，但在Al一侧没有，以及(d) Ni-Fe键密度，这是一种独立的物理距离；填充等高线来自分子动力学，线等高线来自收敛的广义平均场键（MFB）模型，二者均对应NVT系综下1000 K的情况。(e) 非谐内能，(f) 非谐自由能，(g) 压力，以及(h) 随温度变化的晶格膨胀，将广义模型与NVT和NPT系综中的分子动力学结果进行比较。

随体积的变化，则必须改为在每个体积下分别对成键势进行参数化，此时力计算的数量会随体积数量增加，如同准谐近似一样。

由于完全关联平均场近似能够恢复精确谐单双键密度（第 IID 节），并且对于本文考察的各种结构，使用相同成键势时能够重现分子动力学结果，因此模型相对于目标势能面的精度主要取决于成键势对目标势能面的表征能力。本文使用的莫尔斯型势仅根据参考原子间势在若干体积下的曲率进行校准，其选择旨在隔离广义模型本身的误差，而非重现其参数所依据的势能的非谐性。因此，要以 从头算 精度预测准确的有限温度性质，关键在于对成键势进行参数化，使其能够捕捉目标势能面的非谐性。壳层数量及其相对贡献也是如此：它们反映的是成键势的作用范围，而非模型本身的性质，因为模型能够容纳任意数量的壳层，包括没有自身成键势的壳层；这些壳层的密度由它们与其他壳层的耦合决定，例如面心立方铝和六方密排镁中的情况。

Glensk的局域非谐近似等人 [9] 仅通过静态计算即可提供这种参数化方法：沿每个键的纵向和两个横向方向移动一个原子，并根据所得力拟合成键势。该过程可直接扩展到当前的推广形式：针对每个壳层和Wyckoff位置分别拟合一个成键势，并联合拟合互易对两端的位移，以满足方程（3）中的互易性。由于这些位移直接在非谐区域进行采样，其振幅远大于力常数所能描述的范围，因此所得势能能够捕捉目标势能面的非谐性，而不仅仅是其曲率。每个结构所需的静态计算数量为几十到几百次，使得直接利用DFT研究非谐热力学成为可能，其成本与QHA相当。或者，也可以根据基础模型对成键势进行参数化，再通过上采样热力学积分从头算精度 [7], ：从键晶格中采样少量构型并运行DFT计算；对于这些构型，模型无需采样即可给出其自身的自由能。

目前，从局域非谐近似参数化得到的成键势可沿每个键的纵向和两个横向方向加和分离，因此忽略了这些分量之间的任何耦合 [9, 43]。更根本地说，依赖于单个键的成键势会将目标势能面中的多体贡献（例如由键角产生的贡献）折叠进成对项中，但只能部分体现。一个自然的扩展方式是采用对称性适配基，对二体项和三体项进行最简展开，如原子团簇展开 [25], 所示，其中每个壳层和 Wyckoff 位置的对称性限制了允许的项，而截断阶数决定了参数的数量。由于式（13）将晶体中的每个键都表示为参考键的函数，因此三体项和二体项一样，通过同一组预测键进入有效势能，而完全相关的平均场近似本身则保持不变。

然而，一个关键考量是，模型的计算成本取决于成键势，而非平均场近似本身。式（14）中的有效势会在键网格的每个点上计算总和中保留的每个成键势，因此单次计算的成本会乘以以键为中心的簇中的键数，而键数会随着保留的壳层和 Wyckoff位置数量的增加而增长。相比之下，第 IIE 节的自洽解只需针对单个有效温度以及每个不同壳层对应的一个拉格朗日乘子进行一维求根搜索，因为由对称性或互易性关联的壳层共享同一个密度。因此，只有当簇展开保持紧凑时，才能保留广义模型的无采样效率；其截断阶数应根据成键势的精度与计算有效势的成本之间的权衡来确定。此类展开的构建与参数化将在未来工作中探讨。

目前的表述仍有一些限制，制约了其适用范围。由于键之间的耦合是谐性的，因此忽略了键间的非谐相关性；随着温度升高、非谐性增强，这种近似可能会变得更加不准确。此外，协方差仅根据 $\epsilon = 0$处的力常数计算一次。尽管公式（22）的归一化消除了力常数的统一缩放影响，但不同壳层在应变下的刚度可能以不同速率增加，而且拉伸的键可能会产生在 $\epsilon = 0$处不存在的横向刚度，因此键间的相对耦合会随应变发生微弱变化。由于任意应变下键晶格的力常数均可由成键势本身导出，因此无需额外进行力的计算即可消除这一近似，代价是在每个试探应变下重新计算协方差。另一项限制是，虽然各向同性应变对于立方晶体是精确的，但它固定了低对称性晶体（例如六方密排镁）的晶胞形状。要完整处理此类晶体，需要以作用于每个平衡键的变形梯度取代各向同性应变，并在NPT系综中根据完整应力张量求解体积的同时求出晶胞形状。最后，该模型是经典模型，并假设键拓扑固定，因此不包含零点效应和量子振动效应；对于轻元素，这些效应在低于德拜温度时可能十分显著， [58, 59], 扩散和熔化现象也不在模型考虑之列。不过，量子

效应可以通过在重新映射的经典温度下计算模型来近似处理 [60], ，这也将是我们未来工作的研究内容。

VI. 结论

我们将平均场键模型推广到了具有多个子晶格和化学物种的晶体中的任意近邻壳层。根据对称性，将晶体中的每个原子化简为每个 Wyckoff位置上的一个代表原子；通过由弛豫晶体的力常数获得的归一化谐波协方差，将每个键的涨落与各壳层参考键的涨落耦合起来，其中与每个参考键耦合的键均取自其两端附近。这些协方差与温度和原子质量无关，自动满足材料相容性，并恢复精确的谐性单键密度，因此，对于谐波键合势，该近似是精确的；误差仅来自键之间的谐波耦合、耦合的截断以及协方差的应变依赖性。通过每个壳层的体积约束和针对晶体的单一维里温度约束来实现热力学自洽性，从而使每个共享键从任一端描述时都完全一致。

我们针对六种复杂程度逐渐增加的晶体结构，使用完全相同的 Morse型键合势，将广义模型与 MD 进行了验证。这些结构包括面心立方铝、体心立方 Fe、六方密排镁、B2 型 AlFe 和 AlFe，以及 $L2_1$ 赫斯勒合金 Al_2FeNi。在等容系综和等压系综中，该模型对键密度、非谐内能和自由能、压力以及 MD 的热膨胀均能在其统计不确定度范围内进行复现，而每个温度的计算成本仅为几秒的计算核心时间。

由于该模型在有限温度下无需进行力计算，因此其与密度泛函理论或基础模型结合时的计算成本，仅取决于用于参数化成键势的静态计算，而与所关注的温度数量无关；其精度则取决于这些势能对目标势能面的表征程度。在局域非谐近似下参数化的成键势，并扩展为能够捕捉可分离形式所忽略耦合的紧凑多体展开，因此为获得复杂晶体的有限温度热力学提供了一条途径，使其达到 从头算精度，而无需进行有限温度下的力计算。

代码和数据可用性

广义平均场键模型的实现可在https://github.com/raynol-dsouza/mean-field-bond-model，本研究使用的 1.0.0 版本已存档于 Zenodo [57]，其中还包含用于复现本文图表所需的笔记本。弛豫后的结构、参考原子间势、Morse型键合势的拟合参数、力常数、分子动力学数据和模型结果均已存档于 Zenodo [55], ，笔记本可从该处下载这些资料。

致谢

R.D. 感谢马克斯·普朗克学会和法国国家科学研究中心通过 Salto 交流计划提供的支持。该计划促成了其在 CINaM UMR 7325、艾克斯-马赛大学的研究访问´，本研究的部分工作即在那里完成。R.D. 还感谢 Liam Huber 和 Marvin Poul 富有启发性的讨论以及宝贵的反馈。T.D.S. 衷心感谢密歇根大学 MICDE 催化剂资助和法国国家研究署资助 ANR-23-CE46-0006-1 提供的支持。

附录 A：位移协方差中的质量抵消

传统的声子动力学矩阵经过质量加权

$$\bar{\mathbf{D}}(\mathbf{q}) \equiv \mathbf{M}^{-1/2}\,\mathbf{D}(\mathbf{q})\,\mathbf{M}^{-1/2}, \tag{A1}$$

其中 $\mathbf{M}$ 是 $3B \times 3B$ 分块对角质量矩阵，其分块为 $\mathbf{M}_{\mu\mu} = m_\mu \mathbb{I}$，而 m_μ 是基元位置 μ上原子的质量。能量均分定理随后适用于 δ**质量加权位移** $\delta\bar{\mathbf{R}}_i \equiv \sqrt{m_{\mu(i)}}\,\delta\mathbf{R}_i$，其协方差可如式（17）所示写为

$$\langle \delta\bar{\mathbf{R}}_i \otimes \delta\bar{\mathbf{R}}_j \rangle = \frac{k_\mathrm{B}T}{N_c} \sum_{\mathbf{q}} \bar{\mathbf{D}}^{+}_{\mu(i)\mu(j)}(\mathbf{q})\, e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}. \tag{A2}$$

由于公式（A1）中的质量加权在基元位点上是对角的，因此可按块求逆为

$$\bar{\mathbf{D}}^{+}_{\mu\mu'}(\mathbf{q}) = \sqrt{m_\mu m_{\mu'}}\;\mathbf{D}^{+}_{\mu\mu'}(\mathbf{q}), \tag{A3}$$

而根据定义，

$$\langle \delta\bar{\mathbf{R}}_i \otimes \delta\bar{\mathbf{R}}_j \rangle \equiv \sqrt{m_{\mu(i)} m_{\mu(j)}}\,\langle \delta\mathbf{R}_i \otimes \delta\mathbf{R}_j \rangle, \tag{A4}$$

将式（A3）和（A4）代入式（A2）后，因子 $\sqrt{m_{\mu(i)} m_{\mu(j)}}$ 出现在等式两侧并相互抵消，从而得到与质量无关的无权重位移式（19）。在 $\mathbf{q} = 0$ 处，由于两个矩阵均为奇异矩阵，式（A3）仅在晶体均匀平移的意义下成立，而这种平移不会改变任何键偏差。

[1] D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*（John Wiley & Sons，纽约，1972）。[2] D. Frenkel 和 B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* 2 ，第 nd 版（Academic Press，圣迭戈，2002）。[3] P. Hohenberg 和 W. Kohn，《物理评论》136，B864（1964）。[4] W. Kohn 和 L. J. Sham，《物理评论》140，A1133（1965）。[5] S. Baroni、S. de Gironcoli、A. Dal Corso 和 P. Gian- nozzi，《现代物理评论》73，515（2001）。[6] A. Togo，《日本物理学会杂志》92，012001（2023）。[7] B. Grabowski、L. Ismer、T. Hickel 和 J. Neugebauer，《物理评论B》79，134106（2009）。[8] A. Glensk、B. Grabowski、T. Hickel 和 J. Neugebauer，《物理评论X》4，011018（2014）。[9] A. Glensk、B. Grabowski、T. Hickel 和 J. Neugebauer，《物理评论快报》114，195901（2015）。[10] J. G. Kirkwood，《化学物理学杂志》3，300（1935）。[11] D. Frenkel 和 A. J. C. Ladd，《化学物理学杂志》81，3188（1984）。[12] R. W. Zwanzig，《化学物理学杂志》22，1420（1954）。[13] A. I. Duff、T. Davey、D. Korbmacher、A. Glensk、B. Grabowski、J. Neugebauer 和 M. W. Finnis，《物理评论B》91，214311（2015）。[14] B. Grabowski、Y. Ikeda、P. Srinivasan、F. K¨ormann、C. Freysoldt、A. I. Duff、A. Shapeev 和 J. Neugebauer，npj《计算材料》5，80（2019）。[15] J. H. Jung、P. Srinivasan、A. Forslund 和 B. Grabowski，npj《计算材料》9，3（2023）。[16] O. Hellman、I. A. Abrikosov 和 S. I. Simak，《物理评论B》84，180301(R)（2011）。[17] O. Hellman、P. Ste neteg、I. A. Abrikosov 和 S. I. Simak，《物理评论B》87，104111（2013）。[18] N. Shulumba、O. Hellman 和 A. J. Minnich，《物理评论B》95，014302（2017）。[19] F. Knoop、N. Shulumba、A. Castellano、J. P. A. Batista、R. Farris、M. J. Verstraete、M. Heine、D. Broido、D. S. Kim、J. Klarbring、I. A. Abrikosov、S. I. Simak 和 O. Hellman，《开放源代码软件杂志》9，6150（2024）。[20] I. Errea、M. Calandra 和 F. Mauri，《物理评论B》89，064302 2014（）。[21] R. Bianco、I. Errea、L. Paulatto、M. Calandra 和 F. Mauri，《物理评论B》96，014111（2017）。[22] L. Monacelli、R. Bianco、M. Cherubini、M. Calandra、I. Errea 和 F. Mauri，《物理学杂志：凝聚态》33，363001 2021（）。[23] J. Behler 和 M. Parrinello，《物理评论快报》98，146401（2007）。[24] A. P. Bart´ok、M. C. Payne、R. Kondor 和 G. Cs´anyi，《物理评论快报》104，136403（2010）。[25] R. Drautz，《物理评论B》99，014104（2019）。[26] M. S. Daw 和 M. I. Baskes，《物理评论B》29，6443（1984）。[27] Y. Mishin、M. J. Mehl 和 D. A. Papaconstantopoulos，《材料学报》53，4029（2005）。[28] S. Batzner、A. Musaelian、L. Sun、M. Geiger、J. P. Mailoa、M. Kornbluth、N. Molinari、T. E. Smidt 和 B. Kozinsky，《自然 · 通讯》13，2453 （ 2022 ）。[29] S. R. Kavanagh、C. W. Tan、M. Wang、M. L. Descoteaux、G. de Miranda Nascimento、U. Unneberg、L. Zichi、F. Libbi、N. Rivano、A. Glover、V. Bharadwaj、A. Johansson, W. C. Witt, A. Musaelian 和 B. Kozinsky，《用于原子模拟的快速且准确的等变基础模型》（2026），arXiv:2607.28461。[30] C. Chen 和 S. P. Ong，《自然·计算科学》2，718（2022）。[31] I. Batatia、D. P. Kov´acs、G. N. C. Simm、C. Ortner 和 G. Cs´anyi，载于 *Advances in Neural Information Processing Systems* 35 2022 11423（）卷，第页。[32] I. Batatia *et al.*，《化学物理学杂志》163，184110（2025）。[33] S. N. Pozdnyakov 和 M. Ceriotti，载于 *Advances in Neural Information Processing Systems* 36 2023 79469 ，第（）卷，第页。[34] A. Mazitov、F. Bigi、M. Kellner、P. Pegolo、D. Tisi、G. Fraux、S. Pozdnyakov、P. Loche 和 M. Ceriotti，《自然·通讯》16，10653（2025）。[35] A. Bochkarev、Y. Lysogorskiy 和 R. Drautz，《物理评论X》14，021036（2024）。[36] Y. Lysogorskiy、A. Bochkarev 和 R. Drautz，npj《计算材料》12，114（2026）。[37] B. Deng、P. Zhong、K. Jun、J. Riebesell、K. Han、C. J. Bartel 和 G. Ceder，《自然·机器智能》5，1031（2023）。[38] L. Barros-Luque、M. Shuaibi、X. Fu、B. M. Wood、M. Dzamba、M. Gao、A. Rizvi、C. L. Zitnick 和 Z. W. Ulissi，《自然·计算科学》6，642（2026）。[39] J. Riebesell、R. E. A. Goodall、P. Benner、Y. Chiang、B. Deng、G. Ceder、M. Asta、A. A. Lee、A. Jain 和 K. A. Persson，《自然·机器智能》7，836（2025）。[40] A. Loew、D. Sun、H.-C. Wang、S. Botti 和 M. A. L. Marques，npj《计算材料》11，178（2025）。[41] B. P´ota、P. Ahlawat、G. Cs´anyi 和 M. Simoncelli，《自然·通讯》17，10566（2026）。[42] T. D. Swinburne、J. Janssen、M. Todorova、G. Simpson、P. Plechac、M. Luskin 和 J. Neugebauer，《物理评论B》102，100101(R)（2020）。[43] R. Dsouza、M. Poul、L. Huber、T. D. Swinburne 和 J. Neugebauer，《物理评论B》109，064108（2024）。[44] R. Dsouza, *Surrogate models for sampling-free thermodynamics of crystalline materials* ，博士论文，波鸿鲁尔大学，波鸿，德国（2025）。[45] A. Togo、K. Shinohara 和 I. Tanaka，《科学技术先进材料：方法》4，2384822（2024）。[46] T. W. Anderson, *An Introduction to Multivariate Statistical Analysis* 3 ，第版（Wiley-Interscience，霍博肯，新泽西州，2003）。[47] C. M. Bishop, *Pattern Recognition and Machine Learn-ing*，《信息科学与统计学》（施普林格，纽约，2006）。[48] R. Penrose，《剑桥哲学学会数学会刊》51，406（1955）。[49] T. Graf、C. Felser 和 S. S. P. Parkin，《固态化学进展》39，1（2011）。[50] M. I. Mendelev、M. J. Kramer、C. A. Becker 和 M. Asta，《哲学杂志》88，1723（2008）。[51] S. Starikov、D. Smirnova、T. Pradhan、Y. Lysogorskiy、H. Chapman、M. Mrovec 和 R. Drautz，《物理评论：材料》5，063607（2021）。[52] D. Y. Sun、M. I. Mendelev、C. A. Becker、K. Kudin、T. Haxhimali、M. Asta、J. J. Hoyt、A. Karma 和 D. J. Srolovitz，《物理评论B》73，024116（2006）。[53] M. I. Mendelev、D. J. Srolovitz、G. J. Ackland 和 S. Han，《材料研究杂志》20，208（2005）。[54] S. Hayakawa 和 H. Xu，《计算材料科学》232，112614（2024）。

[55] R. Dsouza、T. D. Swinburne 和 J. Neugebauer，《复杂晶体的热力学：源自广义平均场键模型的数据，版本 1.0.0》，Zenodo（2026）。[56] A. P. Thompson、H. M. Aktulga、R. Berger、D. S. Bolintineanu、W. M. Brown、P. S. Crozier、P. J. in 't Veld、A. Kohlmeyer、S. G. Moore、T. D. Nguyen、R. Shan、M. J. Stevens、J. Tranchida、C. Trott 和 S. J. Plimpton，《计算物理通信》**271**，108171（2022）。[57] R. Dsouza，mean-field-bond-model，版本 1.0.0，Zenodo（2026），源代码位于https://github.com/raynol-dsouza/mean-field-bond-model。[58] C. P. Herrero 和 R. Ramírez，《物理学杂志：凝聚态》**26**，233201（2014）。[59] T. E. Markland 和 M. Ceriotti，《自然评论：化学》**2**，0109（2018）。[60] R. Dsouza、L. Huber、B. Grabowski 和 J. Neugebauer，《物理评论B》**105**，184111（2022）。