

DOI: 10.11858/gywlxb.20261158

高压晶体结构预测：方法发展、数据驱动加速与极端物态探索*

王振雨^{1,2}, 李泓霖^{1,2}, 罗啸山^{1,2,3}, 张微^{1,2}, 吕健^{1,2}, 刘寒雨^{1,2},
王彦超^{1,2}

(1. 吉林大学物质模拟方法与软件教育部重点实验室, 吉林 长春 130012;

2. 吉林大学物理学院, 吉林 长春 130012;

3. 吉林省长白山实验室, 吉林 长春 130012)

摘要: 高压能够显著改变凝聚态物质的原子排列、电子结构与化学键合, 是调控物质结构与性质、拓展材料空间的重要手段。晶体结构预测能够仅从化学组分出发即能预测不同压强条件下的晶体结构, 是发现高压新相和解析极端物态的关键理论手段。本文围绕压强约束下高维势能面/焓面的全局优化问题, 系统综述了传统晶体结构预测方法, 以及机器学习势和晶体生成模型在高压晶体结构预测中的应用; 并按实验可达压强与超高压区间, 归纳了富氢化合物和硼碳体系高温超导、地球及冰巨行星内部物质等理论引导的代表性进展。最后对领域的发展前景进行了展望。

关键词: 高压; 晶体结构预测; 极端条件物态探索

中图分类号: O521.2 **文献标识码:** A

压强是调控凝聚态物质结构稳定性与物性演化的基本热力学参量。不同于化学组成和温度等变量, 压强通过改变体系焓函数中的 PV 项、压缩原子间距并增强电子云重叠, 能够显著重塑势能面和相稳定性关系。在高压条件下, 原子轨道杂化、价电子重新分布、电荷转移以及化学键合方式均可能发生显著改变, 从而突破常压经验化学规则对结构类型、配位环境和化学计量比的限制。因此, 高压不仅能够诱导已知材料发生结构相变和电子态转变, 还可以稳定常压下热力学上不可达或动力学上难以形成的新型化合物、非常规化学计量比及异常价态结构。这使高压成为拓展材料组成空间、结构空间和物性空间的重要手段。高压材料研究不仅为理解相变机制、化学键重构、电子关联行为和极端条件下物质状态等凝聚态物理基本问题提供了独特平台, 也为认识地球和行星内部物质组成与演化提供了关键依据。同时, 高压合成与高压调控所揭示的新结构和新物性, 为超硬、超导和热电等功能材料的发现提供了重要机会^[1]。

实验高压技术是探索极端条件下物质结构与性质的核心手段。根据加载方式不同, 高压实验主要包括静态压缩和动态压缩两类。静态压缩通常采用大腔体压机或金刚石对顶砧

(diamond anvil cell, DAC), 适用于不同压强范围和样品尺度下的结构与物性测量; 动态压缩主要包括冲击波压缩和斜坡压缩等方法, 可用于研究物质在快速加载条件下的响应行为。这

*收稿日期: 2026-09-01; 修回日期: 2026-09-23

基金项目: 教育部基础学科和交叉学科突破计划 (JYB2025XDXM403); 吉林省长白山实验室科技创新项目 (CBS2025007-01); 国家自然科学基金 (12374005, T2225013, 52288102, U22A2098); 国家资助博士后研究人员计划 (GZC20252243)

作者简介: 王振雨 (1998-), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事材料设计方法发展和应用研究。

E-mail: wzy@calypso.cn

通信作者: 罗啸山 (1998-), 男, 博士, 实验师, 主要从事材料设计方法发展和应用研究。

E-mail: luoxs@calypso.cn

张微 (1979-), 女, 博士, 副教授, 主要从事新材料的结构设计及性能调控研究。

E-mail: zhangw_bxx@jlu.edu.cn

些实验技术已广泛应用于高压相变、极端物性测量和行星内部物质模拟等研究,并推动了大量新结构和新物性的发现。不同高压实验方法在可达到的压强范围、温度条件、加载时间尺度、样品体积和原位表征方式等方面各有特点。相应地,高压条件下的结构解析通常需要综合考虑实验信号质量、压强环境、相组成、应力状态和背景信号等因素。对于复杂体系或多相共存体系,单一实验表征手段有时难以提供完整结构信息。因此,高压结构研究通常需要结合实验测量、理论计算、结构预测和谱学模拟等多种手段,以提高高压相结构判定和物性解释的可靠性^[2]。在这一背景下,晶体结构预测(crystal structure prediction, CSP)为高压结构研究提供了重要补充。CSP可在给定组分和压强条件下搜索热力学稳定或亚稳的候选结构,并通过模拟衍射谱、拉曼谱、红外谱和电子结构等结果与实验观测进行对比,从而辅助识别复杂或未知高压相的晶体结构^[3]。

CSP的核心任务是在给定化学组成及压强、温度等外部条件下,确定体系可能稳定存在的原子排列方式。从热力学角度看,稳定晶体结构对应于自由能或焓函数极小的构型;在通常的零温或近似静态计算框架下,高压条件下的CSP问题可进一步表述为在给定压强下搜索焓值最低的结构构型。因此,CSP本质上是一个定义在高维势能面或焓面上的全局优化问题,其难点在于候选构型空间随原子数、组分复杂度和自由度数目快速增长,并包含大量局域极小值。围绕这一问题,过去几十年发展了多种全局结构搜索方法和计算软件。代表性方法包括从头算随机结构搜索(ab initio random structure searching, AIRSS)、盆地跳跃法(basin hopping)、CALYPSO、极小值跳跃法(minima hopping)、USPEX、MAGUS和XtalOpt等^[4-12]。这些方法的发展主要得益于第一性原理结构弛豫与高效全局采样策略的结合。相关方法通过随机结构生成、分子动力学、模拟退火、遗传算法、粒子群优化、盆地跳跃和极小值跳跃等不同策略,在复杂势能面或焓面上搜索全局极小及低能亚稳结构,从而显著提高了复杂体系结构预测的效率和可靠性。这些方法的发展使CSP成为高压新结构、新化合物和新物性预测中的重要理论工具,并推动了一系列由理论研究驱动的重要突破,例如复杂碱金属高压晶体结构的解析,以及具有高超导临界温度的富氢化合物超导体的发现^[12-19]。特别是,理论结构预测能够在实验合成和表征之前,对给定组成与外部条件下可能稳定或亚稳的候选结构进行系统筛选,并进一步评估其超导、超硬、电子输运、光电响应等潜在功能性质。由此,CSP不仅可为实验研究提供候选结构模型,还能够辅助确定更具研究价值的目标体系、压强区间和合成条件,从而在一定程度上降低实验试错成本并加速高压新材料发现。

尽管CSP在高压结构与物性预测中已取得显著进展,但其计算复杂性仍是限制进一步应用的重要因素。由于候选结构空间随元素种类、原子数目、组分复杂度和结构自由度的增加而快速膨胀,CSP本质上仍属于高维复杂势能面上的全局优化问题。对于多元、多组分和大晶胞体系,局域极小值数量急剧增加,使得充分采样低能构型空间和准确评估候选结构能量均面临较高计算成本。因此,CSP方法进一步发展的核心在于两个方面:一是构建高效且可靠的能量评估模型,以降低大量候选结构筛选过程中的计算代价;二是发展高质量的构型采样策略,以提高复杂势能面上全局极小和低能亚稳结构的搜索效率。围绕能量评估与结构采样的持续方法创新,将是实现复杂晶体结构可靠预测和推动高压材料发现的关键基础^[20]。

近年来,机器学习(machine learning, ML)作为一种快速发展的数据驱动方法,在自然语言和图像等多种数据类型的回归、模式识别与生成任务中展现出卓越能力^[21,22]。此类技术正日益成为计算物理、计算化学和材料科学领域的重要组成部分,并为解决上述CSP中的关键挑战提供了极具潜力的途径。一方面,监督学习的发展推动了机器学习势(machine learning potentials, MLPs)的构建,使能量与原子受力能够得到高效且准确的评估,从而显著加速原子尺度模拟。另一方面,生成模型(generative models, GMs)的兴起为庞大的晶体构型空间的高质量采样提供了强有力的工具,为势能面的探索与优化开辟了新的途径^[23,24]。

本文聚焦高压条件下晶体结构预测方法的发展及其在极端条件材料研究中的代表性应用。全文结构安排如下:第2节首先分析晶体固体势能面/焓面的复杂性,讨论高压CSP在构型空间采样、能量评估和全局优化方面面临的主要挑战;第3节系统介绍高压CSP方法的发展,包括传统全局结构搜索方法,以及机器学习势函数和生成模型加速的结构预测新方法;第4节

以压强范围和理论研究作用的演变为主线，重点讨论金刚石对顶砧可达压强区间内的高压材料研究，以及超高压条件下理论预测主导的极端高压体系探索；第 5 节总结当前高压 CSP 研究的主要进展，并展望其在复杂材料体系、智能结构搜索和高压新物性发现中的未来发展方向。

1 势能面/焓面的复杂性及其求解

从固体物理学角度看，晶体是由电子和原子核组成的多粒子量子体系，其结构稳定性由体系总能量决定。在玻恩 - 奥本海默近似下，电子自由度可在固定原子核位置条件下求解，从而得到随原子构型变化的势能面（potential energy surface, PES），如图 1 所示^[12]。PES 中的每一个点对应一种可能的原子排列和晶胞构型，而晶体结构预测的核心任务，就是在这一高维构型空间中寻找稳定或亚稳的低能结构。

对于高压晶体结构预测而言，外加压强会显著改变结构稳定性的判据。此时，体系的稳定性通常不再仅由内能 E 决定，而应由焓 (H) 函数

$$H = E + PV$$

来表征，其中 P 为外加压强， V 为晶胞体积。随着压强升高， PV 项对相稳定性的贡献不断增强，不同结构之间的体积差异、原子堆积方式和键合重构均会显著影响其相对稳定性。因此，高压 CSP 本质上是在给定压强条件下对压强依赖的高维焓面进行全局优化。

通常情况下，PES 或焓面难以在整个构型空间内以解析形式获得。由于原子坐标和晶胞参数连续变化，理论上可能存在无限多种结构构型。为了理解这一复杂曲面，常将其划分为若干吸引盆地或漏斗；每个吸引盆地由沿最速下降路径最终收敛到同一局域极小值的构型集合组成^[12]。局域极小值对应结构弛豫后的稳定或亚稳构型，而连接不同极小值的一阶鞍点通常与结构转变路径和过渡态有关。有关一阶鞍点搜索方法的细节不在本文讨论范围内，可参见相关文献^[25]。

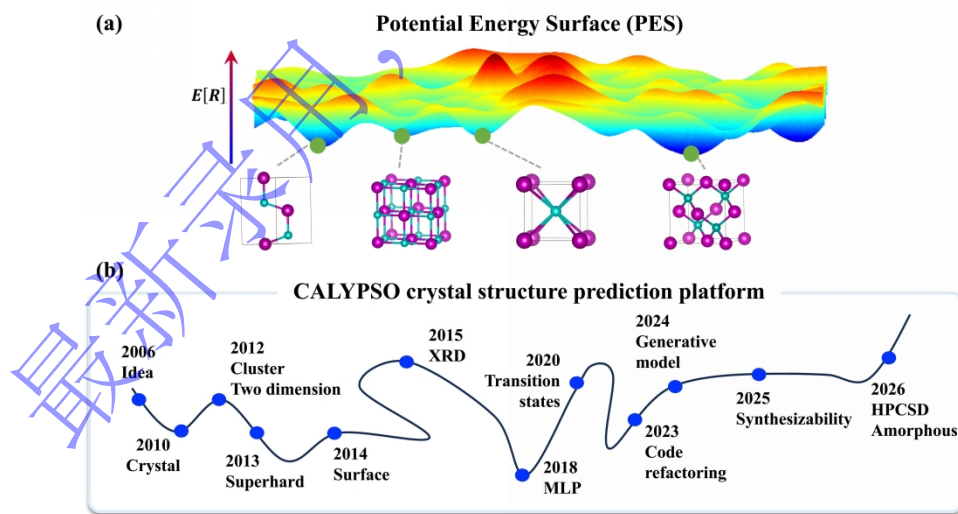


图 1 (a) 势能面示意图, (b) CALYPSO 主要功能与发展历程
Figure 1 (a) Schematic diagram of a potential energy surface; (b) CALYPSO's main functions and development history

在给定压强 P 下，对于包含 N 个原子的晶体体系，高压 CSP 的目标可表示为寻找焓函数的全局极小值：

$$H_0(P) = \min_{R \in \mathbb{R}^{3N+3}} H(R;P) = \min_{R \in \mathbb{R}^{3N+3}} [E(R) + PV(R)],$$

其中, $\mathbf{R}$ 表示定义晶体结构的自由度, 包括晶胞参数和原子坐标; $E(\mathbf{R})$ 为该构型的内能, $V(\mathbf{R})$ 为晶胞体积。该压强下焓值最低的结构对应热力学稳定相, 而低焓亚稳结构也可能在动力学条件允许时被实验捕获, 并表现出重要物性。

晶体结构构型空间的维数通常与体系自由度数目直接相关。对于包含 N 个原子的周期性晶体, 在扣除整体平移自由度后, 通常需要 $3N + 3$ 个变量描述其结构自由度, 其中包括晶胞形状、晶胞体积以及原子在晶胞中的相对位置。若再将能量或焓作为函数值, 则需要在高维构型空间上描述复杂的能量/焓曲面。随着原子数、元素种类和组分复杂度增加, 可能的局域极小值数量迅速增长, CSP 因而不可避免地面临严重的“维数灾难”。

高压条件进一步增强了这一问题的复杂性。一方面, 压强会改变不同结构之间的相对稳定性, 使常压下不稳定的致密结构、异常配位环境、非常规化学计量比和特殊键合形式在高压下获得稳定。另一方面, 结构能量、晶胞体积和键合方式之间的竞争会随压强变化而发生重排, 使焓面呈现出强烈的压强依赖性。因此, 高压 CSP 不仅需要在庞大的构型空间中寻找低焓结构, 还需要追踪不同压强区间内相稳定性的变化及可能发生的结构相变。

原则上, 确定全局稳定结构需要对 PES 或焓面进行充分采样, 遍历所有可能的局域极小值并比较其能量或焓值。然而, 这在实际计算中几乎不可行。以 Lennard-Jones 55 原子团簇为例, 其几何上不同的局域极小值数量估计可达 10^{21} [5]。若计算每个局域极小值需要 1 s, 则完成全部搜索约需 10^{21} s, 即约 3×10^{13} 年, 远远超过宇宙年龄。对于高压多元晶体体系, 除原子坐标外还需同时优化晶胞体积和形状, 搜索空间更加复杂。

因此, CSP 尤其是高压 CSP 本质上是压强约束下高维焓面的全局优化问题, 通常被认为属于 NP-hard 问题。目前尚不存在能够保证在多项式时间内找到全局稳定结构的通用算法。高效的高压结构预测依赖于两方面的协同发展: 一是高质量的结构采样策略, 用于充分探索低焓构型空间; 二是高效可靠的能量和焓评估方法, 用于在大量候选结构中快速识别稳定和亚稳高压相。

2 高压结构预测方法

为克服势能面求解难题, 研究人员开发了多种 CSP 方法(汇总见表 1), 推动该领域取得了长足进展。尤其是, 将遗传算法、群体智能等全局优化算法与第一性原理计算相结合, 显著促进了 CSP 方法的发展, 并推动其在不同研究方向中的应用迅速拓展。

表 1 CSP 方法及部分代表性软件包
Table 1 CSP methods and representative software packages

Class	Name	Class	Name
Evolutionary algorithm	AGA ^[26]	Simulated annealing	GULP ^[27]
	EVO ^[28]	Minima hopping	GMIN ^[29]
	GASP ^[30]	Metadynamics	PLUMED ^[31]
	GATor ^[32]	Monte Carlo	GRINSP ^[33]
	IM2ODE ^[34]	Random search	AIRSS ^[4]
	MAGUS ^[9,10]		Genarris ^[35]
	MAISE ^[36]		SYDSS ^[37]
	MUSE ^[38]	Bayesian optimization	BEACON ^[39]
	SGO ^[40]		CrySPY ^[41]
	USPEX ^[8]	Particle swarm optimization	GOFE ^[42]
	XtalOpt ^[11]		CALYPSO ^[6,43]

2.1 传统结构预测方法

传统 CSP 通常将晶体结构产生与局域结构弛豫相结合: 晶体结构产生负责在晶格参数、原子坐标乃至化学组成所定义的构型空间中生成候选结构, 局域弛豫则利用第一性原理等方法, 将候选结构优化至其所在 PES 位置邻近的局域极小值。

随机搜索是概念上最直接的一类方法, 其中具有代表性的是 AIRSS。该方法在满足化学计量、最小原子间距、晶胞体积和空间群对称性等约束的条件下, 不依赖种群演化及其历史信息, 随机生成候选结构, 随后采用 DFT 进行局域弛豫^[4]。盆地跳跃^[5]和极小值跳跃^[7]等方法则在局域极小值之间进行动态探索。盆地跳跃首先将原始 PES 映射为由各局域极小值能量构成的阶梯状表面, 再通过随机扰动、局域弛豫和 Metropolis 接受准则在不同吸引盆地之间跳跃。极小值跳跃交替执行短时间分子动力学逃逸和局域几何优化, 并根据搜索历史自适应调节动能, 以减少对已访问极小值的重复采样。这类方法能够有效消除盆地内部的高频细节, 但搜索效率对扰动幅度和接受温度较为敏感。不过, 这类轨迹式方法通常由当前结构出发逐步推进, 搜索路径的并行独立性弱于随机搜索和群体算法, 并可能受初始结构及逃逸参数影响。

模拟退火和元动力学也常用于结构或相变路径探索。模拟退火通过逐步降低有效温度, 使体系由广泛采样逐渐转向低能区域, 其性能较大程度取决于降温方案, 且第一性原理层面的长轨迹计算成本较高。元动力学则选取晶胞参数、配位数等集体变量, 在已访问区域逐步叠加偏置势, 从而促使体系跨越势垒并发现新结构。该方法适于从已知结构出发探索压强诱导相变及其可能路径, 但结果依赖集体变量的选取, 通常不以无偏地遍历全部构型空间为主要目标。因此, 它与面向全局最低焓结构的随机搜索、演化算法和群体智能方法具有较强互补性^[44,45]。

演化算法通过模拟自然选择, 在结构种群层面实现全局优化, USPEX^[8]、XtalOpt^[11]和 MAGUS^[9,10]等均属于这一范畴。此类方法通常保留低焓个体, 并通过遗传操作生成新一代结构; 常用操作包括晶格或结构片段的交叉、原子坐标或晶格参数变异、软模变异以及元素置换等。与无记忆的随机搜索相比, 演化算法能够继承并重组低能结构中的有利局域基元, 从而逐代提高候选结构的平均质量; 同时可通过引入随机结构、剔除重复结构来维持种群多样性。

群体智能方法利用候选结构之间的信息共享引导搜索, CALYPSO 是其中的代表。CALYPSO 将粒子群优化算法 (particle swarm optimization, PSO) 用于结构演化: 每个候选结构根据自身历史最优位置和种群最优位置更新, 在保留低焓结构特征的同时向更有潜力的 PES 区域移动。该方法还结合空间群约束、原子间距约束、结构指纹去重以及每代随机结构注入, 以协调全局探索与局部开发。此外, CALYPSO 还包含了一种面向对称性的分治策略: 该策略通过构建对称性树状图, 依据空间群对称性将庞大的结构空间划分为 230 个子空间, 每个子空间还可进一步细分为一组与位点对称性相关的集合 (即晶体学轨道) 以及若干独立结构; 随后对这些结构进行几何优化, 使其趋近于相应的能量极小值。在此基础上, 采用人工蜂群 (ABC) 算法筛选适宜的子空间, 并对选定的潜在优势子空间进行深入开发^[6,43]。

作为国际上具有广泛影响力的晶体结构预测软件之一, CALYPSO (Crystal structure AnaLYsis by Particle Swarm Optimization) 自 2006 年提出将粒子群优化思想用于结构预测以来, 历经二十年的持续发展, 已由最初的晶体结构搜索方法逐步演化为集结构预测与材料设计于一体的综合软件平台 (如 1b 所示)。目前 CALYPSO 已形成十余个功能模块, 涵盖多类传统结构预测任务; 近年来, 随着人工智能与材料科学的深度融合, CALYPSO 进一步集成了机器学习势^[46,47]、晶体结构生成模型^[48,49]、合成可能性评估^[50]和材料合成路径预测等数据驱动功能, 显著拓展了其在复杂材料结构预测与材料设计中的应用。

在长期开展高压材料结构预测及相关数据积累的基础上, 我们进一步建立了高压晶体结构数据库 HPCSD^[51]。数据库的数据主要来源于两个方面: 一是从公开文献中人工整理的单质高压相结构, 并计算其在不同压强下的焓曲线; 二是从 CALYPSO 长期开展的结构预测研究中系统汇集的候选结构。针对不同来源的数据, 我们采用统一的密度泛函理论计算标准进行重新优化, 最终构建了包含 154,681 条高压材料结构条目的数据库。目前, HPCSD 已通过 CALYPSO 官方网站 (<https://database.calypso.cn/>) 向公众开放, 提供材料结构与性能信息的一站式检索、

展示、分析和下载服务，可为高压材料的结构检索、稳定性比较及数据驱动研究提供基础数据支撑。

2.2 机器学习方法

随着晶胞原子数和元素种类的增加，结构搜索所涉及的构型空间急剧扩张，直接采用密度泛函理论计算评估和优化大量候选结构将产生高昂的计算成本，同时也使势能面的有效采样变得更加困难。因此，提高候选结构的能量评估效率和势能面采样质量，是复杂体系结构预测亟需解决的两个关键问题。近年来，机器学习方法为此提供了新的途径：机器学习势通过拟合第一性原理数据，以远低于 DFT 计算的成本近似描述体系的能量和原子受力，从而加速候选结构的能量评估、局域优化与势能面探索；晶体结构生成模型则通过学习已有材料的结构分布及成分—结构关联，直接生成具有一定物理合理性的候选结构，从而缩小搜索范围并提高有效结构的采样效率。二者分别从快速能量评估和高质量候选结构生成两个层面，为复杂材料体系的晶体结构预测提供了新的技术路径。

2.2.1 机器学习势

机器学习势是加速基于量子力学计算的最具潜力的方法之一，能够以显著降低的计算成本实现高通量、大尺度和长时间尺度的原子模拟。通过利用神经网络在逼近高维复杂函数方面的强大学习能力，MLPs 以 DFT 等高精度量子力学计算生成的数据作为训练集。因此，MLPs 旨在达到与相应量子力学方法相当的计算精度，同时将计算速度提高若干个数量级^[20,52,53]。

1995 年，Blank 等首次提出利用神经网络构建势函数的思想，此后多种 MLPs 方法相继涌现^[54]。2007 年，Behler 和 Parrinello 等提出将体系总能量表示为各原子能量之和^[55]：

$$E = \sum_i \varepsilon_i(\mathbf{d}_i)$$

其中， E 表示体系总能量， ε_i 表示原子 i 的能量， $\mathbf{d}_i$ 为描述该原子局域成键环境的特征向量（即描述符）； $\mathbf{d}_i$ 与 ε_i 之间的映射关系由 ML 模型给出。通常假设原子能量主要取决于有限截断半径内的局域环境，因此这一表达能够有效描述短程相互作用，但对截断半径之外的长程作用需要另行处理。将体系总能量分解为原子能量之和，还使模型能够自然地适用于不同尺寸的体系。此后，许多 MLPs 均在这一基本框架上发展而来。

例如，Behler 等采用人工构建的原子中心对称函数（atom-centered symmetry function, ACSF）表征局域原子环境。ACSF 通过将原子环境投影到一组基函数上来描述二体和三体相互作用，从而有效编码每个原子的局域几何结构及其化学环境。以 ACSF 作为输入，利用前馈全连接神经网络拟合各原子的能量，随后将所有原子能量求和，得到体系的总能量^[55]。此后，研究人员基于精心设计的描述符开发了多种 MLPs，其中包括高斯近似势、矩张量势和谱邻域分析势等^[56–58]。在基于描述符的方法中，深度势（Deep Potential, DP）模型实现了一项重要创新：该模型采用深度神经网络，在训练过程中学习更加灵活且表达能力更强的原子环境表征^[59]。

早期的 MLPs 通常针对特定化学体系从头构建，其可靠性主要局限于训练数据所覆盖的化学与构型空间。随着大规模第一性原理数据库和等变图神经网络的发展，以 PFP^[60]、M3GNet^[61] 和 CHGNet^[62] 为代表的预训练通用势显著拓宽了模型的元素覆盖范围。此后，DPA 系列^[63–66]、MACE^[67] 和 MatterSim^[68] 等模型进一步引入多任务学习、预训练—微调 and 更广泛的温压构型采样，推动 MLPs 由面向特定体系的专用模型向可迁移的基础模型发展^[20,69–81]。

鉴于 MLPs 能够在计算精度与效率之间实现良好平衡，采用针对目标体系充分训练的 MLPs 替代 DFT 进行能量评估，是加速 CSP 的一种切实有效的方法。例如，Deringer 等人将基于液态和非晶态结构训练的 GAP 与 AIRSS 方法相结合，成功发现了多种新的碳同素异形体^[82]。类似地，Wang 等人将 DP 模型与 CALYPSO 方法相结合，对 Al–Mg 二元合金体系开展结构搜索，发现了 6 种此前未见报道的亚稳态结构^[83]。通过将 MLPs 与随机表面行走全局优化方法相结合，Huang 等人对 β -B 的 PES 进行了探索，提出了若干具有竞争力的候选结构，并揭

示了决定间隙位点占据方式的关键规律^[84-86]。这些实例表明, MLPs 在加速并改进多种材料体系的 CSP 方面展现出日益显著的应用潜力^[87]。

尽管 MLPs 已表现出较高的预测精度和泛化能力, 但在训练数据未覆盖的 PES 区域仍存在显著不确定性。主动学习 (active learning, AL) 通过迭代进行外推构型检测、DFT 标注、数据集优化和模型更新, 可以持续提高 MLPs 的可靠性并加速 CSP^[87]。例如, Deringer 等人在 AL 框架下将 GAP 与 AIRSS 相结合: 由随机结构的 DFT 数据训练初始势, 再将 GAP 弛豫后筛选的结构迭代加入训练集。结合物理约束的结构筛选后, 该方法已应用于磷、碳、硅和钛等体系的 CSP^[88-90]。Tong 和 Yang 等人分别将基于 ACSF 的 GAP 与 CALYPSO 结合, 发现了核-壳结构硼团簇 B_{84} 和由 B_6 八面体、 B_2 原子对及 B_{12} 二十面体构成的 $c-B_{24}$, 后者在常压下的超导临界温度可达 13.8 K^[46,91]。Podryabinkin 和 Shapeev 基于 D-最优性准则构建了 MTP 的 AL 框架, 并将其与 USPEX 结合, 以较低成本预测了碳晶体、高压钠相和多种硼同素异形体, 包括一种此前未知的 54 原子硼结构^[92,93]。Cheng 等人则将描述结构-生成焓关系的 GNN、三种优化算法与 AL 结合, 成功识别了 29 种化合物的晶体结构^[94]。

AL 方法在发现新型高压物相方面的有效性尤为突出。Pickard 提出了 EDDP 框架, 该方法旨在利用少量在线生成的数据动态构建并优化原子间势。通过应用 EDDP, 研究人员发现了一种此前未见报道的高压硅烷 (SiH_4) 物相, 其原胞包含 12 个化学式单元, 并被确定在约 300 GPa 下具有热力学稳定性^[95]。此外, EDDP 框架还促进了对 300 GPa 下钷氢化物体系的重新研究与分析, 并从中识别出一系列稳定物相, 展现了该方法在探索高压相稳定性和发现新结构方面的有效性^[96]。Sun 等将 MAGUS 与 AL 相结合, 预测了行星内部条件下的一系列新型化合物^[9,10]。他们在 645–890 GPa 的压强范围内成功预测了一种新的二氧化硅基态结构, 其中同时存在六配位、八配位和九配位的硅原子^[97]。此外, 他们还在 270–600 GPa 的压强范围内发现了多种稳定的氧化镁-水化合物, 这些化合物可能是早期地球内部的储水载体^[98]。通过探索 0–150 GPa 下锂-铝体系的相图, 他们还发现了一种由压强稳定的化合物, 该化合物兼具超导和超离子导电特性^[99]。这些研究成果充分体现了 MLPs 在高压 CSP 中的强大能力。

Wang 等人采用 AL 方案构建了适用于高压锂体系的 DP 模型。利用该模型, 他们在 50 和 60 GPa 下探索了超过 60 万种晶体结构, 并为位于熔化曲线极小值附近的未知晶相筛选出 4 种候选结构。其中, 研究人员发现了 $aP160$ 和 $oP192$ 两种结构; 二者的晶胞均包含 150 个以上的原子, 空间群分别为 $P1$ 和 $Pcc2$ 。这些结果凸显了将全局结构搜索方法与高精度 MLPs 相结合在发现复杂晶体结构方面的强大预测能力^[16]。此外, Wang 等人在 AL 框架下将 CALYPSO 与 DP 相结合, 对 300 GPa 下具有高温超导潜力的复杂三元超氢化物 Li-La-H 体系进行了重新研究。在探索 375 000 个基于 DP 的局域极小结构和 1 475 个基于 DFT 的局域极小结构后, 研究人员发现了一种新物相 $Cmcm-Li_2La_2H_{23}$ 。该物相在 300 GPa 下具有热力学稳定性, 其超导临界温度约为 130 K。与传统的基于 DFT 的 CSP 方法相比, 这种方法将计算成本降低了两个数量级^[47]。Wang 等通过 AL 方案迭代构建了面向高压富氢体系的大原子模型, 并将其与 CALYPSO 结合, 在 200 GPa 下对由 29 种元素组成的三元氢化物化学空间开展高通量结构预测, 探索了超过 3600 万个候选结构, 筛选出 144 种预测 $T_c \geq 200$ K 的候选氢化物, 其中 129 种为新预测的结构, 包含 27 种全新的结构原型^[47,100]。此外, Wang 等采用 AL 方案经过百余轮迭代, 构建了压强分辨数据集 OpenCSP-data, 覆盖了约 -10–100 GPa 的应力范围, 并据此训练了 OpenCSP 系列原子模型。尽管训练数据规模较主流通用模型小 1–2 个数量级, 该模型仍可推广至 200 GPa, 并在高压结构弛豫、压强控制和稳定结构识别方面表现出更高的可靠性, 为高压晶体结构预测提供了开放的数据与模型基础^[101]。

2.2.2 晶体结构生成模型

晶体结构生成模型旨在学习训练数据中晶体结构及相关属性的概率分布, 并据此采样生成新的候选结构。包含材料结构、组成、性质及计算条件等信息的大规模材料数据库持续发展, 为生成模型在材料逆向设计和晶体结构预测中的应用提供了重要的数据基础。通过学习已知稳

定或亚稳结构在构型空间中的分布规律, GMs 有望更有效地提出物理上合理的候选结构, 从而减少传统 CSP 中的无效搜索^[20,24,102]。

晶体结构生成模型的早期研究多采用基于描述符、体素或低维潜变量的粗粒化表征, 并主要依赖生成对抗网络 (generative adversarial network, GAN) 和变分自编码器 (variational autoencoder, VAE) ^[103–107]。例如, CrystalGAN 将二元氢化物中的原子坐标组织为二维数组, 并利用 GAN 生成三元氢化物候选结构^[103]。Hoffmann 等人借鉴三维图像生成方法, 将晶体表示为连续的原子密度体素场, 首先利用 VAE 对密度场进行编码和解码, 随后通过三维 U-Net 识别原子的位置和元素种类^[104]。然而, 此类压缩或离散化表征通常难以同时保证结构信息的完备性、可逆性及对称性, 因此生成结果往往还需经过额外的解码、分割或结构匹配步骤。具体而言, 基于体素的方法需要从生成的密度场中恢复原子位置和元素种类; 基于指纹的方法则通常结合组分替换或随机结构生成, 以寻找与目标指纹相匹配的候选结构^[105,108–115]。此外, 若结构表征未能妥善处理原子置换、刚体旋转、周期平移及周期边界条件, 模型便需要从有限训练数据中重复学习物理上等价的构型, 进而降低数据利用效率和外推能力。早期研究的训练数据也常限于特定元素体系或晶格类型, 从而限制了模型在复杂、多组元晶体体系中的适用范围。

图神经网络 (graph neural network, GNN) 和几何等变网络的发展推动了端到端晶体结构生成方法的出现^[116–124]。其中, CDVAE 是具有代表性的工作。该模型以周期晶体图为结构表征, 在 VAE 框架中引入基于等变 GNN 的噪声条件得分网络生成原子坐标, 并对组成、晶格和原子数等变量进行建模, 从而在生成过程中考虑原子置换、平移、旋转及周期性等晶体结构的基本对称性^[116]。在此基础上, 一系列基于扩散模型与流模型的晶体结构生成模型相继出现。DiffCSP 在给定化学组成的条件下, 于分数坐标空间中利用周期性 $E(3)$ 等变去噪网络联合生成晶格参数和原子坐标; FlowMM 则将黎曼流匹配推广至同时满足晶体平移、旋转、原子置换和周期边界条件的构型空间^[122,123]。除扩散模型和连续流模型外, CrysBFN 通过周期 Bayesian flow 描述分数坐标的周期拓扑, 并引入熵条件变量调控生成过程, 显示出以较少网络评估次数完成候选结构采样的潜力^[125]。

受自然语言处理和大型语言模型 (large language model, LLM) 发展的启发, 基于字符串或序列化结构表征的自回归生成方法也逐渐受到关注^[126–138]。此类方法将晶体结构编码为词元 (tokens) 序列, 并利用循环神经网络 (recurrent neural network, RNN) 或 Transformer 逐步预测后续词元。例如, SLICES 提出了一种兼具可逆性和不变性的晶体字符串表示, 并结合 RNN 开展材料逆向设计^[126]; CrystalLM 将标准化 CIF 表示为文本序列, 并直接进行自回归生成; CrystalFormer 则在指定空间群条件下, 按照 Wyckoff 位点序列逐步预测对称不等价原子的元素种类和位置^[127,132]。序列化表示便于引入自然语言处理中的预训练、迁移学习和条件生成策略, 也为关联晶体结构、文献文本及合成信息提供了潜在接口。不过, 现有多模态生成方法仍处于发展阶段, 如何将文本描述、实验条件、缺陷与无序信息以及合成动力学等因素统一纳入生成框架, 仍有待进一步研究。

空间群对称性的显式建模是近年来晶体生成模型的重要发展方向。DiffCSP++ 将给定空间群转化为晶格不变量空间中的基约束以及分数坐标空间中的 Wyckoff 位置约束, 并将这些约束嵌入扩散采样过程^[139]。随后, SymmCD 将不对称单元及其对应的对称变换作为生成对象^[140], WyckoffDiff 则在 Wyckoff 位点-元素等对称性描述上执行离散扩散, 因此能够在生成过程中按构造满足相应的空间群关系^[141]。SymmBFN 进一步在约化的对称表示中联合生成晶格参数、位点对称性、原子种类和不对称单元, 并支持性质条件生成^[142]。与仅依赖 $E(3)$ 等变性的坐标生成方法相比, 显式对称性表征能够减少高对称晶体的有效自由度, 并有助于缓解生成结构过度集中于低对称空间群, 尤其是集中在 $P1$ 空间群的问题。需要注意的是, 生成阶段满足空间群约束并不意味着结构在 DFT 弛豫后必然保持相同空间群, 因此仍有必要比较和报告弛豫前后的对称性。

面向指定高压条件开发数据驱动的晶体生成模型, 需要覆盖不同化学组成和压强范围的高质量结构数据。Luo 等人将 Materials Project^[143] 收录的常压结构与 CALYPSO 社区积累的高压

CSP 数据相结合, 构建了 MP60-CALYPSO 数据集。该数据集包含 670,979 个局域稳定结构, 覆盖 86 种元素, 并包含大量高压结构样本。在此基础上, 作者开发了以化学组成和压强为条件的 Cond-CDVAE^[49]。在 Li、B 和 SiO₂ 等高压体系的 CSP 测试中, Cond-CDVAE 能够复现多种已知物相; 对于所测试的 SiO₂ 高压相及部分复杂硼相, 模型找到目标结构所需的平均采样数低于 CALYPSO。随后, Luo 等人进一步发展了 CrystalFlow。该模型以条件流匹配取代扩散去噪, 实现了对晶格、原子坐标和原子种类的连续生成^[48]。与 Cond-CDVAE 相比, CrystalFlow 生成结构的应力与目标压强更为一致, 初始焓通常更低, 局域优化的收敛率也更高。除周期性晶体外, 条件生成方法也被拓展至缺乏长程有序的非晶体系。Li 等人开发了短程有序约束的生成式非晶体结构预测框架 ApolloX^[144]。该框架采用配对密度矩阵表征多组元体系的局域化学环境, 以化学组成和目标短程有序为条件生成候选结构, 并结合机器学习势与粒子群优化搜索低能构型。ApolloX 将非晶结构搜索从庞大的原子坐标空间转化为低维短程有序空间中的定向优化, 为复杂非晶材料的结构设计提供了新思路。

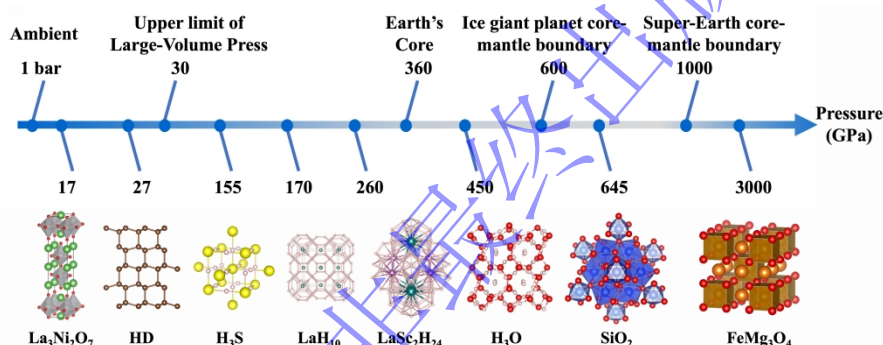


图 2 不同压强区间对应的不同物理环境 (坐标轴压强点的距离不代表实际压强差), 并展示了在不同压强区间内的部分代表性晶体结构图

Figure 2 Physical environments and representative crystal structures across different pressure ranges (the spacing between pressure points on the axis is not proportional to the actual pressure differences)

3 高压下晶体结构预测方法的代表性应用

如图 2 所示, 不同压强区间对应的实验实现方式、样品尺度和原位表征条件存在显著差异, 也使理论计算在高压研究中承担不同层次的作用。在数十 GPa 压强范围内, 多砧大腔体压机等静态高压技术已较为成熟, 能够提供毫米级样品体积和相对可控的温度条件^[145]。在这一压强区间, 新相合成、结构表征和物性测量在许多体系中可由实验直接推进, 而理论计算主要用于辅助解析晶体结构、比较相稳定性、模拟谱学信号, 并揭示相变路径及微观机制。典型实例包括利用富勒烯或石墨等碳源实验制备毫米级高 sp^3 含量的体相非晶碳和体相六方金刚石, 以及对多种深部含水矿物储水能力的实验测定。相应的理论模拟进一步揭示了这些材料在高压高温条件下的结构演化、键合重构和相变机制, 为实验观测结果提供了微观层面的解释和验证^[146–155]。

当压强进入兆巴量级后, DAC 仍然是开展原位高压实验验证的重要平台, 但样品体积进一步减小, 压强和温度环境控制以及原位表征等环节均面临更高要求。与此同时, 依赖经验试错的实验探索在候选组成和结构空间快速扩展的情况下效率有限。因此, CSP 与第一性原理计算在这一压强区间中的作用更加突出, 可用于预先筛选候选组成、预测稳定结构、评估关键物性, 并为实验设计提供目标体系、压强范围和表征信号参考。当压强进一步升高至常规静态实验难以长期稳定覆盖的 TPa 区间时, 直接实验验证面临更大挑战, 理论预测通常成为探索物质结构、相稳定性和极端物性的主要手段。在这种情况下, CSP 不仅用于解释实验结果, 更承担前瞻性发现新化合物、新结构和新物性的作用。基于上述压强区间差异, 以下将依次讨论

DAC 可达压强范围内由理论预测推动的高压新物态研究, 以及实验条件受限时理论主导的极端高压探索^[12]。

3.1 理论引导的高压新物态研究

DAC 通常可实现数百 GPa 量级的静态高压条件, 是当前高压结构表征和物性测量中最重要实验平台之一。在这一压强范围内, CSP 与第一性原理计算可为实验提供候选结构、稳定性判据和物性预测, 并与原位衍射、光谱及输运测量相结合, 推动高压新相和新物性的发现。在高压超导研究中, 这种理论与实验的协同主要体现为两条相互补充的探索路径: 富氢化合物利用氢的轻原子质量和高频声子不断提高超导转变温度, 用于探索声子介导超导可能达到的温度极限; 硼碳基化合物则利用强共价骨架兼顾较高的超导转变温度与结构稳定性, 重点在于降低超导所需压强, 并进一步探索卸压保留乃至常压超导的可能性。下面将以这两类材料为主线, 讨论理论晶体结构预测在 DAC 可及压强区间内的代表性应用^[156]。

3.1.1 富氢化合物超导体

超导材料具有零电阻和完全抗磁性等独特物理性质, 在交通、医疗和电力输运等领域具有广阔的应用前景。自 1911 年 Onnes 发现 Hg 在 4.2 K 的低温下具有超导电性以来, 探索高温超导体一直是凝聚态物理领域的研究焦点。早在 1935 年, Wigner 和 Huntington 就预言高压下的固体氢可能呈现金属性^[157]。1968 年, Ashcroft 根据 BCS 超导理论进一步指出, 金属氢可能是一种高温超导体^[158], 由此开启了金属氢的研究热潮。此后, 大量理论研究预言, 不同压强下分子相和原子相金属氢的超导转变温度可达 100–760 K^[159–165]。与此同时, 大量实验研究也围绕金属氢的合成展开。然而, 高压实验结果表明, 氢的金属化压强极高; 即使在约 400–500 GPa 的极端高压下, 仍缺乏证实金属氢成功合成的确切实验证据^[166–169]。

由于金属氢的实验合成极具挑战, 科学家们逐渐将研究目光转向富氢化合物。然而, 早期一系列理论与实验工作获得的氢化物超导转变温度仅为十余开尔文^[170–173]。直到 2004 年, Ashcroft 指出, 可利用非氢元素对氢的化学预压缩来实现金属氢^[174]。自此, 该领域重新聚焦于从富氢化合物中寻找高温超导体。

早期的富氢化合物研究主要集中于二元氢化物, 理论与实验相继提出了一些氢化物超导体^[175–182], 但其超导转变温度仍未取得显著突破。直到 2014 年, Li 等人通过理论结构预测指出, Cmca-H₂S 在 160 GPa 下可能具有约 80 K 的超导转变温度^[183]。随后, Drozdov 等人^[184]利用 DAC 对 H₂S 体系开展研究, 不仅成功发现了 Li 等人^[183]预言的 H₂S 相, 还发现了另一个超导转变温度约为 203 K 的超导相, 并推测该高温相与 Duan 等人^[185]预言的立方 H₃S 结构一致^[186]。后续实验与理论研究进一步表明, 该高温相确为 Duan 等人预言的立方相, 但立方 H₃S 是由 H₂S 歧化生成的^[187–191]。理论分析表明, H₃S 中的硫原子和氢原子共同构成具有强共价键的三维立方网络, 且硫和氢均对超导起到重要作用^[185]。立方 H₃S 的发现刷新了当时的超导转变温度纪录, 其转变温度高于常压下铜氧化物的 133 K^[192] 和高压下的 164 K^[193,194] 等氧化物高温超导体^[195–199]。这类以非金属原子与氢形成的共价键为主导的结构被称为共价型富氢化合物。此外, 由金属原子与氢形成的离子型富氢化合物也得到了广泛探索。

早在 2012 年, Wang 等人就针对 Ca–H 体系开展了高压结构预测, 预言了笼型富氢化合物 Im $\bar{3}$ m-CaH₆。在该结构中, Ca 位于 H₂₄ 方钠石笼的中心, 并通过离子键与氢笼连接; 氢笼中的氢以原子形式存在, 氢原子之间则通过共价键连接。理论计算表明, 该相在约 150 GPa 以上具有热力学稳定性, 其超导转变温度 T_c 可能超过 200 K^[17]。约十年后, Ma 等人以 Ca 和氨硼烷为前驱体, 在 DAC 中进行激光加热, 获得了与 CaH₆ 相符的结构和状态方程, 并在 172 GPa 下测得 215 K 的零电阻转变^[200,201]。

在 CaH₆ 理论工作的指引下, 一系列氢笼结构被相继提出, 其中大部分具有较高的超导转变温度^[18,19,202–205]。例如, Peng 等人^[18]针对稀土元素与氢形成的二元体系开展了大规模晶体结构预测, 总结出 REH₆、REH₉ 和 REH₁₀ 三类氢笼结构, 并预言了大量二元氢化物超导体,

Figure 3 Evolution of superconducting transition temperatures of hydride superconductors over time

3.1.2 硼碳强共价键超导体

富氢化合物不断将超导转变温度推向室温乃至更高水平, 展现了探索高 T_c 极限的巨大潜力, 但这类高温超导相通常依赖极高压强, 且难以在卸压后保持稳定。与之相比, 硼碳基化合物研究更关注如何在维持较高超导转变温度的同时显著降低所需压强, 并进一步实现高压结构的卸压保留乃至常压超导。硼和碳兼具较轻的原子质量以及较强的 sp^2 或 sp^3 共价键, 有望同时提供高频声子、较强的电子-声子耦合和稳定的共价骨架, 从而为发展低压乃至常压高温超导体提供新的材料基础。

2001 年, Nagamatsu 等在实验中发现, 具有层状结构的 MgB_2 在常压下具有 39 K 的超导转变温度^[243]。理论计算表明, B-B σ 键能够产生较强的电子-声子耦合, 从而使其表现出较高的 T_c ^[244,245]。基于此, 研究者通过对层状结构进行掺杂、元素替换或结构搜索, 获得了一系列硼碳基超导新材料^[246]。例如, Wang 等对三元金属硼化物开展高通量计算, 成功筛选出一系列稳定相候选材料, 其中代表性的 Li_3ZrB_8 保留了二维硼层, 理论 T_c 约为 38 K^[247]。

Ma 等进一步扩大了候选构型空间, 不再局限于二维层状硼化物结构, 而是利用晶体结构预测方法对 La-B 体系开展高通量预测, 成功发现了由 B_{26} 笼包围 La 原子的 $R\bar{3}m$ - LaB_8 ^[248]。随后, 研究人员在约 108 GPa、2100 K 条件下, 利用 DAC 成功合成了 $R\bar{3}m$ - LaB_8 , 理论计算预测其常压 T_c 约为 14 K。此后, Ma 等通过替换 LaB_8 结构中的客体原子调节硼笼的电子结构^[248,249], 并经过系统的稳定性与超导电性评估, 成功发现了 BaB_8 , 预言其在常压下具有约 62 K 的 T_c ^[249]。

Yang 等^[250]进一步通过理论结构预测获得了在约 40 GPa 下稳定的 $F\bar{4}3m$ - Sr_2B_5 。理论分析表明, 其三维 sp^3 杂化共价硼骨架能够形成金属化的 σ 键网络, 进而产生较强的电子-声子耦合, 与 MgB_2 类似^[243]。理论计算预测其在 40 GPa 下的 T_c 约为 100 K; 非谐声子计算还表明, 该结构可能在卸压后保持动力学稳定。这一结果为在较低压强下寻找具有较高 T_c 的强共价超导体提供了重要思路^[250]。

Zhu 等在硼骨架中引入碳元素, 利用高压晶体结构预测方法对金属-硼-碳三元体系开展大规模结构搜索, 最终成功发现了在 50 GPa 下具有热力学稳定性的 $P6_3/mmc$ - $SrBC$ 和 $Pm\bar{3}m$ - SrB_3C_3 ^[251]。研究人员利用 DAC, 在 50–150 GPa、2500–3000 K 条件下成功合成了具有立方笼型结构的 SrB_3C_3 , 并在约 56 GPa、3000 K 条件下退火后将样品保留至常压^[251]。理论计算预测其常压 T_c 约为 40 K^[252,253]。最近, Zhu 等通过原位电输运实验测得其在约 23 GPa 下的 T_c 约为 22 K, 并外推出其常压 T_c 约为 31 K^[252]。受该结构启发, 大量研究围绕 SrB_3C_3 开展掺杂、元素替换或引入更多金属原子的探索, 提出了一系列具有更高超导转变温度的结构^[254–258]。

Sun 等进一步提出将氢化物单元填充于硼碳笼中, 在利用 B-C 共价结构稳定性的同时, 充分发挥氢化物高 T_c 的优势, 由此提出了 $PbNH_4B_6C_6$ 超导材料家族。其中, $SrNH_4B_6C_6$ 的常压 T_c 被预测为约 85 K, 而 $PbNH_4B_6C_6$ 的常压 T_c 甚至被预测高达约 115 K^[259]。该设计思路进一步拓展了常压高温超导体的探索空间。更多硼碳基高温超导体的研究工作可以参考综述^[246]。

除富氢化合物超导体和硼碳基超导体外, 铜氧化物超导体^[192–194,197]和铁基超导体^[198,199]也是高温超导研究中的重要材料体系。近年来, 层状镍酸盐已成为高压超导研究的重要方向。相关高压实验在 $La_3Ni_2O_7$ 中观测到接近或超过液氮沸点的超导转变、零电阻和 Meissner 响应等证据; 理论计算则从压强诱导的结构重构、层间耦合和轨道杂化等方面揭示了其结构与电子基础^[260–263]。更多关于镍酸盐超导体的研究进展可参见综述^[264]。

3.2 极端高压下的理论结构预测与物态探索

DAC 是目前实现超高静压条件的核心实验平台之一, 但当压强接近或超过约 400 GPa 时, 实验体系对砧尖几何形貌、应力分布、压强标定和样品环境控制提出更高要求。常规 DAC 在该压强范围内可能面临砧尖塑性变形、断裂风险增加、样品体积进一步减小以及实验重复性降

低等问题^[156]。近年来,二级压砧、纳米金刚石半球和环形砧面等特殊设计不断拓展静态高压实验的上限,使压强范围进一步接近多兆巴甚至 TPa 条件;然而,在这些极端压强下,可用样品体积、原位表征窗口和物性测量条件仍然受到严格限制^[265,266]。

因此,在常规静态实验尚难稳定覆盖的极端压强区间,特别是与行星深部相关的超高压强条件下,CSP 与第一性原理计算在材料结构和物性研究中发挥着前导作用。理论方法可在实验开展之前系统筛选候选组成,预测压强诱导的新结构、新化学计量比和新的键合形式,并进一步评估其电子结构、力学性质、超导行为和相稳定性。这类研究为认识极端压缩条件下物质结构与化学规律的演化提供思路。

3.2.1 地球内部物质结构探索

地球是典型的岩质行星,其内部物质组成复杂,并具有极端的温度和压强环境。例如地核位于约 2900–6300 km 的深度范围,其最高温度和压强可分别达到约 6100 °C 和 360 GPa。因此,探索不同温压条件下地球内部物质的组成、结构与行为,对于认识地球深部结构具有重要意义。

地球表面约 70% 被水覆盖。水既可随板块俯冲进入地球内部,也可通过火山活动重新返回地表。然而,已有研究表明^[267],进入地球内部的水量大于返回地表的水量,说明地球深部可能储存着大量水。致密含水镁硅酸盐是俯冲带中的重要含水矿物,其中相 H 在下地幔相关温压条件下可与 δ -AlOOH 形成固溶体,从而获得较宽的稳定区间,但其晶体结构长期未能确定^[152]。Shao 等利用高压晶体结构预测发现了新的 α -和 β - MgSiO_4H_2 结构。计算表明,这些结构可在 17–68 GPa、最高约 1860 K 的条件下稳定,并可与 AlOOH 形成稳定范围更宽的固溶体;其理论衍射图样还解释了既有实验中难以归属的衍射峰,为相 H 的结构判定提供了依据。进一步的高压实验在约 38 GPa、2000 K 下获得了 MgSiO_4H_2 -AlOOH 固溶体,说明引入 AlOOH 能够拓宽该结构的稳定域。这类固溶体可能既是将水输送至地球深部的可靠载体,也是地球内部的水储库^[152]。

除含水镁硅酸盐外,密度较高的 ϵ -FeOOH 是另一类能够进入下地幔的重要含水矿物。Hu 等^[268]结合晶体结构预测与高温高压实验,在 76 GPa、1800 K 条件下成功合成了 FeO_2 ,并发现 FeOOH 在深下地幔条件下可发生脱氢反应,生成预测的 FeO_2 并释放 H_2 。Nishi 等^[269]进一步研究了 FeOOH。第一性原理计算与高温高压实验表明,FeOOH 在深下地幔相应压强下不会直接分解,而可能在更高压强下形成黄铁矿型 FeOOH;温度进一步升高时,则会分解形成 Fe_2O_3 和 H_2O 。释放的游离水可降低矿物熔点,进而可能引起超低速区等现象;同时,游离水还可能在核幔边界与铁反应形成铁氢化合物,从而提高地幔的氧逸度。后续研究进一步提出^[270,271],FeOOH 可能形成黄铁矿型 $(\text{Fe,Mg})\text{O}_2\text{H}$ 和 $(\text{Fe,Al})\text{O}_2\text{H}$ 。第一性原理分子动力学模拟表明^[272],氢在高温高压环境下可发生超离子态转变,进而形成高电导区域;超离子态氢还可在地幔矿物中自由迁移,并可能随地幔柱上升返回浅部地幔。

此外,Shao 等在 FeSiO_3 - H_2O 体系中预测了 α -和 β - FeSiO_4H_2 。两种结构可在约 18–61 GPa 的冷俯冲板片条件下稳定,进一步形成的 Mg-Fe 固溶体可能成为向下地幔输运水的潜在载体^[273]。在更高压强下,Li 等利用晶体结构预测发现了 α -和 β - $\text{Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$,两相分别在 262–338 GPa 和更高压强下稳定,并可能在高温下转变为具有准一维质子扩散特征的超离子态。这些相的稳定压强在现代地球内部已对应地核压力范围,但可能与地核形成前早期地球的储水形式以及大质量岩质行星的内部组成有关^[274]。

近期,Wang 等结合晶体结构预测、第一性原理计算和机器学习分子动力学方法,系统研究了地幔过渡带含水镁硅酸盐中氢的占位与迁移行为,并发现了三种稳定的含水矿物结构。研究表明,在约 410 km 深度附近,瓦兹利石中的氢会优先从 Mg 空位转移至 Si 空位,使电导率降低约 1.6 倍,同时提高矿物的储水能力;当温度超过约 2000 K 时,含水瓦兹利石可出现 H^+ 和 Mg^{2+} 同时扩散的“双超离子态”。这一行为可能影响极端条件下的物质运输与电导

率, 并为解释富水超级地球的磁场产生提供了一种潜在机制^[275]。更多有关地球内部水与矿物的研究可参考文献^[276]。

地球化学观测表明, 下地幔可能仍保存着原始 He。然而, 惰性气体具有稳定的闭壳层电子结构, 在常压下难以与地幔物质反应, 其深部赋存载体长期缺乏明确的矿物学解释。Zhang 等预测了立方 $Fm\bar{3}m$ -FeO₂He。该相在零温下约 120 GPa 以上具有焓稳定性, 其有限温度稳定域可延伸至核幔边界条件。理论计算得到的密度和波速与部分超低速区模型相容, 因此该相被认为是深部 He 宿主的候选相^[277]。进一步引入 H 后, $R\bar{3}m$ -FeO₂H₂He 在约 136 GPa 以上稳定, 并在约 188 GPa 以上转变为 $Pn\bar{3}m$ 相。分子动力学计算显示, 高温下 H 可在 Fe-O-He 子晶格中扩散, 使体系进入超离子态^[278], 为理解核幔边界处的 H-He 相互作用提供了新的物质模型。进一步地, Zhang 等将结构搜索扩展至铁卤化物, 在数十吉帕范围内预测了 FeF₂He、FeF₃He、FeF₂Xe、FeF₃Xe 和 FeCl₃Xe 等化合物^[279]。研究结果表明, He 和 Xe 在现今地球内部的分布比此前认识的更为广泛, 并为理解早期地球中 He 和 Xe 的封存提供了理论基础。

3.2.2 冰巨行星内部物质结构探索

天王星和海王星的经典内部模型通常包含富 H₂O、NH₃ 和 CH₄ 的“冰”层, 以及以硅酸盐和氧化物为主的岩质内区。然而, 在数百吉帕和数千开尔文条件下, 极端压强诱导的成键重构与高温扩散可显著改变各组分的相容关系, 使其更易形成常压下不存在的化学计量比, 并呈现塑性、超离子乃至流体等动态物态。因此, 探究冰巨行星内部的物质组成以及解释其低热导率与异常磁场等物理现象是领域内长期关注的重要科学问题。

Liu 等人针对 He-H₂O 化合物开展理论 CSP, 发现氦和冰能够在较宽压强范围内形成稳定化合物, 并在高温下出现两类此前未知的超离子态: 一类由氦原子在固定的冰晶格中扩散, 另一类由氦和氢同时在固定的氧子晶格中呈现液态扩散。氦的引入还可显著降低纯冰进入超离子态所需的压强^[280]。随后, 该团队又在氦-氨和氦-甲烷体系中预测了新的稳定相, 包括塑性相和部分扩散相等, 表明化学惰性的氦在行星内部条件下不仅可能进入晶体, 还会显著改变相关体系的相变和输运行为^[281,282]。

进一步地, Huang 等人对 H-O 体系开展了广泛的结构搜索和有限温度相图计算, 发现天王星和海王星深部最高超过 600 GPa、7000 K 的温压范围内可形成 H₃O 流体。靠近行星核部的 H₃O 具有金属性, 为解释天王星和海王星磁场异常的薄壳发电机模型提供了材料学依据^[283]。Pickard 等人则在更高的压强下致密水冰开展研究, 在约 0.8–2 TPa 范围内预测出 $P3_{121}$ 、 $Pcca$ 和 $C2$ 等一系列低焓相。在更高压强下, 水冰在约 5 TPa 以上倾向分解为 H₂O₂ 与 H₂+ δ O 相, 而不是直接形成稳定的金属水冰^[284]。

Liu 等人还在巨行星内部温压条件下研究了 C-H 体系, 发现 C-H 化合物可依次由固体转变为准一维超离子态、三维超离子态和流体, 其中准一维扩散导致显著的电子输运各向异性^[285]。Lu 等人通过晶体结构预测研究固态 CO₂ 的高压演化, 在接近 1 TPa 时发现由 CO₆ 八面体连接而成的 $Pbcn$ 和 $Pa\bar{3}$ 聚合相, 其中碳由常见的四配位转变为六配位, 并形成无碳 d 轨道贡献的高配位键合网络^[286]。研究结果进一步丰富了对巨行星内部极端条件下物质组成的认识。

此外, Liu 等人在兆巴压强下预测了含六、八和九配位硅的混合配位二氧化硅相, 说明常见造岩矿物在巨行星深部温压条件下可形成超出常规晶体化学规则的结构^[97]。在此基础上, Gao 等人对 Si-O-H 体系开展变组分结构搜索, 发现二氧化硅可在 450 GPa 以上与水反应形成 Si₂O₅H₂, 并在更高压强下形成 SiO₂H₂; 两者在天王星和海王星深部相应的高温条件下均可进入超离子态, 即氢快速扩散而硅-氧骨架保持晶态^[287]。这意味着岩石核与冰层之间可能发生化学混合, 形成较弥散的核-幔边界; 移动质子产生的离子电导也为冰巨星异常的非偶极、非轴对称磁场提供了可能的微观来源。

随后, Pan 等人研究了 $\text{MgO-H}_2\text{O}$ 体系, 在 270–600 GPa 预测出 MgO_4H_6 , 在 400 GPa 以上预测出 $\text{Mg}_2\text{O}_3\text{H}_2$, 并在 600 GPa 以上预测出 MgO_3H_4 。其中, MgO_4H_6 的水质量分数达到 57.3%, 三种化合物在超级地球、天王星和海王星内部条件下均可表现出超离子行为^[98]。这些结果表明, 水可被大量锁定在深部 MgO 岩石中, 并支持冰巨星内部由清晰分层转向渐变“模糊核”的结构模型。

Conway 等对 H-C-N-O 四元体系开展了覆盖全组成空间的结构搜索, 在约 500 GPa 下考察了冰混合物的化学演化。研究发现, 稳定化合物的形成可部分由氧化还原平衡和闭壳层电子构型等规律解释, 稳定相整体上趋向贫氢和高密度结构; 水、甲烷和氨之间可形成主客体化合物、长链烃及其他常压下不存在的化合物^[288]。这一结果说明, 在冰巨星深部, H_2O 、 NH_3 和 CH_4 不应被视为相互独立的惰性组分, 而应作为能够发生广泛反应的多组分化学体系处理。更多冰巨星相关研究可参见文献^[289–294]。

4 结论与展望

高压作为基本热力学参量, 能够显著改变原子间距、电子结构、轨道杂化和化学键合方式, 从而诱导常压下难以稳定的新结构、异常化学计量比和新物性。围绕高压条件下物质结构与性质的探索, CSP 已经发展成为连接理论计算与高压实验的重要工具。CSP 可在给定组成和压强条件下系统搜索稳定或亚稳结构, 辅助解析复杂高压相, 并进一步预测超导、超硬、电子输运、光电响应等功能性质。近年来, 传统全局优化方法与第一性原理计算的结合, 已经推动了复杂碱金属结构、富氢高温超导体、非常规化学计量比化合物以及行星内部相关物质等一系列重要发现, 显示出高压 CSP 在新结构、新化合物和新物性发现中的独特价值^[16,246,264,276,289–297]。

尽管如此, 高压 CSP 仍面临结构空间复杂、候选构型数量巨大和能量评估成本高等挑战。传统方法通常需要依赖密度泛函理论对大量候选结构进行反复弛豫和焓值比较, 其计算代价随体系规模、元素种类和压强条件复杂度迅速增加。近年来, 机器学习势函数和晶体结构生成模型为突破这一瓶颈提供了新的思路^[20]。前者可显著加速候选结构的能量和力评估, 后者可提高候选结构生成的质量和采样效率。二者与传统 CSP 方法结合, 有望拓展高压结构预测可处理的体系尺度、元素组合和压强范围, 并推动高压结构搜索由经验采样向数据驱动和智能生成转变^[20]。

未来, 高压 CSP 的进一步发展首先依赖于高质量数据资源的建设。与常压材料数据库相比, 高压结构数据仍较为分散, 在组成覆盖、压强–温度条件、计算标准、结构标注和数据质量控制等方面仍有较大提升空间。HPCSD 系统整理了文献报道的单质高压相, 并汇集、优化和标准化 CALYPSO 结构预测数据, 为数据驱动的高压材料研究提供了重要基础^[51]。未来应进一步拓展数据库对多元体系、亚稳结构、压强诱导相变路径、电子结构和功能性质的覆盖, 完善数据溯源、统一计算标准和可复现评价基准, 使 HPCSD 逐步发展为开放、可靠、可持续演进的高压材料数据基础设施。

其次, 人工智能方法将在高压材料发现中发挥越来越重要的作用。未来的高压 CSP 不应仅依赖单一搜索算法, 而应逐步发展为融合生成模型、机器学习势、主动学习、不确定性评估和多目标优化的智能预测框架。生成模型可用于提出结构合理且化学可行的候选构型, 机器学习势可承担大规模快速筛选, 第一性原理计算则用于关键候选的高精度复核。通过主动学习和不确定性量化, 模型能够在预测过程中动态识别知识盲区, 并优先补充最有价值的信息, 从而提高复杂高压体系预测的可靠性。

最后, 高压 CSP 的应用也将从单纯寻找最低焓结构, 进一步拓展到面向目标功能的新材料设计。未来研究需要更加重视结构稳定性、动力学可达性、可实验验证性和功能性质之间的协同优化。例如, 在高压超导、超硬材料、储能材料、热电材料、行星内部物质和非常规化学键合体系中, 理论预测不仅应给出可能稳定的结构, 还应进一步提供压强区间、相变路径、谱学特征、可观测物性和潜在合成窗口等信息, 以更好地服务实验验证和功能材料筛选。

与此同时,超高压实验技术和先进原位表征装置的发展将为高压 CSP 的验证与迭代提供关键支撑。新型 DAC 设计、二级压砧、纳米金刚石半球、环形砧面以及动态压缩技术正在不断拓展可实现的压强范围;同步辐射 X 射线衍射、拉曼/红外光谱、电输运测量、核共振散射以及高压电子显微表征等原位技术,则为极端条件下结构、电子态和物性演化的精确测量提供了重要手段^{[298]-[299]}。特别是面向极端压强和小样品体积条件发展的高灵敏度、高分辨率表征平台,包括 HEPS^[303]等先进装置,将有助于提高复杂高压相识别、微弱信号探测和理论预测验证的可靠性^{[301]-[302]}。

从更长远看,将高压结构预测、机器学习模型、高通量第一性原理计算、超高压实验平台、先进原位表征装置与科学智能体相结合,有望形成“预测—计算—实验—表征—反馈”的闭环高压材料发现范式^{[304]-[306]}。该范式可实现从候选组成提出、结构生成、性质预测、实验方案设计、原位表征到数据回流更新的全流程自动化协同,从而显著提高极端条件下新结构和新物性的发现效率。随着数据库、算法、超高压实验技术和表征平台的协同发展,高压 CSP 将在理解极端条件下物质行为、拓展材料化学空间以及发现新型功能材料方面发挥更加重要的作用。

- [1] ZHANG L J, WANG Y C, LV J, et al. [Materials discovery at high pressures](#)[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(4): 17005.
- [2] MAO H K, CHEN B, CHEN J H, et al. [Recent advances in high-pressure science and technology](#)[J]. *Matter and Radiation at Extremes*, 2016, 1(1): 59-75.
- [3] XU M L, LI Y W, MA Y M. [Materials by design at high pressures](#)[J]. *Chemical Science*, 2021, 13(2): 329-344.
- [4] PICKARD C J, NEEDS R J. [Ab initio random structure searching](#)[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, 23(5): 053201.
- [5] WALES D J, DOYE J P K. [Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of lennard-jones clusters containing up to 110 atoms](#)[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1997, 101(28): 5111-5116.
- [6] WANG Y C, LV J, ZHU L, et al. [CALYPSO: A method for crystal structure prediction](#)[J]. *Computer Physics Communications*, 2012, 183(10): 2063-2070.
- [7] GOEDECKER S. [Minima hopping: An efficient search method for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems](#)[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 120(21): 9911-9917.
- [8] GLASS C W, OGANOV A R, HANSEN N. [USPEX—Evolutionary crystal structure prediction](#)[J]. *Computer Physics Communications*, 2006, 175(11-12): 713-720.
- [9] XIA K, GAO H, LIU C, et al. [A novel superhard tungsten nitride predicted by machine-learning accelerated crystal structure search](#)[J]. *Science Bulletin*, 2018, 63(13): 817-824.
- [10] WANG J J, GAO H, HAN Y, et al. [MAGUS: machine learning and graph theory assisted universal structure searcher](#)[J]. *National Science Review*, 2023, 10(7): nwad128.
- [11] LONIE D C, ZUREK E. [XtalOpt: an open-source evolutionary algorithm for crystal structure prediction](#)[J]. *Computer Physics Communications*, 2011, 182(2): 372-387.
- [12] WANG Y, LV J, GAO P, et al. [Crystal structure prediction via efficient sampling of the potential energy surface](#)[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2022, 55(15): 2068-2076.
- [13] LV J, WANG Y, ZHU L, et al. [Predicted novel high-pressure phases of lithium](#)[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(1): 015503.
- [14] MARQUÉS M, MCMAHON M I, GREGORYANZ E, et al. [Crystal structures of dense lithium: a metal-semiconductor-metal transition](#)[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(9): 095502.
- [15] MA Y M, EREMETS M, OGANOV A R, et al. [Transparent dense sodium](#)[J]. *Nature*, 2009, 458(7235): 182-185.
- [16] WANG X Y, WANG Z Y, GAO P Y, et al. [Data-driven prediction of complex crystal structures of dense lithium](#)[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 2924.
- [17] WANG H, TSE J S, TANAKA K, et al. [Superconductive sodalite-like clathrate calcium hydride at high pressures](#)[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(17): 6463-6466.
- [18] PENG F, SUN Y, PICKARD C J, et al. [Hydrogen clathrate structures in rare earth hydrides at high pressures: possible route to room-temperature superconductivity](#)[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(10): 107001.
- [19] LIU H Y, NAUMOV I I, HOFFMANN R, et al. [Potential high-T_c superconducting lanthanum and yttrium hydrides at high pressure](#)[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, 114(27): 6990-6995.
- [20] WANG Z Y, LUO X S, WANG Q C, et al. [Advances in high-pressure materials discovery enabled by machine learning](#)[J]. *Matter and Radiation at Extremes*, 2025, 10(3): 033801.
- [21] BROWN T B, MANN B, RYDER N, et al. [Language models are few-shot learners](#)[EB/OL]. (2020-07-22) [2026-08-31]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2005.14165>
- [22] ROMBACH R, BLATTMANN A, LORENZ D, et al. [High-resolution image synthesis with latent diffusion models](#)[C]//2022 IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR). New Orleans, LA, USA: IEEE, 2022: 10684-10695.

- [23] WANG G J, WANG C R, ZHANG X G, et al. Machine learning interatomic potential: bridge the gap between small-scale models and realistic device-scale simulations[J]. *iScience*, 2024, 27(5): 109673.
- [24] HAN X Q, WANG X D, XU M Y, et al. AI-driven inverse design of materials: past, present, and future[J]. *Chinese Physics Letters*, 2025, 42(2): 027403.
- [25] YIN J Y, WANG Y W, CHEN J Z Y, et al. Construction of a pathway map on a complicated energy landscape[J]. *Physical Review Letters*, 2020, 124(9): 090601.
- [26] WU S Q, JI M, WANG C Z, et al. An adaptive genetic algorithm for crystal structure prediction[J]. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 2013, 26(3): 035402.
- [27] GALE J D. GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1997, 93(4): 629-637.
- [28] BAHMANN S, KORTUS J. EVO—Evolutionary algorithm for crystal structure prediction[J]. *Computer Physics Communications*, 2013, 184(6): 1618-1625.
- [29] OAKLEY M T, JOHNSTON R L, WALES D J. Symmetrisation schemes for global optimisation of atomic clusters[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(11): 3965.
- [30] TIPTON W W, HENNIG R G. A grand canonical genetic algorithm for the prediction of multi-component phase diagrams and testing of empirical potentials[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2013, 25(49): 495401.
- [31] TRIBELLO G A, BONOMI M, BRANDUARDI D, et al. PLUMED 2: new feathers for an old bird[J]. *Computer Physics Communications*, 2014, 185(2): 604-613.
- [32] CURTIS F, LI X, ROSE T, et al. Gator: a first-principles genetic algorithm for molecular crystal structure prediction[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2018, 14(4): 2246-2264.
- [33] BAIL A L. Inorganic structure prediction with GRINSP[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2005, 38(2): 389-395.
- [34] ZHANG Y Y, GAO W G, CHEN S Y, et al. Inverse design of materials by multi-objective differential evolution[J]. *Computational Materials Science*, 2015, 98: 51-55.
- [35] TOM R, ROSE T, BIER I, et al. Genarris 2.0: a random structure generator for molecular crystals[J]. *Computer Physics Communications*, 2020, 250: 107170.
- [36] HAJINAZAR S, THORN A, SANDOVAL E D, et al. MAISE: construction of neural network interatomic models and evolutionary structure optimization[J]. *Computer Physics Communications*, 2021, 259: 107679.
- [37] DOMINGOS R, SHAIK K M, MILITZER B. Prediction of novel high-pressure H₂O-NaCl and carbon oxide compounds with a symmetry-driven structure search algorithm[J]. *Physical Review B*, 2018, 98(17): 174107.
- [38] LIU Z L. MUSE: Multi-algorithm collaborative crystal structure prediction[J]. *Computer Physics Communications*, 2014, 185(7): 1893-1900.
- [39] KAAPPA S, RÍO E G del, JACOBSEN K W. Global optimization of atomic structures with gradient-enhanced Gaussian process regression[J]. *Physical Review B*, 2021, 103(17): 174114.
- [40] CHEN Z, JIA W, JIANG X, et al. SGO: a fast engine for ab initio atomic structure global optimization by differential evolution[J]. *Computer Physics Communications*, 2017, 219: 35-44.
- [41] YAMASHITA T, KANEHIRA S, SATO N, et al. CrySPY: a crystal structure prediction tool accelerated by machine learning[J]. *Science and Technology of Advanced Materials: Methods*, 2021, 1(1): 87-97.
- [42] BISBO M K, HAMMER B. Efficient global structure optimization with a machine-learned surrogate model[J]. *Physical Review Letters*, 2019, 124(8): 086102.
- [43] SHAO X C, LV J, LIU P, et al. A symmetry-orientated divide-and-conquer method for crystal structure prediction[J/OL]. *The Journal of Chemical Physics*, 2022, 156(1): 014105.
- [44] KIRKPATRICK S, GELATT C D, VECCHI M P. Optimization by simulated annealing[J]. *Science*, 1983, 220(4598): 671-680.

- [45] MARTOŇÁK R, LAIO A, PARRINELLO M. Predicting crystal structures: the parrinello-rahman method revisited[J]. Physical Review Letters, 2003, 90(7): 075503.
- [46] TONG Q C, XUE L T, LV J, et al. Accelerating CALYPSO structure prediction by data-driven learning of a potential energy surface[J]. Faraday Discussions., 2018, 211: 31-43.
- [47] WANG Z Y, WANG X Y, LUO X S, et al. Concurrent learning scheme for crystal structure prediction[J]. Physical Review B, 2024, 109(9): 094117.
- [48] LUO X S, WANG Z Y, WANG Q C, et al. CrystalFlow: a flow-based generative model for crystalline materials[J]. Nature Communications, 2025, 16(1): 9267.
- [49] LUO X S, WANG Z Y, GAO P Y, et al. Deep learning generative model for crystal structure prediction[J]. npj Computational Materials, 2024, 10(1): 254.
- [50] XIN Y, LIU P, XIE Z H, et al. Bridging theory and experiment in materials discovery: Machine-learning-assisted prediction of synthesizable structures[J]. Physical Review B, 2026, 113(5): 054102.
- [51] WANG Z Y, WANG Q C, LI H L, et al. High-pressure crystal structure database[J/OL]. Science Bulletin, 2026. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2026.08.047>.
- [52] BEHLER J. Four generations of high-dimensional neural network potentials[J/OL]. Chemical Reviews, 2021, 121(16): 10037-10072.
- [53] DERINGER V L, BARTÓK A P, BERNSTEIN N, et al. Gaussian process regression for materials and molecules[J/OL]. Chemical Reviews, 2021, 121(16): 10073-10141. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.1c00022>.
- [54] BLANK T B, BROWN S D, CALHOUN A W, et al. Neural network models of potential energy surfaces[J]. The Journal of Chemical Physics, 1995, 103(10): 4129-4137.
- [55] BEHLER J, PARRINELLO M. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces[J]. Physical Review Letters, 2007, 98(14): 146401.
- [56] BARTÓK A P, PAYNE M C, KONDOR R, et al. Gaussian approximation potentials: the accuracy of quantum mechanics, without the electrons[J]. Physical Review Letters, 2010, 104(13): 136403.
- [57] SHAPEEV A V. Moment tensor potentials: a class of systematically improvable interatomic potentials[J]. Multiscale Model. Simul., 2016, 14(3): 1153-1173.
- [58] THOMPSON A P, SWILER L P, TROTT C R, et al. Spectral neighbor analysis method for automated generation of quantum-accurate interatomic potentials[J]. J. Comput. Phys., 2015, 285: 316-330.
- [59] ZHANG L F, HAN J Q, WANG H, et al. End-to-end symmetry preserving interatomic potential energy model for finite and extended systems[C]//BENGIO Y, WALLACH H, LAROCHELLE H, et al. Advances in Neural Information Processing Systems 31. Montréal, Canada: Curran Associates, Inc., 2018: 4436-4446.
- [60] TAKAMOTO S, SHINAGAWA C, MOTOKI D, et al. Towards universal neural network potential for material discovery applicable to arbitrary combination of 45 elements[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 2991.
- [61] CHEN C, ONG S P. A universal graph deep learning interatomic potential for the periodic table[J]. Nature Computational Science, 2022, 2(11): 718-728.
- [62] DENG B W, ZHONG P C, JUN K J, et al. CHGNet as a pretrained universal neural network potential for charge-informed atomistic modelling[J]. Nature Machine Intelligence, 2023, 5(9): 1031-1041.
- [63] ZHANG D, LIU X Z J, ZHANG X Y, et al. DPA-2: a large atomic model as a multi-task learner[J]. npj Computational Materials, 2024, 10(1): 293.
- [64] ZHANG D, PENG A Y, CAI C, et al. A graph neural network for the era of large atomistic models[J]. npj Computational Materials, 2026, 12: 276.
- [65] LI T C, LI W T, PENG A Y, et al. DPA4: Pushing the Accuracy–Cost Frontier of Interatomic Potentials with EMFA SO(2) Convolution[EB/OL]. (2026-06-01)[2026-08-31]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2606.02419>.

- [66] LI T C, XUE J M, ZHANG L F, et al. Universal Machine-Learning Molecular Dynamics at the Speed of Empirical Potentials[EB/OL]. (2026-08-19)[2026-08-31]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2608.19041>.
- [67] BATATIA I, BENNER P, CHIANG Y, et al. A foundation model for atomistic materials chemistry[J]. The Journal of Chemical Physics, 2025, 163(18): 184110.
- [68] YANG H, HU C X, ZHOU Y C, et al. MatterSim: A deep learning atomistic model across elements, temperatures and pressures[EB/OL]. (2024-05-08)[2026-08-31]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2405.04967>
- [69] MAZITOV A, BIGI F, KELLNER M, et al. PET-MAD as a lightweight universal interatomic potential for advanced materials modeling[J]. Nature Communications, 2025, 16(1): 10653.
- [70] KIM J, YOU J, PARK Y, et al. Optimizing cross-domain transfer for universal machine learning interatomic potentials[J]. Nature Communications, 2026, 17(1): 3432.
- [71] LYSOGORSKIY Y, BOCHKAREV A, DRAUTZ R. Graph atomic cluster expansion for foundational machine learning interatomic potentials[J]. npj Computational Materials, 2026, 12: 114.
- [72] XU Z M, XIE W B, XIE D Q, et al. Towards universal property prediction in Cartesian space: TACE is all you need[EB/OL]. (2025-09-18)[2026-08-31]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2509.14961>.
- [73] XU Z M, XIE W B, HU P. Edge cluster expansion with radial rotary attention for interatomic potentials[EB/OL]. (2026-07-12)[2026-08-31]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2607.10664>.
- [74] LIAO Y L, SMIDT T. Equiformer: equivariant graph attention transformer for 3d atomistic graphs[EB/OL]. (2022-06-23)[2026-08-31]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2206.11990>.
- [75] LIAO Y L, WOOD B, DAS A, et al. Equiformerv2: improved equivariant transformer for scaling to higher-degree representations[EB/OL]. (2023-06-21)[2026-08-31]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2306.12059>.
- [76] LIAO Y L, HOFFMAN A J, SHEN S C, et al. Equiformerv3: scaling efficient, expressive, and general se(3)-equivariant graph attention transformers[EB/OL]. (2026-04-10)[2026-08-31]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2604.09130>.
- [77] BATZNER S, MUSAELIAN A, SUN L X, et al. E(3)-equivariant graph neural networks for data-efficient and accurate interatomic potentials[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 2453.
- [78] NEUMANN M, GIN J, RHODES B, et al. Orb: a fast, scalable neural network potential[EB/OL]. (2024-10-29)[2026-08-31]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2410.22570>.
- [79] MERCHANT A, BATZNER S, SCHOENHOLZ S S, et al. Scaling deep learning for materials discovery[J]. Nature, 2023, 624(7990): 80-85.
- [80] XIA J F, ZHANG Y L, JIANG B. The evolution of machine learning potentials for molecules, reactions and materials[J]. Chemical Society Reviews, 2025, 54(10): 4790-4821.
- [81] YUAN E C-Y, LIU Y S, CHEN J M, et al. Foundation models for atomistic simulation of chemistry and materials[J]. Nature Reviews Chemistry, 2026, 10(3): 212-230.
- [82] DERINGER V L, CSÁNYI G, PROSERPIO D M. Extracting crystal chemistry from amorphous carbon structures[J]. ChemPhysChem, 2017, 18(8): 873-877.
- [83] WANG H D, ZHANG Y Z, ZHANG L F, et al. Crystal structure prediction of binary alloys via deep potential[J/OL]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8: 589795.
- [84] SHANG C, LIU Z P. Stochastic surface walking method for structure prediction and pathway searching[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2013, 9(3): 1838-1845.
- [85] SHANG C, ZHANG X J, LIU Z P. Stochastic surface walking method for crystal structure and phase transition pathway prediction[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(33): 17845-17856.
- [86] HUANG S D, SHANG C, KANG P L, et al. Atomic structure of boron resolved using machine learning and global sampling[J]. Chemical Science, 2018, 9(46): 8644-8655.

- [87] TONG Q C, GAO P Y, LIU H Y, et al. Combining machine learning potential and structure prediction for accelerated materials design and discovery[J/OL]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(20): 8710-8720.
- [88] DERINGER V L, PICKARD C J, CSÁNYI G. Data-driven learning of total and local energies in elemental boron[J]. Physical Review Letters, 2018, 120(15): 156001.
- [89] DERINGER V L, PROSERPIO D M, CSÁNYI G, et al. Data-driven learning and prediction of inorganic crystal structures[J]. Faraday Discussions, 2018, 211(0): 45-59.
- [90] BERNSTEIN N, CSÁNYI G, DERINGER V L. De novo exploration and self-guided learning of potential-energy surfaces[J]. npj Computational Materials, 2019, 5(1): 99.
- [91] YANG Q P, LV J, TONG Q C, et al. Hard and superconducting cubic boron phase via swarm-intelligence structural prediction driven by a machine-learning potential[J]. Physical Review B, 2021, 103(2): 024505.
- [92] PODRYABINKIN E V, SHAPEEV A V. Active learning of linearly parametrized interatomic potentials[J]. Computational Materials Science, 2017, 140: 171-180.
- [93] PODRYABINKIN E V, TIKHONOV E V, SHAPEEV A V, et al. Accelerating crystal structure prediction by machine-learning interatomic potentials with active learning[J]. Physical Review B, 2019, 99(6): 064114.
- [94] CHENG G J, GONG X G, YIN W J. Crystal structure prediction by combining graph network and optimization algorithm[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 1492.
- [95] PICKARD C J. Ephemeral data derived potentials for random structure search[J/OL]. Physical Review B, 2022, 106(1): 014102.
- [96] SALZBRENNER P T, JOO S H, CONWAY L J, et al. Developments and further applications of ephemeral data derived potentials[J]. The Journal of Chemical Physics, 2023, 159(14): 144801.
- [97] LIU C, SHI J Y, GAO H, et al. Mixed coordination silica at megabar pressure[J]. Physical Review Letters, 2021, 126(3): 035701.
- [98] PAN S N, HUANG T H, VAZAN A, et al. Magnesium oxide–water compounds at megabar pressure and implications on planetary interiors[J]. Nature Communications, 2023, 14: 1165.
- [99] WANG X M, WANG Y, WANG J J, et al. Pressure stabilized lithium-aluminum compounds with both superconducting and superionic behaviors[J]. Physical Review Letters, 2022, 129(24): 246403.
- [100] WANG X Y, ZHANG C Q, WANG Z Y, et al. Computational discovery of high-temperature superconducting ternary hydrides via deep learning[J]. National Science Review, 2026, 13(6): nwag030.
- [101] WANG Y N, WANG X Y, WANG Z Y, et al. OpenCSP: a deep learning framework for crystal structure prediction from ambient to high pressure[J]. npj Computational Materials, 2026. <https://doi.org/10.1038/s41524-026-02180-0>
- [102] DE BREUCK P P, WANG H C, RIGNANESE G M, et al. Generative AI for crystal structures: a review[J]. npj Computational Materials, 2025, 11(1): 370.
- [103] NOUIRA A, SOKOLOVSKA N, CRIVELLO J C. CrystalGAN: learning to discover crystallographic structures with generative adversarial networks [C]//Proceedings of the AAAI 2019 Spring Symposium on Combining Machine Learning with Knowledge Engineering. 2019.
- [104] HOFFMANN J, MAESTRATI L, SAWADA Y, et al. Data-driven approach to encoding and decoding 3-d crystal structures[EB/OL]. (2019-09-03)[2026-08-31]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1909.00949>.
- [105] NOH J, KIM J, STEIN H S, et al. Inverse design of solid-state materials via a continuous representation[J]. Matter, 2019, 1(5): 1370-1384.
- [106] KIM S, NOH J, GU G H, et al. Generative adversarial networks for crystal structure prediction[J]. ACS Central Science, 2020, 6(8): 1412-1420.
- [107] REN Z K, TIAN S I P, NOH J, et al. An invertible crystallographic representation for general inverse design of inorganic crystals with targeted properties[J]. Matter, 2022, 5(1): 314-335.
- [108] RYAN K, LENGUEL J, SHATRUK M. Crystal structure prediction via deep learning[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(32): 10158-10168.

- [109] LEE I H, CHANG K J. [Crystal structure prediction in a continuous representative space](#)[J]. Computational Materials Science, 2021, 194: 110436.
- [110] COURT C J, YILDIRIM B, JAIN A, et al. [3-D inorganic crystal structure generation and property prediction via representation learning](#)[J]. Journal of Chemical Information and Modeling, 2020, 60(10): 4518-4535.
- [111] KIM B, LEE S, KIM J. [Inverse design of porous materials using artificial neural networks](#)[J]. Science Advances, 2020, 6(1): eaax9324.
- [112] LONG T, FORTUNATO N M, OPAHLE I, et al. Constrained crystals deep convolutional generative adversarial network for the inverse design of crystal structures[J]. npj Computational Materials, 2021, 7(1): 66.
- [113] PARK J, GILL A P S, MOOSAVI S M, et al. Inverse design of porous materials: a diffusion model approach[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(11): 6507-6514.
- [114] ZHU R M, NONG W, YAMAZAKI S, et al. WyCryst: Wyckoff inorganic crystal generator framework[J]. Matter, 2024, 7(10): 3469-3488.
- [115] SINHA A, JIA S, FUNG V. [Representation-space diffusion models for generating periodic materials](#)[EB/OL]. (2024-08-13)[2026-08-31]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2408.07213>.
- [116] XIE T, FU X, GANEA O E, et al. Crystal diffusion variational autoencoder for periodic material generation [C/OL]//The Tenth International Conference on Learning Representations (ICLR 2022). <https://iclr.cc/virtual/2022/poster/7063>
- [117] KLIPFEL A, FRÉGIER Y, SAYEDE A, et al. [Unified model for crystalline material generation](#)[C]//ELKIND E. Proceedings of the Thirty-Second International Joint Conference on Artificial Intelligence. Macao, China: International Joint Conferences on Artificial Intelligence Organization, 2023: 6031-6039.
- [118] HAN X Q, OUYANG Z, GUO P J, et al. InvDesFlow: an AI-driven materials inverse design workflow to explore possible high-temperature superconductors[J]. Chinese Physics Letters, 2025, 42(4): 047301.
- [119] LIN P J, CHEN P, JIAO R, et al. Equivariant diffusion for crystal structure prediction [C]//SALAKHUTDINOV R, KOLTER Z, HELLER K, et al. Proceedings of the 41st International Conference on Machine Learning. Vienna, Austria: PMLR, 2024, 235: 29890-29913.
- [120] NGUYEN T M, TAWFIK S A, TRAN T, et al. Hierarchical GFlowNet for crystal structure generation [C/OL]//AI for Accelerated Materials Design (AI4Mat-2023) Workshop at NeurIPS 2023. New Orleans, Louisiana, United States, 2023. <https://neurips.cc/virtual/2023/workshop/66541>.
- [121] YE C Y, WENG H M, WU Q S. [Con-CDVAE: a method for the conditional generation of crystal structures](#)[J]. Computational Materials Today, 2024, 1: 100003.
- [122] JIAO R, HUANG W B, LIN P J, et al. Crystal structure prediction by joint equivariant diffusion [C]//OH A, NAUMANN T, GLOBERSON A, et al. Advances in Neural Information Processing Systems 36. New Orleans, Louisiana, USA: Curran Associates, Inc., 2023: 17464-17497.
- [123] MILLER B K, CHEN R T Q, SRIRAM A, et al. FlowMM: generating materials with riemannian flow matching [C]//SALAKHUTDINOV R, KOLTER Z, HELLER K, et al. Proceedings of the 41st International Conference on Machine Learning. Vienna, Austria: PMLR, 2024, 235: 35664-35686.
- [124] ZENI C, PINSLER R, ZÜGNER D, et al. [A generative model for inorganic materials design](#)[J]. Nature, 2025, 639(8055): 624-632.
- [125] WU H L, SONG Y X, GONG J J, et al. A periodic bayesian flow for material generation [C/OL]//The Thirteenth International Conference on Learning Representations (ICLR 2025). Singapore. <https://iclr.cc/virtual/2025/poster/29962>.
- [126] XIAO H, LI R, SHI X Y, et al. [An invertible, invariant crystal representation for inverse design of solid-state materials using generative deep learning](#)[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 7027.
- [127] ANTUNES L M, BUTLER K T, GRAU-CRESPO R. [Crystal structure generation with autoregressive large language modeling](#)[J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 10570.

- [128] SITAPURE N, KWON J S. *CrystalGPT: enhancing system-to-system transferability in crystallization prediction and control using time-series-transformers*[J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2023, 177: 108339.
- [129] CHEN Y, WANG X R, DENG X B, et al. *MatterGPT: a generative transformer for multi-property inverse design of solid-state materials*[EB/OL]. (2024-08-14)[2026-08-31]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2408.07608>.
- [130] WANG B N, XU Z Y, HAN Z Y, et al. *SLICES-PLUS: a crystal representation leveraging spatial symmetry*[J]. *Materials & Design*, 2025, 253: 113856.
- [131] KAZEEV N, ZHU R, ROMANOV I, et al. Wyckoff transformer: generation of symmetric crystal [C]//SINGH A, FAZEL M, HSU D, et al. *Proceedings of the 42nd International Conference on Machine Learning*. Vancouver, Canada: PMLR, 2025, 267: 29495-29526.
- [132] CAO Z D, LUO X S, LV J, et al. *Space group informed transformer for crystalline materials generation*[J] *Science Bulletin* 2025, 70(21): 3522-3533.
- [133] GRUVER N, SRIRAM A, MADOTTO A, et al. Fine-tuned language models generate stable inorganic materials as text [C/OL]//The Twelfth International Conference on Learning Representations (ICLR 2024). Vienna, Austria. <https://iclr.cc/virtual/2024/poster/17538>.
- [134] SRIRAM A, MILLER B K, CHEN R T Q, et al. FlowLLM: flow matching for material generation with large language models as base distributions [C]//GLOBERSON A, MACKEY L, BELGRAVE D, et al. *Advances in Neural Information Processing Systems 37*. Vancouver, BC, Canada: Curran Associates, Inc., 2024: 46025-46046.
- [135] CHOUDHARY K. *AtomGPT: atomistic generative pretrained transformer for forward and inverse materials design*[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2024, 15(27): 6909-6917.
- [136] MOHANTY T, MEHTA M, SAYEED H M, et al. *CrysText: a generative ai approach for text-conditioned crystal structure generation using llm* [J]. *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*, 2026, 15(2): 416-430.
- [137] YAN K Q, LI X E, LING H Y, et al. Invariant tokenization of crystalline materials for language model enabled generation [C]//GLOBERSON A, MACKEY L, BELGRAVE D, et al. *Advances in Neural Information Processing Systems 37*. Vancouver, BC, Canada: Curran Associates, Inc., 2024: 125050-125072.
- [138] PARK H, ONWULI A, WALSH A. *Exploration of crystal chemical space using text-guided generative artificial intelligence*[J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 4379.
- [139] JIAO R, HUANG W B, LIU Y, et al. Space group constrained crystal generation [C/OL]//The Twelfth International Conference on Learning Representations (ICLR 2024). Vienna, Austria. <https://iclr.cc/virtual/2024/poster/18009>.
- [140] LEVY D, PANIGRAHI S S, KABA S O, et al. SymmCD: symmetry-preserving crystal generation with diffusion models [C/OL]//The Thirteenth International Conference on Learning Representations (ICLR 2025). Singapore. <https://iclr.cc/virtual/2025/poster/27763>.
- [141] EKSTRÖM KELVINIUS F, ANDERSSON O B, PARACKAL A S, et al. WyckoffDiff – A generative diffusion model for crystal symmetry [C]//SINGH A, FAZEL M, HSU D, et al. *Proceedings of the 42nd International Conference on Machine Learning*. Vancouver, Canada: PMLR, 2025, 267: 15130-15147.
- [142] RUPLÉ L, TORRESI L, SCHOPMANS H, et al. *Symmetry-aware bayesian flow networks for crystal generation*[J]. *npj Computational Materials*, 2026, 12(1): 182.
- [143] JAIN A, ONG S P, HAUTIER G, et al. *Commentary: the materials project: a materials genome approach to accelerating materials innovation*[J]. *APL Materials*, 2013, 1(1): 011002.
- [144] LI H L, LIU C H, GUO Y F, et al. Conditional generative modeling for amorphous multi-element materials[EB/OL]. (2025-04-28)[2026-08-31]. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-6364530/v1>.
- [145] NIU G L, MAN L J, MU P Y, et al. *High-pressure generation above 45 GPa over a 10 mm3 volume with a multi-anvil press*[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2026, 97(4): 043903.

- [146] SHANG Y C, LIU Z D, DONG J J, et al. [Ultrahard bulk amorphous carbon from collapsed fullerene](#)[J]. *Nature*, 2021, 599(7886): 599-604.
- [147] NI K, PAN F, ZHU Y W. [Structural evolution of C₆₀ molecular crystal predicted by neural network potential](#)[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(42): 2203894.
- [148] CHEN D S, CHEN G W, LV L, et al. [General approach for synthesizing hexagonal diamond by heating post-graphite phases](#)[J]. *Nature Materials*, 2025, 24(4): 513-518.
- [149] YANG L X, LAU K C, ZENG Z D, et al. [Synthesis of bulk hexagonal diamond](#)[J]. *Nature*, 2025, 644(8076): 370-375.
- [150] LAI S L, YANG X G, SHI J Y, et al. [Bulk hexagonal diamond](#)[J]. *Nature*, 2026, 651(8106): 621-626.
- [151] ISHII T, CRINITI G, OHTANI E, et al. [Superhydrous aluminous silica phases as major water hosts in high-temperature lower mantle](#)[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2022, 119(44): e2211243119.
- [152] SHAO S, LV J, LI X, et al. [New MgSiO₄H₂ phases as potential primary water carriers into the deep Earth](#)[J]. *Physical Review Letters*, 2024, 133(21): 214101.
- [153] SAN-MIGUEL A. [How to make macroscale non-crystalline diamonds](#)[J]. *Nature*, 2021, 599(7886): 563-564.
- [154] SHANG Y C, YAO M G, LIU Z D, et al. [Enhancement of short/medium-range order and thermal conductivity in ultrahard sp³ amorphous carbon by C₇₀ precursor](#)[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 7860.
- [155] LI H L, WANG F Y, WANG Z Y, et al. Pressure-induced discovery of a topological phase of Bi₄Br₄ with aa"-stacking[J/OL]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2026, 17(13): 3759-3765.
- [156] LI B, JI C, YANG W G, et al. [Diamond anvil cell behavior up to 4 Mbar](#)[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, 115(8): 1713-1717.
- [157] WIGNER E, HUNTINGTON H B. [On the possibility of a metallic modification of hydrogen](#)[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1935, 3(12): 764-770.
- [158] ASHCROFT N W. [Metallic hydrogen: a high-temperature superconductor?](#)[J]. *Physical Review Letters*, 1968, 21(26): 1748-1749.
- [159] BARBEE T W, GARCÍA A, COHEN M L. [First-principles prediction of high-temperature superconductivity in metallic hydrogen](#)[J]. *Nature*, 1989, 340(6232): 369-371.
- [160] MCMAHON J M, CEPERLEY D M. [High-temperature superconductivity in atomic metallic hydrogen](#)[J]. *Physical Review B*, 2011, 84(14): 144515.
- [161] PICKARD C J, NEEDS R J. Structure of phase III of solid hydrogen[J/OL]. *Nature Physics*, 2007, 3(7): 473-476.
- [162] ZHANG L J, NIU Y L, LI Q, et al. [Ab initio prediction of superconductivity in molecular metallic hydrogen under high pressure](#)[J]. *Solid State Communications*, 2007, 141(11): 610-614.
- [163] CUDAZZO P, PROFETA G, SANNA A, et al. [Ab initio description of high-temperature superconductivity in dense molecular hydrogen](#)[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 100(25): 257001.
- [164] LIU H Y, ZHU L, CUI W W, et al. [Room-temperature structures of solid hydrogen at high pressures](#)[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 137(7): 074501.
- [165] LIU H Y, WANG H, MA Y M. [Quasi-molecular and atomic phases of dense solid hydrogen](#)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(16): 9221-9226.
- [166] DIAS R P, SILVERA I F. [Observation of the wigner-huntington transition to metallic hydrogen](#)[J]. *Science*, 2017, 355(6326): 715-718.
- [167] DALLADAY-SIMPSON P, HOWIE R T, GREGORYANZ E. [Evidence for a new phase of dense hydrogen above 325 gigapascals](#)[J]. *Nature*, 2016, 529(7584): 63-67.
- [168] LOUBEYRE P, OCCELLI F, DUMAS P. [Synchrotron infrared spectroscopic evidence of the probable transition to metal hydrogen](#)[J]. *Nature*, 2020, 577(7792): 631-635.
- [169] EREMETS M I, DROZDOV A P, KONG P P, et al. [Semimetallic molecular hydrogen at pressure above 350 GPa](#)[J]. *Nature Physics*, 2019, 15(12): 1246-1249.

- [170] GILMAN J J. Lithium dihydrogen fluoride—an approach to metallic hydrogen[J]. Physical Review Letters, 1971, 26(10): 546-548.
- [171] SKOSKIEWICZ T. Superconductivity in the palladium-hydrogen and palladium-nickel-hydrogen systems[J]. Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science, 1972, 11(2): K123-K126.
- [172] STRITZKER B. High superconducting transition temperatures in the palladium-noble metal-hydrogen system[J]. Zeitschrift für Physik, 1974, 268(2): 261-264.
- [173] WELTER J-M, JOHNNEN F J. Superconducting transition temperature and low temperature resistivity in the niobium-hydrogen system[J]. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1977, 27(3): 227-232.
- [174] ASHCROFT N W. Hydrogen dominant metallic alloys: high temperature superconductors?[J]. Physical Review Letters, 2004, 92(18): 187002.
- [175] FENG J, GROCHALA W, JARON T, et al. Structures and potential superconductivity in SiH_4 at high pressure: en route to “metallic hydrogen”[J]. Physical Review Letters, 2006, 96(1): 017006.
- [176] MARTINEZ-CANALES M, BERGARA A, FENG J, et al. Pressure induced metallization of Germane[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006, 67(9-10): 2095-2099.
- [177] TSE J S, YAO Y S, TANAKA K. Novel superconductivity in metallic SiH_4 under high pressure[J]. Physical Review Letters, 2006, 98(11): 117004.
- [178] EREMETS M I, TROJAN I A, MEDVEDEV S A, et al. Superconductivity in hydrogen dominant materials: silane[J]. Science, 2008, 319(5869): 1506-1509.
- [179] ZHANG L J, WANG Y C, ZHANG X X, et al. High-pressure phase transitions of solid HF, HCl, and HBr: An ab initio evolutionary study[J]. Physical Review B, 2010, 82(1): 014108.
- [180] GAO G Y, WANG H, BERGARA A, et al. Metallic and superconducting gallane under high pressure[J]. Physical Review B, 2011, 84(6): 064118.
- [181] DROZDOV A P, EREMETS M I, TROYAN I A. Superconductivity above 100 K in PH_3 at high pressures[EB/OL]. (2015-08-25)[2026-08-31]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1508.06224>.
- [182] GU Q Y, LU P C, XIA K, et al. High-temperature superconducting phase of HBr under pressure predicted by first-principles calculations[J]. Physical Review B, 2017, 96(6): 064517.
- [183] LI Y W, HAO J, LIU H Y, et al. The metallization and superconductivity of dense hydrogen sulfide[J]. The Journal of Chemical Physics, 2014, 140(17): 174712.
- [184] DROZDOV A P, EREMETS M I, TROYAN I A, et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system[J]. Nature, 2015, 525(7567): 73-76.
- [185] DUAN D F, LIU Y X, TIAN F B, et al. Pressure-induced metallization of dense $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$ with high- T_c superconductivity[J]. Scientific Reports, 2014, 4(1): 6968.
- [186] ERREA I, CALANDRA M, PICKARD C J, et al. Quantum hydrogen-bond symmetrization in the superconducting hydrogen sulfide system[J]. Nature, 2016, 532(7597): 81-84.
- [187] EINAGA M, SAKATA M, ISHIKAWA T, et al. Crystal structure of the superconducting phase of sulfur hydride[J]. Nature Physics, 2016, 12(9): 835-838.
- [188] LI Y W, WANG L, LIU H Y, et al. Dissociation products and structures of solid H_2S at strong compression[J]. Physical Review B, 2016, 93(2): 020103.
- [189] DUAN D F, HUANG X L, TIAN F B, et al. Pressure-induced decomposition of solid hydrogen sulfide[J]. Physical Review B, 2015, 91(18): 180502.
- [190] BERNSTEIN N, HELLBERG C S, JOHANNES M D, et al. What superconducts in sulfur hydrides under pressure and why[J]. Physical Review B, 2015, 91(6): 060511.
- [191] ERREA I, CALANDRA M, PICKARD C J, et al. High-pressure hydrogen sulfide from first principles: a strongly anharmonic phonon-mediated superconductor[J]. Physical Review Letters, 2015, 114(15): 157004.
- [192] SCHILLING A, CANTONI M, GUO J D, et al. Superconductivity above 130 K in the Hg–Ba–Ca–Cu–O system[J]. Nature, 1993, 363(6424): 56-58.

- [193] CHU C W, GAO L, CHEN F, et al. Superconductivity above 150 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ at high pressures[J]. *Nature*, 1993, 365(6444): 323-325.
- [194] GAO L, XUE Y Y, CHEN F, et al. Superconductivity up to 164 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$ ($m=1, 2$, and 3) under quasihydrostatic pressures[J]. *Physical Review B*, 1994, 50(6): 4260-4263.
- [195] BEDNORZ J G, MÜLLER K A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system[J]. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 1986, 64(2): 189-193.
- [196] WU M K, ASHBURN J R, TORNG C J, et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure[J]. *Physical Review Letters*, 1987, 58(9): 908-910.
- [197] 赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声, et al. Ba-Y-Cu 氧化物液氮温区的超导电性[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1987, 32(6): 412-414.
- [198] REN Z A, LU W, YANG J, et al. Superconductivity at 55 K in iron-based F-doped layered quaternary compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ [J]. *Chinese Physics Letters*, 2008, 25(6): 2215-2216.
- [199] WU G, XIE Y L, CHEN H, et al. Superconductivity at 56 K in samarium-doped SrFeAsF [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21(14): 142203.
- [200] MA L, WANG K, XIE Y, et al. High-temperature superconducting phase in clathrate calcium hydride CaH_6 up to 215 K at a pressure of 172 GPa[J]. *Physical Review Letters*, 2022, 128(16): 167001.
- [201] LI Z W, HE X, ZHANG C L, et al. Superconductivity above 200 K discovered in superhydrides of calcium[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 2863.
- [202] XIE H, YAO Y S, FENG X L, et al. Hydrogen pentagraphenelike structure stabilized by hafnium: a high-temperature conventional superconductor[J]. *Physical Review Letters*, 2020, 125(21): 217001.
- [203] ZHONG X, SUN Y, IITAKA T, et al. Prediction of above-room-temperature superconductivity in lanthanide/actinide extreme superhydrides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(29): 13394-13400.
- [204] FENG X L, ZHANG J R, GAO G Y, et al. Compressed sodalite-like MgH_6 as a potential high-temperature superconductor[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(73): 59292-59296.
- [205] SUN Y, ZHONG X, LIU H Y, et al. Clathrate metal superhydrides under high-pressure conditions: enroute to room-temperature superconductivity[J]. *National Science Review*, 2023, 11(7): nwad270.
- [206] ZHOU D, SEMENOK D V, DUAN D F, et al. Superconducting praseodymium superhydrides[J]. *Science Advances*, 2020, 6(9): eaax6849.
- [207] CHEN W H, SEMENOK D V, HUANG X L, et al. High-temperature superconducting phases in cerium superhydride with a T_c up to 115 K below a pressure of 1 megabar[J]. *Physical Review Letters*, 2021, 127(11): 117001.
- [208] MA L, ZHOU M, WANG Y Y, et al. Experimental clathrate superhydrides EuH_6 and EuH_9 at extreme pressure conditions[J]. *Physical Review Research*, 2021, 3(4): 043107.
- [209] TROYAN I A, SEMENOK D V, KVASHNIN A G, et al. Anomalous high - temperature superconductivity in YH_6 [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(15): e2006832.
- [210] ZHOU D, SEMENOK D V, XIE H, et al. High-pressure synthesis of magnetic neodymium polyhydrides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(6): 2803-2811.
- [211] SEMENOK D V, KVASHNIN A G, IVANOVA A G, et al. Superconductivity at 161 K in thorium hydride ThH_{10} : synthesis and properties[J]. *Materials Today*, 2020, 33: 36-44.
- [212] KONG P P, MINKOV V S, KUZOVNIKOV M A, et al. Superconductivity up to 243 K in the yttrium-hydrogen system under high pressure[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 5075.
- [213] SOMAYAZULU M, AHART M, MISHRA A K, et al. Evidence for superconductivity above 260 K in lanthanum superhydride at megabar pressures[J]. *Physical Review Letters*, 2019, 122(2): 027001.
- [214] DROZDOV A P, KONG P P, MINKOV V S, et al. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures[J]. *Nature*, 2019, 569(7757): 528-531.

- [215] SUN Y, LV J, XIE Y, et al. Route to a superconducting phase above room temperature in electron-doped hydride compounds under high pressure[J]. Physical Review Letters, 2019, 123(9): 097001.
- [216] SUN Y, WANG Y C, ZHONG X, et al. High-temperature superconducting ternary Li-R-H superhydrides at high pressures (R=Sc,Y,La)[J]. Physical Review B, 2022, 106(2): 024519.
- [217] CATALDO S D, HEIL C, LINDEN W von der, et al. LaBH₈: Towards high-T_c low-pressure superconductivity in ternary superhydrides[J]. Physical Review B, 2021, 104(2): L020511.
- [218] ZHANG Z H, CUI T, HUTCHEON M J, et al. Design principles for high-temperature superconductors with a hydrogen-based alloy backbone at moderate pressure[J]. Physical Review Letters, 2022, 128(4): 047001.
- [219] SUN Y, TIAN Y F, JIANG B W, et al. Computational discovery of a dynamically stable cubic SH₃-like high-temperature superconductor at 100 GPa via CH₄ intercalation[J]. Physical Review B, 2020, 101(17): 174102.
- [220] AN D C, DUAN D F, ZHANG Z H, et al. Prediction of thermodynamically stable room-temperature superconductors in Li-Na hydrides under high pressure [J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(19): 2418692.
- [221] ZHANG P Y, SUN Y, LI X, et al. Structure and superconductivity in compressed Li-Si-H compounds: Density functional theory calculations[J]. Physical Review B, 2020, 102(18): 184103.
- [222] SHAO Z J, DUAN D F, MA Y B, et al. Ternary superconducting cophosphorus hydrides stabilized via lithium[J]. npj Computational Materials, 2019, 5(1): 104.
- [223] LI X, XIE Y, SUN Y, et al. Chemically tuning stability and superconductivity of P-H compounds[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(3): 935-939.
- [224] CATALDO S D, LINDEN W von der, BOERI L. First-principles search of hot superconductivity in La-X-H ternary hydrides[J]. npj Computational Materials, 2022, 8(1): 2.
- [225] LIANG X W, BERGARA A, WEI X D, et al. Prediction of high-T_c superconductivity in ternary lanthanum borohydrides[J]. Physical Review B, 2021, 104(13): 134501.
- [226] DU M Y, SONG H, ZHANG Z H, et al. Room-temperature superconductivity in yb/lu substituted clathrate hexahydrides under moderate pressure[J]. Research, 2022, 2022: 1-12.
- [227] SUKMAS W, TSUPPAYAKORN-AEK P, PINSOOK U, et al. Near-room-temperature superconductivity of Mg/Ca substituted metal hexahydride under pressure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 849: 156434.
- [228] YANG K P, SUN H J, CHEN H L, et al. Stable structures and superconducting properties of Ca-La-H compounds under pressure[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2022, 34(35): 355401.
- [229] LIU L L, PENG F, SONG P, et al. Generic rules for achieving room-temperature superconductivity in ternary hydrides with clathrate structures[J]. Physical Review B, 2023, 107(2): L020504.
- [230] SONG P, HOU Z F, CASTRO P B de, et al. The systematic study on the stability and superconductivity of y - mg - h compounds under high pressure[J]. Advanced Theory and Simulations, 2022, 5(3): 2100364.
- [231] GE Y F, ZHANG F, YAO Y G. First-principles demonstration of superconductivity at 280 K in hydrogen sulfide with low phosphorus substitution[J]. Physical Review B, 2016, 93(22): 224513.
- [232] GENG N, BI T G, ZUREK E. Structural diversity and superconductivity in s-p-h ternary hydrides under pressure[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(16): 7208-7220.
- [233] LIU A L, MA C H, WANG Z F, et al. A synergistic theoretical and experimental study on ternary la-b-h systems under pressure[J]. Journal of the American Chemical Society, 2026, 148(13): 13934-13939.
- [234] SONG Y G, BI J K, NAKAMOTO Y, et al. Stoichiometric ternary superhydride LaBeH₈ as a new template for high-temperature superconductivity at 110 k under 80 gpa[J]. Physical Review Letters, 2023, 130(26): 266001.

- [235] SEMENOK D V, TROYAN I A, IVANOVA A G, et al. Superconductivity at 253 K in lanthanum–yttrium ternary hydrides[J]. *Materials Today*, 2021, 48: 18-28.
- [236] BI J K, NAKAMOTO Y, ZHANG P Y, et al. Stabilization of superconductive La–Y alloy superhydride with T_c above 90 K at megabar pressure[J]. *Materials Today Physics*, 2022, 28: 100840.
- [237] BI J K, NAKAMOTO Y, ZHANG P Y, et al. Giant enhancement of superconducting critical temperature in substitutional alloy (La,Ce)H₉[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 5952.
- [238] CHEN S, QIAN Y C, HUANG X L, et al. High-temperature superconductivity up to 223 K in the Al stabilized metastable hexagonal lanthanum superhydride[J]. *National Science Review*, 2023, 11(1): nwad107.
- [239] TALANTSEV E F. Electron–phonon coupling constant and BCS ratios in LaH₁₀–y doped with magnetic rare-earth element[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2022, 35(9): 095008.
- [240] HE X L, ZHAO W B, XIE Y, et al. Predicted hot superconductivity in LaSc₂H₂₄ under pressure[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2024, 121(26): e2401840121.
- [241] SONG Y G, MA C H, WANG H B, et al. Room-temperature superconductivity at 298 K in ternary La–Sc–H system at high-pressure conditions[EB/OL]. (2025-09-29)[2026-08-31]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2510.01273>.
- [242] CHEN Y Q, WANG H B. Hydrogen-rich superconductors with high critical temperature under high pressure[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2024, 38(2): 020103.
- [243] NAGAMATSU J, NAKAGAWA N, MURANAKA T, et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride[J]. *Nature*, 2001, 410(6824): 63-64.
- [244] AN J M, PICKETT W E. Superconductivity of MgB₂: covalent bonds driven mmetallic[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 86(19): 4366-4369.
- [245] BOERI L, KORTUS J, ANDERSEN O K. Three-dimensional MgB₂-type superconductivity in hole-doped diamond[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(23): 237002.
- [246] JIA X R, LIU A L, ZHONG X, et al. Research progress in multi-boron-carbon-based high-temperature superconductors under high pressures[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2025, 39(9): 090201.
- [247] WANG R H, SUN Y, ZHANG F, et al. High-throughput screening of strong electron–phonon couplings in ternary metal diborides[J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(45): 18154-18161.
- [248] MA L, YANG X, LIU G T, et al. Design and synthesis of clathrate LaB₈ with superconductivity[J]. *Physical Review B*, 2021, 104(17): 174112.
- [249] MA L, WANG L R, YUAN Y F, et al. High-temperature superconductivity in doped boron clathrates[J]. *Chinese Physics Letters*, 2023, 40(8): 086201.
- [250] YANG X, ZHAO W B, MA L, et al. Prediction of fully metallic σ -bonded boron framework induced high superconductivity above 100 K in thermodynamically stable Sr₂B₅ at 40 GPa [EB/OL]. (2023-10-21)[2026-08-31]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2310.13945>.
- [251] ZHU L, BORSTAD G M, LIU H Y, et al. Carbon-boron clathrates as a new class of sp³-bonded framework materials[J]. *Science Advances*, 2020, 6(2): eaay8361.
- [252] ZHU L, LIU H Y, SOMAYAZULU M, et al. Superconductivity in SrB₃C₃ clathrate[J]. *Physical Review Research*, 2023, 5(1): 013012.
- [253] WANG J N, YAN X W, GAO M. High-temperature superconductivity in SrB₃C₃ and BaB₃C₃ predicted from first-principles anisotropic Migdal-Eliashberg theory[J]. *Physical Review B*, 2021, 103(14): 144515.
- [254] GENG N, HILLEKE K P, ZHU L, et al. Conventional high-temperature superconductivity in metallic, covalently bonded, binary-guest C–B clathrates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(3): 1696-1706.
- [255] CATALDO S D, QULAGHASI S, BACHELET G B, et al. High-T_c superconductivity in doped boron-carbon clathrates[J]. *Physical Review B*, 2022, 105(6): 064516.
- [256] DUAN Q Z, ZHAN L H, SHEN J Y, et al. Predicting superconductivity near 70 K in 1166-type boron-carbon clathrates at ambient pressure[J]. *Physical Review B*, 2024, 109(5): 054505.

- [257] GAI T T, GUO P J, YANG H C, et al. Van Hove singularity induced phonon-mediated superconductivity above 77 K in hole-doped SrB_3C_3 [J]. *Physical Review B*, 2022, 105(22): 224514.
- [258] ZHANG P Y, LI X, YANG X, et al. Path to high- T_c superconductivity via Rb substitution of guest metal atoms in the SrB_3C_3 clathrate[J]. *Physical Review B*, 2022, 105(9): 094503.
- [259] SUN Y, ZHU L. Hydride units filled boron-carbon clathrate: a pathway for high-temperature superconductivity at ambient pressure[J]. *Communications Physics*, 2024, 7(1): 324.
- [260] SUN H L, HUO M W, HU X W, et al. Signatures of superconductivity near 80 K in a nickelate under high pressure[J]. *Nature*, 2023, 621(7979): 493-498.
- [261] ZHANG Y N, SU D J, HUANG Y N, et al. High-temperature superconductivity with zero resistance and strange-metal behaviour in $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ [J]. *Nature Physics*, 2024, 20(8): 1269-1273.
- [262] MANDYAM S V, WANG E, WANG Z, et al. Uncovering origins of heterogeneous superconductivity in $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ [J]. *Nature*, 2026, 651(8104): 54-60.
- [263] LI F Y, XING Z F, PENG D, et al. Bulk superconductivity up to 96 K in pressurized nickelate single crystals[J]. *Nature*, 2026, 649(8098): 871-878.
- [264] WANG Y X, JIANG K, YING J J, et al. Recent progress in nickelate superconductors[J]. *National Science Review*, 2025, 12(10): nwaf373.
- [265] DUBROVINSKAIA N, DUBROVINSKY L, SOLOPOVA N A, et al. Terapascal static pressure generation with ultrahigh yield strength nanodiamond[J]. *Science Advances*, 2016, 2(7): e1600341.
- [266] DEWAELE A, LOUBEYRE P, OCCELLI F, et al. Toroidal diamond anvil cell for detailed measurements under extreme static pressures[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2913.
- [267] OHTANI E. Hydration and dehydration in Earth's interior[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2020, 49(1): 1-26.
- [268] HU Q Y, KIM D Y, YANG W G, et al. FeO_2 and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles[J]. *Nature*, 2016, 534(7606): 241-244.
- [269] NISHI M, KUWAYAMA Y, TSUCHIYA J, et al. The pyrite-type high-pressure form of FeOOH [J]. *Nature*, 2017, 547(7662): 205-208.
- [270] ZHANG L, YUAN H S, MENG Y, et al. Discovery of a hexagonal ultradense hydrous phase in $(\text{Fe,Al})\text{OOH}$ [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, 115(12): 2908-2911.
- [271] HU Q Y, LIU J, CHEN J H, et al. Mineralogy of the deep lower mantle in the presence of H_2O [J]. *National Science Review*, 2020, 8(4): nwaa098.
- [272] HU Q Y, BAI C H. The transition from crystal to superionic phases for the pyrite-type $(\text{Fe,Mg})\text{O}_2\text{H}$ [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2024, 43(2): 319-325.
- [273] SHAO S, LV J, LIU H Y, et al. FeSiO_4H_2 stabilized at subducting slab conditions: a geologically viable water carrier into the Earth's lower mantle[J]. *Physical Review B*, 2023, 108(21): 214107.
- [274] LI H F, OGANOV A R, CUI H X, et al. Ultrahigh-pressure magnesium hydrosilicates as reservoirs of water in early earth[J]. *Physical Review Letters*, 2022, 128(3): 035703.
- [275] WANG Z F, HE Y, MAO H-K, et al. Hydrogen site-dependent physical properties of hydrous magnesium silicates in the mantle transition zone[J]. *Nature Communications*, 2026, 17(1): 5970.
- [276] BAI C H, DU Z X, HU Q Y. Novel water-mineral chemistry and deep mantle heterogeneities[J]. *Science China Earth Sciences*, 2025: 1-9.
- [277] ZHANG J R, LV J, LI H F, et al. Rare helium-bearing compound FeO_2He stabilized at deep-Earth conditions[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(25): 255703.
- [278] ZHANG J R, LIU H Y, MA Y M, et al. Direct H-He chemical association in superionic $\text{FeO}_2\text{H}_2\text{He}$ at deep-Earth conditions[J]. *National Science Review*, 2022, 9(7): nwab168.
- [279] ZHANG J R, LIU H Y, CHEN C F, et al. Sequestration of helium and xenon via iron-halide compounds in early Earth[J]. *Matter and Radiation at Extremes*, 2024, 9(3): 037403.

- [280] LIU C, GAO H, WANG Y, et al. [Multiple superionic states in helium–water compounds](#)[J]. *Nature Physics*, 2019, 15(10): 1065-1070.
- [281] LIU C, GAO H, HERMANN A, et al. [Plastic and superionic helium ammonia compounds under high pressure and high temperature](#)[J]. *Physical Review X*, 2020, 10(2): 021007.
- [282] GAO H, LIU C, HERMANN A, et al. [Coexistence of plastic and partially diffusive phases in a helium–methane compound](#)[J]. *National Science Review*, 2020, 7(10): 1540-1547.
- [283] HUANG P H, LIU H Y, LV J, et al. [Stability of H₃O at extreme conditions and implications for the magnetic fields of Uranus and Neptune](#)[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2020, 117(11): 5638-5643.
- [284] PICKARD C J, MARTINEZ-CANALES M, NEEDS R J. [Decomposition and terapascal phases of water ice](#)[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(24): 245701.
- [285] LIU C, COHEN R E, SUN J. [Prediction of thermally driven quasi-1D superionic states in carbon hydride under giant planetary conditions](#)[J]. *Nature Communications*, 2026, 17(1): 3980.
- [286] LU C, MIAO M S, MA Y M. [Structural evolution of solid carbon dioxide under high pressure](#)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(38): 14167-14171.
- [287] GAO H, LIU C, SHI J Y, et al. [Superionic silica–water and silica–hydrogen compounds in the deep interiors of Uranus and Neptune](#)[J]. *Physical Review Letters*, 2022, 128(3): 035702.
- [288] CONWAY L J, PICKARD C J, HERMANN A. [Rules of formation of H–C–N–O compounds at high pressure and the fates of planetary ices](#)[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2021, 118(19): e2026360118.
- [289] HELLED R, FORTNEY J J. [The interiors of Uranus and Neptune: current understanding and open questions](#)[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2020, 378(2187): 20190474.
- [290] HELLED R, NETTELMANN N, GUILLOT T. [Uranus and Neptune: origin, evolution and internal structure](#)[J]. *Space Science Reviews*, 2020, 216(3): 38.
- [291] TEANBY N A, IRWIN P G J, MOSES J I, et al. [Neptune and Uranus: ice or rock giants?](#)[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2020, 378(2187): 20190489.
- [292] MIAO M, SUN Y H, ZUREK E, et al. [Chemistry under high pressure](#)[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2020, 4(10): 508-527.
- [293] HE Z Y, HUANG X G, SHU H, et al. [Progress on physical and chemical processes deep inside ice giants](#)[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2023, 37(5): 050105.
- [294] HERMANN A. [Geoscience material structures prediction via CALYPSO methodology](#)[J]. *Chinese Physics B*, 2019, 28(10): 106107.
- [295] NIU H Y, OGANOV A R, CHEN X Q, et al. [Prediction of novel stable compounds in the Mg–Si–O system under exoplanet pressures](#)[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 18347.
- [296] DUFFY T, MADHUSUDHAN N, LEE K K M. [Mineralogy of Super-Earth planets](#) [M]//SCHUBERT G. *Treatise on Geophysics*. 2nd ed. Vol. 2. Oxford: Elsevier, 2015: 149-178. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53802-4.00053-1>
- [297] CONWAY L J, PICKARD C J, HERMANN A. [First principles crystal structure prediction](#)[M]//*Comprehensive Inorganic Chemistry III*. 3rd ed. Elsevier, 2023, 3: 393-420. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823144-9.00173-4>.
- [298] DING Y J, SUN Y D, JIANG S Q, et al. [Frontier in the diamond anvil cell techniques for ultrahigh pressure generation](#)[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2023, 35(31): 313002.
- [299] SU L, YANG G Q. [Research progress of dynamic pressure loading/unloading device and in-situ characterization technology](#)[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2021, 35(6): 060102.
- [300] SHEN G Y, MAO H-K. [High-pressure studies with X-rays using diamond anvil cells](#)[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2017, 80(1): 016101.

- [301] WEI B, LIN L, ZHANG J, et al. In situ measurement techniques using diamond anvil cell at high pressure–temperature conditions: a review[J]. Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, 2024, 18(8): 2300469.
- [302] WU J, BUSECK P R. In-situ high-pressure transmission electron microscopy for Earth and materials sciences[J]. American Mineralogist., 2014, 99: 1521-1527.
- [303] LI X D, YUAN Q X, XU W, et al. Introduction of fourth-generation high energy photon source heps and the beamlines for high-pressure research[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2020, 34(5): 050101.
- [304] ABOLHASANI M, KUMACHEVA E. The rise of self-driving labs in chemical and materials sciences [J]. Nature Synthesis, 2023, 2(6): 483-492.
- [305] SZYMANSKI N J, RENDY B, FEI Y, et al. An autonomous laboratory for the accelerated synthesis of inorganic materials[J]. Nature, 2023, 624(7990): 86-91.
- [306] KUSNE A G, MCDANNALD A. Managing autonomous materials labs with multi-agent AI and its implications for the science of science[J]. Communications Materials, 2026, 7(1): 173.

Crystal Structure Prediction at High Pressure: Methodological Development, Data-Driven Acceleration, and Exploration of Matter under Extreme Conditions

WANG Zhenyu^{1,2}, LI Honglin^{1,2}, LUO Xiaoshan^{1,2,3}, ZHANG Wei^{1,2}, LYU Jian^{1,2}, LIU Hanyu^{1,2}, WANG Yanchao^{1,2}

(1. Key Laboratory of Material Simulation Methods and Software of Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130012, Jilin, China;

2. College of Physics, Jilin University, Changchun 130012 Jilin, China;

3. Changbaishan Laboratory, Jilin University, Changchun 130012, Jilin, China)

Abstract: High pressure can profoundly alter the atomic arrangements, electronic structures, and chemical bonding of condensed matter, providing an important means of tuning material structures and properties and expanding the accessible materials space. Crystal structure prediction (CSP) enables the prediction of stable crystal structures under different pressure conditions based solely on chemical composition, and has become a key theoretical approach for discovering novel high-pressure phases and understanding matter under extreme condition. This review focuses on the global optimization problem on high-dimensional potential-energy and enthalpy landscapes under pressure constraints. We systematically review conventional crystal structure prediction methods, as well as recent applications of machine-learning interatomic potentials and crystal generative models to high-pressure CSP. Representative advances in theory-guided high-pressure materials discovery are further summarized across experimentally accessible and ultrahigh-pressure regimes, including high-temperature superconductivity in hydride compounds and boron-carbon systems, as well as materials relevant to the interiors of the Earth and ice giant planets. Finally, current challenges and future perspectives in high-pressure crystal structure prediction are discussed.

Keywords: high pressure; crystal structure prediction; material design under extreme condition