基于原子簇展开的机器学习力场对铁钴合金转变的分子动力学模拟

Yongle Li[1,*], Feng Xu[1], Long Hou[1], Luchao Sun[2], Haijun Su[3], Xi Li[1,4], Wei Ren[1,*1] 物理系、先进特种钢国家重点实验室、材料基因组研究院、国际量子与分子结构中心，上海大学，中国上海 *200444*[2] 中国科学院金属研究所、沈阳材料科学国家研究中心，中国沈阳 *110016*[3] 凝固技术国家重点实验室，西北工业大学，中国西安 *710072*[4] 上海市先进高温材料及精密成形重点实验室，上海交通大学，中国上海 *200240*

*电子邮箱：*yongleli@shu.edu.cn*；*renwei@shu.edu.cn*

摘要

描述原子或分子间计算所得相互作用的力场，是许多分子动力学（MD）模拟结果准确性的关键。与传统力场或半经验力场相比，机器学习力场具有速度更快、精度更高的优势。我们采用原子簇展开（ACE）方法结合第一性原理密度泛函理论（DFT）计算进行机器学习，成功获得了二元铁钴合金的力场。利用该ACE力场开展的铁钴合金分子动力学模拟，预测出了正确的铁钴合金相变温度范围。

关键词：分子动力学、原子簇展开、铁钴合金、密度泛函理论、相变、力场

引言

合金通常是由两种或两种以上金属元素，或金属元素与非金属元素通过特定方法合成的、具有金属性质的物质。根据合金中所含元素的种类，可将其分为二元合金、三元合金或多元合金[1, 2]。合金材料相变的研究一直是许多科学领域关注的重点。尽管已有大量关于合金熔化与凝固的模拟研究报道，但该领域的进展一直较为缓慢[3, 4]。

分子动力学（MD）是模拟合金材料相变的有效手段，广泛应用于物理学、化学、生物学和材料科学等多个领域[5-8]。目前，利用分子动力学模拟合金相变的方法有很多[9]。 然而，分子动力学模拟结果的准确性在很大程度上受所选力场精度的限制，而描述金属体系的经验和半经验多体势的快速发展有望改善这一状况。

目前，合金材料模拟中可选用的力场包括 Lennard-Jones（LJ）势[10], 嵌入原子法（EAM）势[11] 和修正嵌入原子法（MEAM）势[12, 13], 等。鉴于合金所含元素的多样性和复杂性，使用机器学习拟合力场参数相比传统力场开发速度更快、前景更好，并有望具有更广泛的适用性。因此，本文采用原子簇展开（ACE）[14, 15] 结合第一性原理密度泛函理论（DFT）计算的机器学习方法，拟合一种可用于二元铁钴合金的力场。 通过 ACE 力场揭示二元铁钴合金的熔化与凝固机制，从而拓展 ACE 力场的应用范围。

方法

原子簇展开是一种能够描述多组分材料局部原子环境的完备描述符。文中给出了一些适用于多变量系统和非正交基函数的表达式。通过对原子簇应用非线性函数，可以获得精度与当前最先进的机器学习势相当的原子间势，其精度应收敛至毫电子伏（meV）量级。原子簇展开的原理是，将第i个原子的能量表示为与其他原子相关的坐标函数[14]。

$$E_i(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N)=\sum_{\upsilon}c_{\upsilon}^{(1)}A_{i\upsilon}+\sum_{\upsilon_1\geq\upsilon_2}c_{\upsilon_1\upsilon_2}^{(2)}A_{i\upsilon_1}A_{i\upsilon_2}+\sum_{\upsilon_1\geq\upsilon_2\geq\upsilon_3}c_{\upsilon_1\upsilon_2\upsilon_3}^{(3)}A_{i\upsilon_1}A_{i\upsilon_2}A_{i\upsilon_3}+\cdots \quad (1)$$

$$A_{i\upsilon}=\sum_{j}\phi_{\upsilon}(\boldsymbol{r}_{ji}) \quad (2)$$

其中，c 为展开系数，${}_iA_{\upsilon}$ 为基函数在原子密度上的投影。

在拟合 ACE力场之前，我们需要进行准备工作，创建一些足够无序、原子位置随机的系统。对于选定的系统，我们通过第一性原理密度泛函理论计算获得其能量、维里[16] 及其他信息。DFT 计算使用 Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)[17], 进行，采用投影缀加波赝势[18]， 和 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[19]广义梯度近似泛函。所有计算中，平面波截断能设为 400 eV，原子力收敛标准为 0.01 eV·埃$^{-1}$，能量收敛标准为 10^{-6} eV，布里渊区采用 Monkhorst-Pack 网格进行采样，使用 13 × 13 × 13 个 k 点。准备好系统的各项信息后，我们使用原子模拟环境 (ASE)[20]工具包，基于 Python 编程语言进行集成。

初始结构通过在周期性边界条件下构建体心立方（bcc）铁钴合金超胞获得。Fe 原子与 Co 原子的比例为 1:1。如图 1 所示，所建立的体积分别为 28.4 × 28.4 × 28.4 Å^3, 56.8 × 的 10 × 10 × 10、 20 × 20 × 20、 30 × 30 × 30 和 37 × 37 × 37 Fe-Co合金超胞

56.8 × 56.8 Å^3, 85.2 × 85.2 × 85.2 Å^3, 和 105.08 × 105.08 × 105.08 Å^3 分别包含 2,000、16,000、54,000 和 101,306 个原子。使用 ACE力场对37 × 37 × 37铁钴合金超胞进行分子动力学模拟，所用软件为 大规模原子分子大规模并行模拟器（LAMMPS)[21]。模拟了该超胞在 300 K 下的体积、密度和其他物理性质。此外，对4个不同尺寸的铁钴合金超胞进行了分子动力学模拟。 采用 Nosé-Hoover 链式恒温器[22, 23] 控制系统温度，并采用 Andersen 方法恒压器[24] 控制压力（1 个大气压）。以 1 fs 的时间步长和 0.5 K/ps[25]的加热速率，模拟铁钴合金超胞从 1 K 到 2500 K 的熔化过程。使用速度-Verlet 算法[26] 求解粒子传播的经典运动方程，并采集粒子的实时位置和速度。 在系统升温前，于 1 K 下进行了 10 ps 的平衡模拟。 此外，在相同条件下，模拟了37 × 37 × 37 铁钴合金超胞从 2500 K 冷却至 1000 K 的凝固过程。在系统冷却前，于 2500 K 下进行了 100 ps 的平衡模拟，以确保系统处于液态。采用可视化分子动力学（VMD）[27] 软件包和开放式可视化工具（OVITO）软件包，对分子动力学模拟生成的各种输出数据进行结构监测和轨迹分析。

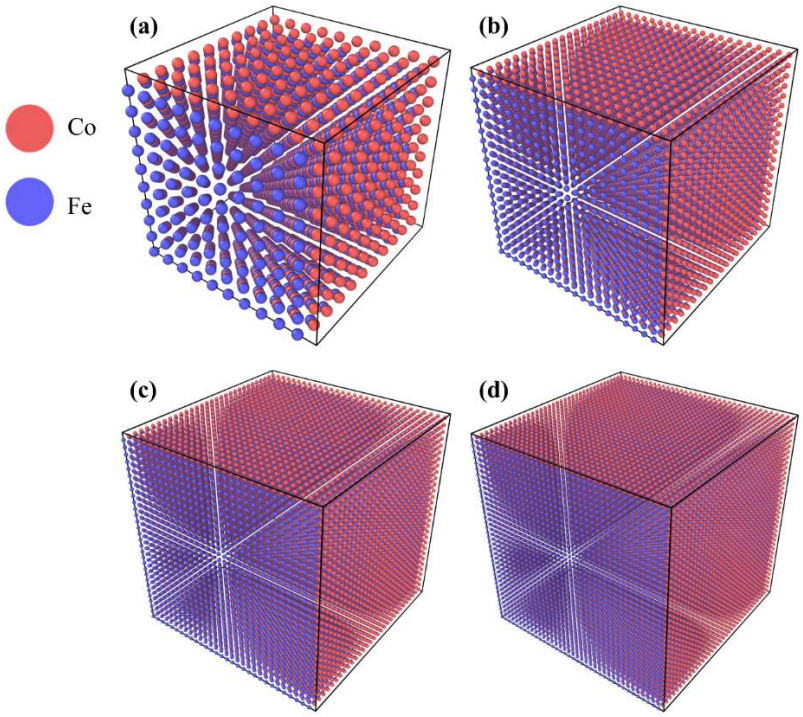

图 1. (a) 铁钴合金超胞结构 $10 \times 10 \times 10$，(b) 铁钴合金超胞结构 $20 \times 21 \times 20$，(c) 铁钴合金超胞结构 $30 \times 30 \times 30$ 和 (d) 铁钴合金超胞结构 $37 \times 37 \times 37$。

结果与讨论

300 K下ACE力场的验证

为验证ACE力场的正确性，我们模拟了37 × 37 × 37 铁钴合金超胞在300 K下的多种性质，包括体积、密度和能量。如图 2所示，将37 × 37 × 37 铁钴合金从超低温1 K以0.5 K/ps的速率加热至300 K，经过一段时间的平衡后，在300 K下进行10 ns的平衡模拟。插图放大显示了温度升高时的结果。在300 K下进行10 ns平衡模拟时，发现其涨落相当小。此时，37 ×37 × 37 铁钴合金超胞的温度、体积、密度和能量记录于表 1中，与实验值[28]高度吻合。

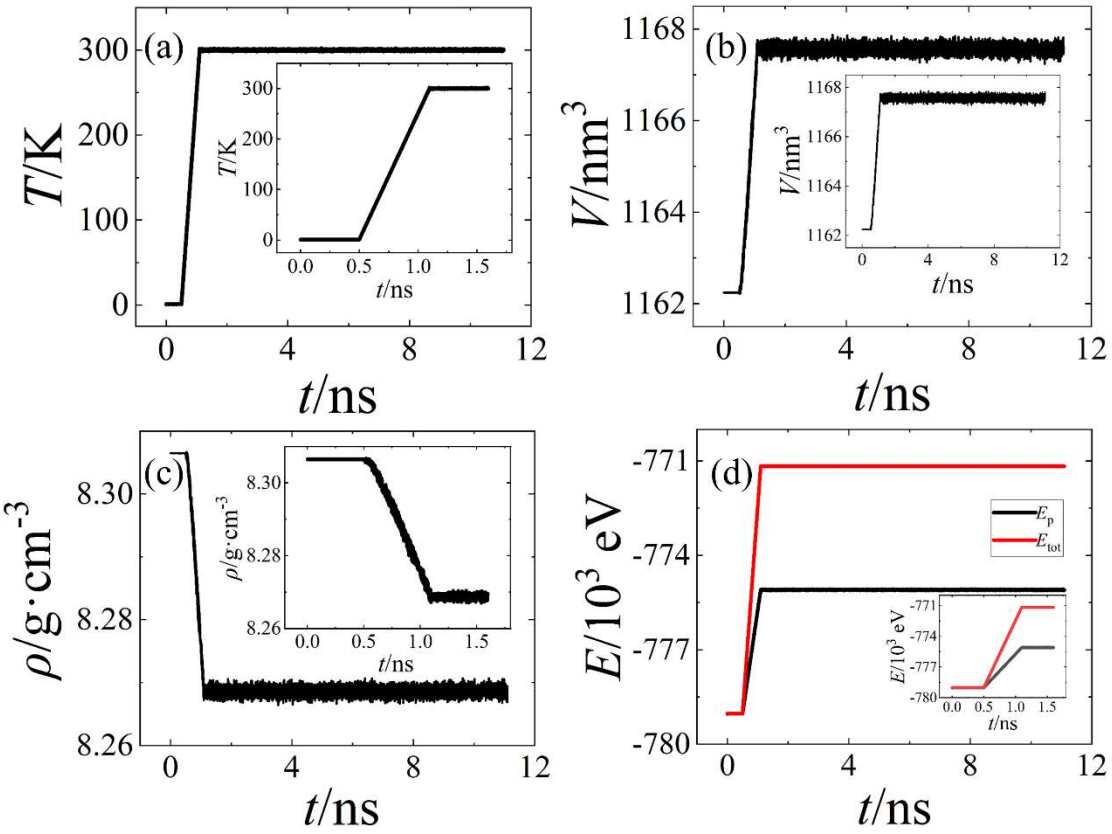

图 2. 使用ACE力场进行分子动力学模拟时，37 × 37 × 37 铁钴合金超胞结构的(a)温度、(b)体积、(c)密度和(d)能量随演化时间的变化曲线。插图为加热阶段的放大图。

表 1. ACE力场作用下分子动力学平衡时，37 × 37 × 37 铁钴合金超胞的参数值和涨落，以及实验值

相关参数。

属性	本研究	涨落	实验 [28]
温度 (K)	300	±2	
体积 (nm^3)	1167.56	±0.31	1172.57
密度 (g/cm^3)	8.269	±0.002	7.9 - 8.0
势能 (eV)	-775097	±26	
总能量（eV）	-771168	±4	

我们还使用 ACE力场模拟了 300 K 下铁钴合金的体弹性模量，并通过改变晶格参数，寻找铁钴合金晶胞能量最低的结构。由于晶胞中的原子数相对较少，模拟结果可能存在尺寸诱导误差，因此我们将铁钴合金晶胞扩展为 $37 \times 37 \times 37$。铁钴合金的平衡晶格参数（图 3 的极小值点处）记为 $_0a$ ，晶胞的势能记为 E_p。体模量[29] 定义如下：

$$B \equiv -\frac{dP}{dV / V} \tag{3}$$

V 和 P 分别表示体积和压力。对于立方晶胞，有：

$$P = -\frac{d\varepsilon}{dV} = -\frac{M}{3a^2}\frac{dE}{da} \tag{4}$$

在此条件下：

$$B = \frac{M}{9a_0}\frac{d^2E}{da^2}\bigg|_{a_0} \tag{5}$$

其中，公式中的 M 是立方晶胞中的原子数。

如图3所示，我们模拟了铁钴合金的晶胞势能随晶格参数变化的情况。在势能最低点，平衡晶格参数 a_0 = 2.842 埃，晶胞势能 E_p = -15.38 eV。我们对不同晶格参数所对应的晶胞势能进行了五阶非线性拟合，得到势能与晶格参数的表达式：$= {}_0 + {}_1{}^1 + {}_2{}^2 + {}_3{}^3 + {}_4{}^4 + {}_5{}^5$ $E\ b\ ba\ b\ a\ b\ a\ b\ a\ b\ a$。根据

公式（5），我们得到铁钴合金的体模量为 2.376 eV/Å^3，这一数值接近实验值[30]。

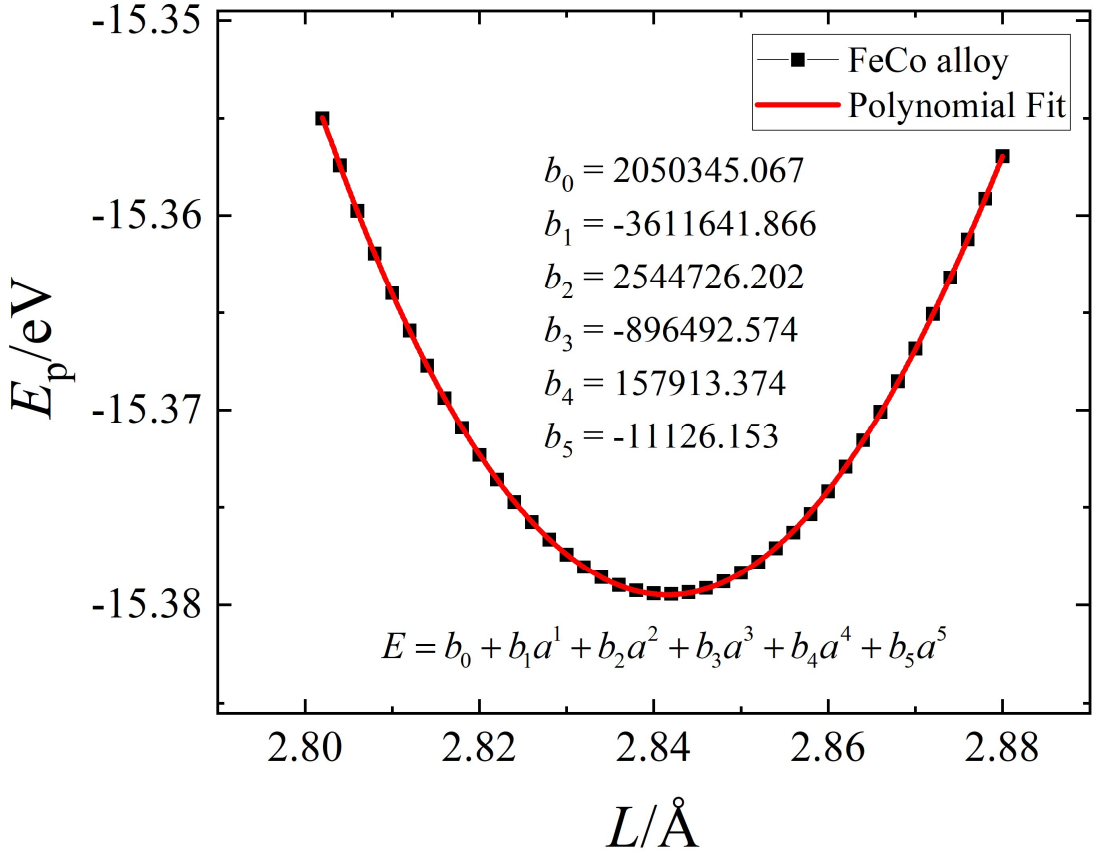

图 3. 铁钴合金的晶胞势能随晶格参数变化的曲线。

相变 - 熔点和凝固点

我们分别模拟了10 × 10 × 10, 20 × 20 × 20, 30 × 30 × 30 和37 ×37 × 37 铁钴合金超胞从 1 K 加热至 2500 K 的过程。如图4所示，通过观察体积随温度的变化，可以判断系统的熔点范围。我们发现，随着系统中原子数的增加，熔点的涨落越来越小。以含有 37× 37 × 37 个原子的铁钴合金超胞为例，其熔点约为 1766 K，与实验值及其他力场模拟结果非常吻合。不同尺寸铁钴合金超胞的熔点及其涨落，以及实验值和其他力场模拟结果，均列于表2中。

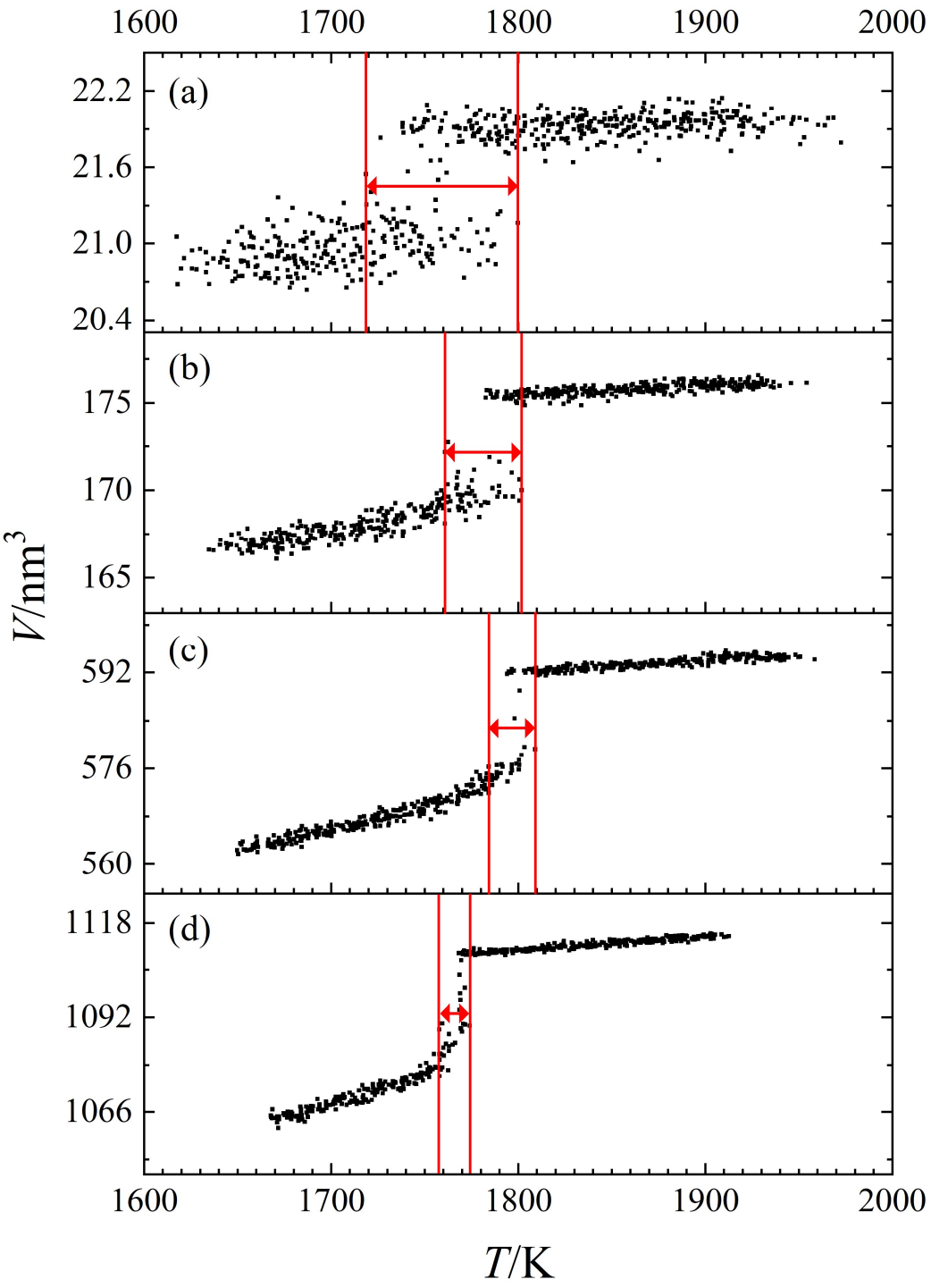

图4。（a）至（d）分别表示10 × 10 × 10、 20 × 20 × 20、 30 × 30 × 30 和 37 × 37 × 37 Fe-Co合金超胞在升温过程中熔点附近体积随温度的变化。红线表示相变区间。

表2. 使用 ACE力场得到的不同尺寸铁钴合金超胞的熔点及其涨落，以及实验值和其他力场模拟结果。

系统尺寸	熔点 (K)	涨落 (K)
本工作_10 × 10 × 10	1763	±37
本工作 _20 × 20 × 20	1781	±20
本工作 _30 × 30 × 30	1796	±13
本研究 _37 × 37 × 37	1766	±8
实验[31]	1727,1724	
实验[32]	1750	
修正嵌入原子法[33]	1700	

为了深入了解铁钴合金的相变机制，我们展示了加热过程中不同温度下37 × 37 × 37 铁钴合金超胞的径向分布函数（RDF）$g(r)$[34-36] 。 RDF中的第一个峰表示目标原子最近邻原子的平均数量，第二个峰表示次近邻原子的平均数量。铁钴合金熔化后处于液态，此时只有短程有序。因此，铁钴合金熔化后的RDF在最近邻之后不再呈现明显特征，峰形宽而平滑。随着温度升高，原子的热运动愈发剧烈，波峰高度逐渐降低，同时峰形越来越宽。 在Fe与Co原子数之比为1:1的体心立方结构铁钴合金中，体心原子的最近邻位于立方晶胞的8个顶点上，第二近邻则位于相邻晶胞的中心。如图5所示，在加热过程中，我们发现随着温度升高，第一个峰开始缓慢降低，第二个分裂峰逐渐变得平滑，这意味着系统正在发生相变。

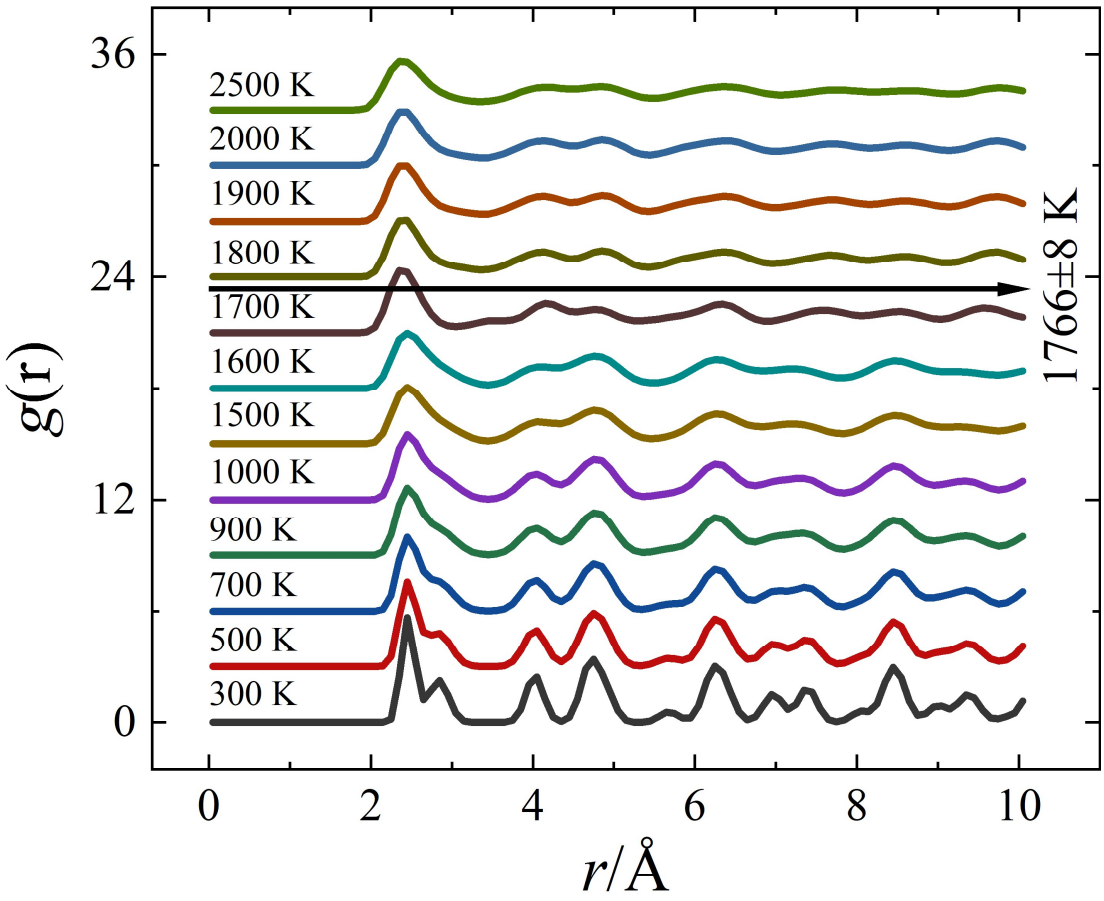

图 5. 铁钴合金 37 × 37 × 37 超胞在不同温度下的径向分布函数。

如图6(a)所示，我们还使用ACE力场模拟了37 × 37 × 37 铁钴合金超胞从2500 K冷却至1200 K的过程（冷却速率与加热速率相同，均为0.5 K/ps）。同样，通过观察体积随温度的变化，我们发现铁钴合金的凝固点约为1665 K，涨落为5 K。从图6可以看出，铁钴合金在相变点附近的体积、密度和势能均表现出滞后闭环。

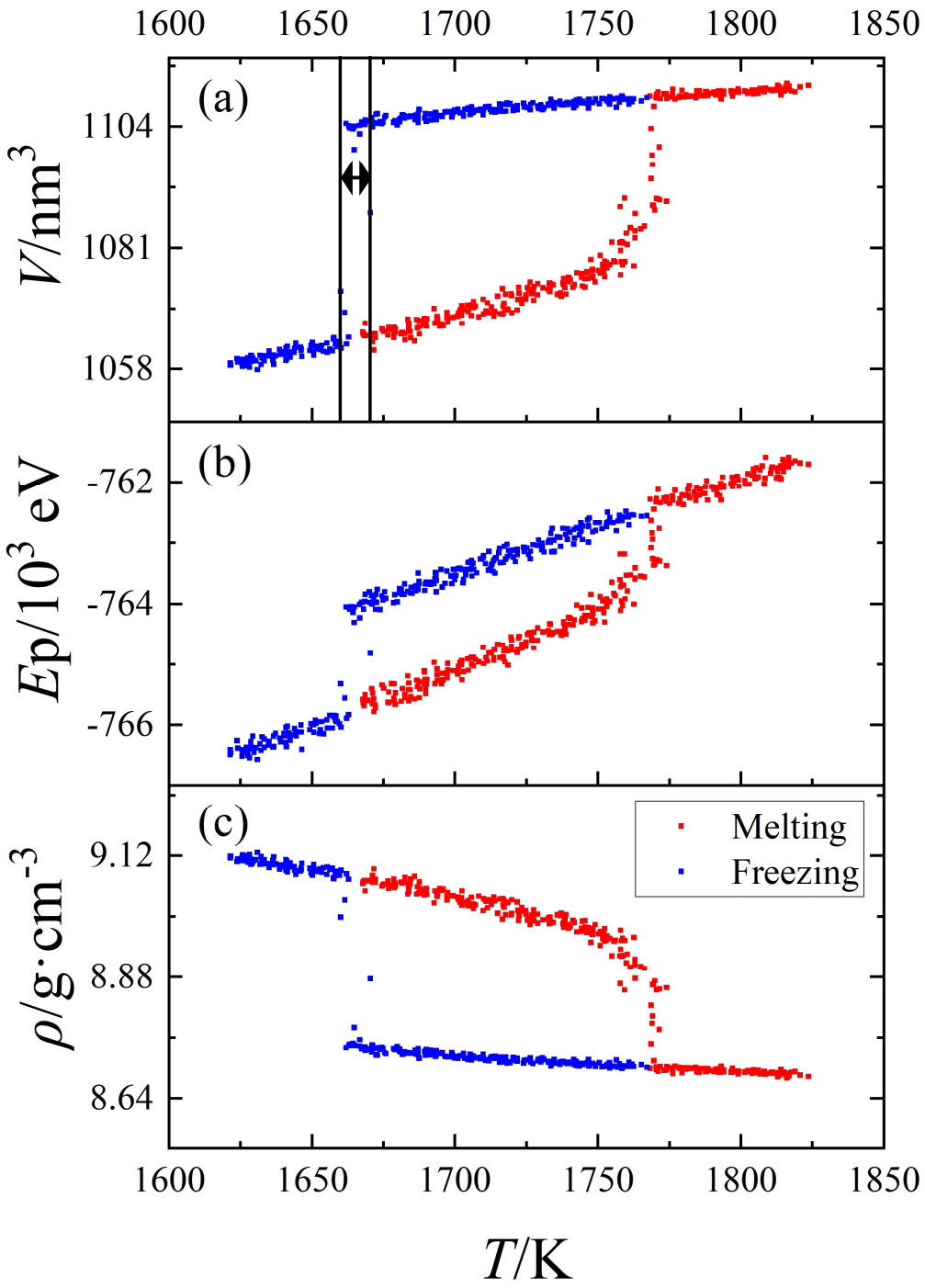

图 6. 37 × 37 × 37 铁钴合金超胞的 (a) 体积、(b) 密度和 (c) 势能随温度变化的滞回环。黑线表示相变区间。

如表3所示，我们发现，金属或合金的凝固和熔化实际上是不对称的[4],，且凝固点低于熔点。根据经典成核理论[37, 38]，，这是因为液体系统在凝固过程中会过冷[39, 40]，而新相出现的界面会阻碍凝固过程中的形核，

相反，在熔化过程中，相与相之间界面处的表面能平衡会阻碍固体熔化，因此熔点和凝固点并不对称，温度略有差异。

表3. 37 × 37 × 37 铁钴合金超胞的熔点、凝固点及其涨落

性质	温度（K）	涨落（K）
熔点	1766	±8
凝固点	1665	±5

结论

本研究结合机器学习、原子簇展开和第一性原理密度泛函理论，成功拟合了二元铁钴合金的力场。利用 ACE力场模拟了铁钴合金在 300 K 下的性质，并验证了所得参数的正确性。根据 ACE力场分子动力学模拟，铁钴合金的熔点为 1766± 8 K，凝固点为 1665 ± 5 K。研究发现，铁钴合金的熔点和凝固点存在滞后现象，这与经典成核理论一致。与传统的经验和半经验多体力场相比，ACE力场更容易拟合，这有望大幅拓展其应用范围。

致谢

本研究得到国家自然科学基金委员会（项目编号：22173057、52130204、12074241和11929401）、上海市科学技术委员会（项目编号：21JC1402700、20501130600、20QA1401000、21JC1402600和22XD1400900）、上海大学高性能计算中心以及浙江省实验室重点研究项目（项目编号：2021PE0AC02）的资助。

参考文献

1. Habashi, F.，《合金：制备、性质与应用》。John Wiley & Sons：2008。2. Hume-Rothery, W.，《金属与合金的结构》。《印度物理学杂志》1969，11，74-74。3. Cantor, B.; Chang, I. T. H.; Knight, P.; Vincent, A. J. B.，等原子比多组元合金的微观结构演变。《材料科学与工程：A辑》2004，375-377，213-218。4. Chattopadhyay, K.; Goswami, R.，金属与合金的熔化和过热。《材料科学进展》1997，42（1-4），287-300。5. Schiøtz, J.; Di Tolla, F. D.; Jacobsen, K. W.，极小晶粒尺寸下纳米晶金属的软化。《自然》1998，391（6667），561-563。6. Faux, D. A.，水合Na+-Zeolite-4A中钠扩散的分子动力学研究。《物理化学杂志B辑》1998，102（52），10658-10662。7. Yu-Hua, W.; Fu-Xin, Z.; Yue-Wu, L.，纳米晶铜微观结构的分子动力学模拟。《中国物理快报》2001，18（3），411。8. Sun, H.，利用自动推导的范德华参数预测流体密度。《流体相平衡》2004，217（1），59-76。9. Zhang, Y.; Maginn, E. J.，使用分子动力学模拟计算熔点的方法比较。《化学物理杂志》2012，136（14），144116。10. Heinz, H.; Vaia, R. A.; Farmer, B. L.; Naik, R. R.，使用12−6 和9−6 Lennard-Jones势准确模拟面心立方金属的表面和界面。《物理化学杂志C辑》2008，112（44），17281-17290。11. Daw, M. S.; Baskes, M. I.，嵌入原子法：推导及其在金属杂质、表面和其他缺陷中的应用。《物理评论B辑》1984，29（12），6443-6453。12. Baskes, M. I.，适用于立方晶体材料和杂质的修正嵌入原子势。《物理评论B辑：凝聚态物质》1992，46（5），2727-2742。13. Lee, B.-J.; Baskes, M. I.，第二近邻修正嵌入原子法势。《物理评论B辑》2000，62（13），8564-8567。14. Drautz, R.，用于构建准确且可迁移原子间势的原子簇展开。《物理评论B辑》2019，99（1）。15. Dusson, G.; Bachmayr, M.; Csányi, G.; Drautz, R.; Etter, S.; van der Oord, C.; Ortner, C.，原子簇展开：完备性、效率与稳定性。《计算物理学杂志》2022，454，110946。16. Thompson, A. P.; Plimpton, S. J.; Mattson, W.，周期性边界条件下任意多体相互作用势的压力与应力张量的一般公式。《化学物理杂志》2009，131（15），154107。17. Hafner, J.，使用VASP进行材料的从头算模拟：密度泛函理论及其他。《计算化学杂志》2008，29（13），2044-2078。18. Kresse, G.; Joubert, D.，从超软赝势到投影缀加波方法。《物理评论B辑》1999，59（3），1758。19. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.，简明的广义梯度近似。《物理评论快报》1996，77（18），3865。20. Hjorth Larsen, A.; Jorgen Mortensen, J.; Blomqvist, J.; Castelli, I. E.; Christensen, R.; Dulak, M.; Friis, J.; Groves, M. N.; Hammer, B.; Hargus, C.; Hermes, E. D.; Jennings, P. C.; Bjerre Jensen, P.; Kermode, J.; Kitchin, J. R.; Leonhard Kolsbjerg, E.; Kubal, J.; Kaasbjerg, K.; Lysgaard, S.; Bergmann Maronsson, J.; Maxson, T.; Olsen, T.; Pastewka, L.; Peterson, A;

Rostgaard, C.；Schiotz, J.；Schutt, O.；Strange, M.；Thygesen, K. S.；Vegge, T.；Vilhelmsen, L.；Walter, M.；Zeng, Z.；Jacobsen, K. W.，《原子模拟环境——用于处理原子的Python库》。J Phys Condens Matter 2017，29（27），273002。21. Plimpton, S.，《短程分子动力学的快速并行算法》。《计算物理学杂志》1995，117（1），1–19。22. Hoover, W. G.，《正则动力学：平衡相空间分布》。Phys Rev A Gen Phys 1985，31（3），1695–1697。23. Nosé, S.，《恒温分子动力学方法的统一表述》。《化学物理杂志》1984，81（1），511–519。24. Grimme, S.；Antony, J.；Ehrlich, S.；Krieg, H.，《针对94种元素H–Pu的一致且精确的从头算参数化密度泛函色散校正（DFT-D）》。《化学物理杂志》2010，132（15），154104。25. Yuqing, L.；Wenbin, F.；Xi, L.；Wei, R.；Yongle, L.，《外部磁场中铁的成核机制》。《中国化学物理学杂志》2021，34（6），843–849。26. Bussi, G.；Donadio, D.；Parrinello, M.，《通过速度重标定进行正则采样》。《化学物理杂志》2007，126（1），014101。27. Humphrey, W.；Dalke, A.；Schulten, K.，《VMD：可视化分子动力学》。Journal of molecular graphics 1996，14（1），33–38。28. Sundar, R.；Deevi, S.，《软磁性FeCo合金：合金开发、加工与性质》。International materials reviews 2005，50（3），157–192。29. Jamal, M.；Jalali Asadabadi, S.；Ahmad, I.；Rahnamaye Aliabad, H. A.，《立方晶体的弹性常数》。《计算材料科学》2014，95，592–599。30. Belousov, O.；Palii, N.，《淬火Fe-Co和FeCo-2V合金弹性性质的浓度和温度依赖性》。Russian Metallurgy (Metally) 2009，2009（1），41–49。31. Rodriguez, J. E.；Matson, D. M.，《悬浮Fe–Co合金凝固路径的热力学建模》。Calphad 2015，49，87–100。32. Woodcock, T. G.；Hermann, R.；Löser, W.，《用于描述过冷Fe–Co熔体凝固的亚稳相图的构建》。Calphad 2007，31（2），256–263。33. Muralles, M.；Oh, J. T.；Chen, Z.，《基于改进二阶近邻MEAM势的FeCo相变与热性质的分子动力学研究》。《材料研究与技术杂志》2022，19，1102–1110。34. Proffen, T.；Billinge, S.；Egami, T.；Louca, D.，《利用原子对分布函数进行复杂材料的结构分析——实用指南》。Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials 2003，218（2），132–143。35. Billinge, S. J.，《原子对分布函数：过去与现在》。Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials 2004，219（3），117–121。36. Toby, B.；Egami, T.，《将对分布函数分析应用于晶态和非晶态材料的准确性》。Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography 1992，48（3），336–346。37. Christian, J. W.，《金属和合金中的相变理论》。Newnes：2002。38. Turnbull, D.，《液态金属中晶核的形成》。《应用物理学杂志》1950，21（10），1022–1028。39. Herlach, D. M.，《纯金属的无容器过冷与凝固》。《材料科学年度评论》1991，21（1），23–44。

40. Perepezko, J. H.; Uttormark, M. J., 凝固过程中的过冷与形核。*ISIJ*国际 **1995,** *35* (6), 580-588.