

地核温压条件下铁的深度学习分子动力学模拟

杨俊逸^{1,2}, 何宇^{1,2*}, 孙士川^{1,2}

1. 中国科学院地球化学研究所, 中国科学院地球内部物质高温高压重点实验室, 贵阳 550081;
2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 铁(Fe)是地核中的主要元素, 研究铁在地核温压条件下的状态方程及热力学性质对理解地核至关重要。为高效地构建出准确和稳健的势能面模型, 本文使用第一性原理数据为初始数据, 利用深度势能生成器对地核内温压下构型进行采样, 通过深度神经网络训练出深度学习势, 完成对大体系超胞的深度学习分子动力学高精度模拟。所构建的地核温压下铁的深度学习势能, 与第一性原理计算结果相吻合。利用该势能, 可实现内核温压下超过 10000 原子体系的高精度分子动力学模拟, 计算出密堆六方(hcp)和体心立方(bcc)结构铁的密度和状态方程。本文利用深度势能方法提高了计算效率、保证了计算精度同时可利用于大规模体系、多晶体系, 为更接近地球内部条件物质状态、性质的模拟打下基础。

关键词: 第一性原理; 深度势能; 分子动力学; 高温高压; 状态方程

中图分类号: 0521.2 文章编号: 1007-2802(2023)05-1188-10 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.052

Deep learning molecular dynamics simulation of iron under the temperature and pressure of the Earth's core

YANG Jun-yi^{1,2}, HE Yu^{1,2*}, SUN Shi-chuan^{1,2}

1. CAS Key Laboratory of High-Temperature and High-Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Iron is the main element in the Earth's core. Studying the state equation and thermodynamic properties of iron is crucial to the understanding of the core. In order to efficiently construct an accurate and robust potential energy surface model, this paper uses the first-principles data as the initial data, samples the configuration of the core under the temperature and pressure of the Earth's core using a deep potential energy generator, trains a deep-learning potential through the deep neural network, and completes a deep learning molecular dynamics high-precision simulation of the large system supercell. The constructed depth potential energy of iron at the temperature and pressure of the core is in agreement with the first-principles calculations. Using this well trained potential, high-precision molecular dynamics simulations are realized for systems with more than 10000 atoms at the temperature and pressure of the Earth's core, and densities and state equations of iron with hexagonal close packed (hcp) and body-centered cubic (bcc) structures are calculated, all of which are consistent with previous research results. In summary, the depth potential method, which can be used for large-scale and polycrystalline systems, improves computational efficiency, ensures computational accuracy, and provides a basis for simulating the state and properties of matter under conditions of the Earth's interior.

Key words: first principles; deep potential; molecular dynamics; high temperature and high pressure; equation of state

0 引言

地核(2891~6371 km 深处)具有层状结构,分

为液态外核和固态内核,由铁(Fe)和其他少量轻元素(C、H、O、S、Si 等)组成(Ringwood, 1959)。铁是地核的主要成分,在地核中占 90% 以上。在内核极

收稿编号: 2023-022, 2023-2-6 收到, 2023-3-2 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42074104)

第一作者简介: 杨俊逸(1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 深度学习在地球科学中的应用探索。E-mail: yangjunyi@mail.gyig.ac.cn.

* 通信作者简介: 何宇(1985—), 男, 博士, 研究方向: 高温高压下地球内部物质性质的计算模拟。E-mail: heyu@mail.gyig.ac.cn.

高的压力和温度条件下开展铁的静态压缩实验,发现铁的六方结构(hcp)是稳定的(Tateno et al., 2010)。体心立方(bcc)铁被认为在内核条件下能够稳定存在,这种可能已经从200 GPa以上的冲击波EOS(Equation of State, 状态方程)中存在的一个小的不连续性中推断出来(Brown, 2001),并且有理论计算的支持(Belonoshko et al., 2003; Vočadlo et al., 2003)。

铁的状态方程(EOS)对理解地核至关重要。前人利用不同手段对铁的状态方程进行了研究,如:第一性原理计算(Alfè et al., 2002; Belonoshko, 2010; Sha and Cohen, 2010; Dorogokupets et al., 2017; Sjöstrom and Crockett, 2018)、多砧高压实验(Funamori et al., 1996; Uchida et al., 2001)、金刚石压砧实验(Jephcoat et al., 1986; Mao et al., 1990; Dewaele et al., 2006; Sakai et al., 2014; Fei et al., 2016)、冲击压缩实验(Brown and McQueen, 1986; Nguyen and Holmes, 2004; Ping et al., 2013)、准等熵压缩实验(Bastea et al., 2009; Wang et al., 2013; Smith et al., 2018)和预热样品冲击实验(Chen and Ahrens, 1997)等。

但就目前的实验条件,要达到地核温压条件仍十分困难。分子动力学(molecular dynamics, MD)是一种从微观角度得到原子运动轨迹并观察原子运动过程的方法,可轻松实现地核温压条件的模拟。如何准确有效地表示原子间的势能面(potential energy surface, PES)是分子建模中最具挑战的问题。传统方法有两种,一是通过第一性原理计算,在密度泛函理论(density functional theory, DFT)近似范围内获得精确的势能面和原子间作用力,这种方法已被广泛应用(Kohn and Sham, 1965; Car and Parrinello, 1985; Marx and Hutter, 2009)。第一性原理计算能应用于数百至数千个原子的系统并且有一定的准确性,但其在评估势能面和力时的计算成本限制了其的大小和时间尺度。二是通过经验力场(empirical force fields, EFFs)构建原子势模型,例如嵌入原子势方法(embedded atomic method, EAM)(Daw and Baskes, 1984)。经验力场在一些简单的体系可以得到很好地应用(Jorgensen et al., 1996; Wang et al., 2004; Vanommeslaeghe et al., 2010),但是受到模型准确性和可移植性的限制。

面对分子动力学中精度和效率无法兼顾的问题,机器学习(machine learning, ML)方法的出现为这一问题的解决提供了新的途径,现已有大量成果发表(Behler and Parrinello, 2007; Bartók et

al., 2010; Yao et al., 2017; Schütt et al., 2017)。在近几年出现的各种ML模型中,深度势能(Deep Potential, DP)作为一种端到端的方法脱颖而出(Han et al., 2018; Zhang et al., 2018a; Zhang et al., 2018b),可以为各种系统高效地构建准确和稳健的势能面模型。在DP的基础上进行分子动力学模拟,称为DPMD,它可以达到AIMD(*ab initio* Molecular Dynamics, 从头算分子动力学)精度的同时将成本降低几个数量级。当然,DP在地球科学中的应用相当广泛,不仅可利用分子动力学预测水的相图(Zhang et al., 2021),预测稀土离子的氧化还原电位(Zhao et al., 2021),模拟熔融的氯化镁(Liang et al., 2020),预测水镁石和水之间的氢、氧同位素分馏(Gao et al., 2023),确定含水瓦兹利石的热导率(Wang et al., 2022),预测硫在固态铁和液态铁之间的分配系数(Zhang Z G et al., 2020),模拟研究岩浆洋的传输性质(李春慧, 2023),以及应用在矿物结构搜索及性质预测方面(张瑜等, 2023)。

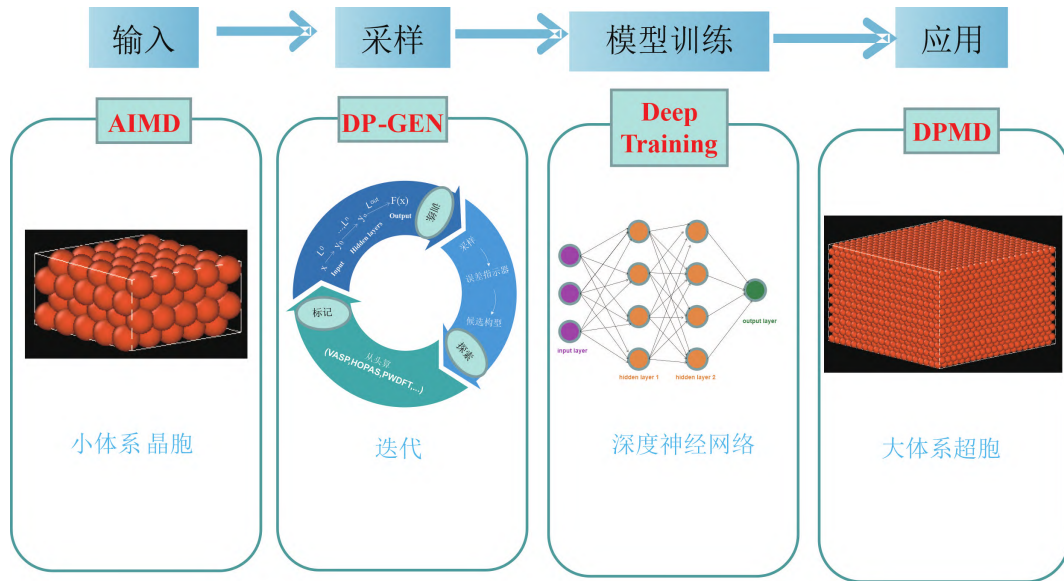
但是,DP在地核这种极高的温度和压力条件下的尝试目前工作还较少,面对目前高温高压实验条件的不足以及传统理论计算方法中精度和效率无法兼顾的问题,本文尝试使用深度势能进行地核温压条件下的分子动力学模拟为地核条件下大规模、复杂体系和多物理场耦合下的分子动力学研究打下基础。本文以第一性原理数据作为基础数据,利用深度势能生成器对地核内的高温高压构型进行采样,并通过深度神经网络训练出深度学习势,最后对进行AIMD计算的晶胞进行扩胞完成深度学习分子动力学模拟,计算hcp-Fe和bcc-Fe的物理性质,并与前人数据进行比较,对该体系下DPMD的计算效率及精度进行评估。

1 计算方法

本文的研究分为四个阶段(图1)。首先,进行小体系的AIMD计算,采集6000 K、36 GPa条件下hcp-Fe的原子结构信息,为深度学习建立初始训练数据集;其次,通过深度势能生成器对地核内其他高温高压下的构型进行采样;接着,将所有构型加入数据集经深度神经网络(deep neural network, DNN)训练后得到深度学习势;最后,对进行AIMD计算的晶胞进行扩胞,完成深度学习分子动力学模拟。

1.1 第一性原理计算

本文的初始训练数据是通过VASP(Vienna ab-



据李志强等(2022)修改

图1 深度学习势训练流程

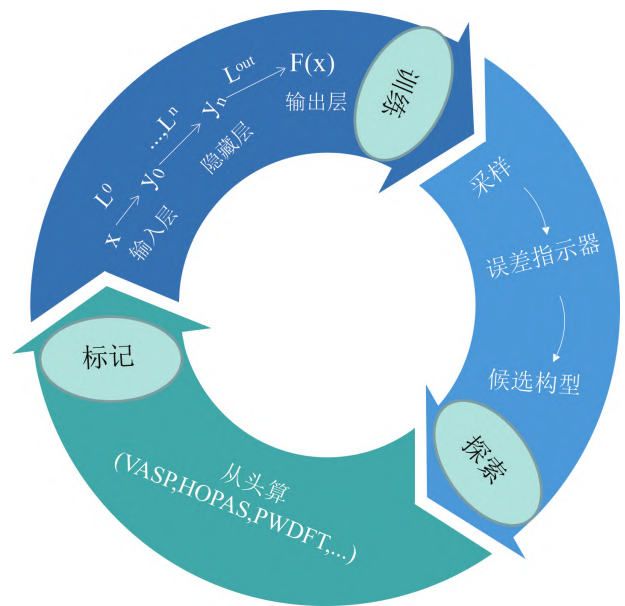
Fig. 1 DLP training process

initio Simulation Package) 软件包 (Kresse and Furthmüller, 1996), 采用赝势、平面波基组、投影缀加平面波方法 (Projector-Augmented Wave, PAW) (Blöchl, 1994; Kresse and Joubert, 1999) 和 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) (Perdew et al., 1996) 泛函进行从头电子结构和量子力学分子动力学计算产生的。其中 Fe 的价电子构型为 $3d^74s^1$, 截断能设置为 500 eV, 参数 K 点设置为 $1 \times 1 \times 1$ 。初始训练结构的体系分为两组, 分别是原子数目为 100 和 99 的 hcp-Fe 晶胞, 两组体系均在等温等压系综 (Isothermal-isobaric, NPT) 下进行弛豫, 压力分别为 360 GPa 和 330 GPa, 温度均为 6000 K, 时间步长为 1 fs, 进行 8000 步的分子动力学模拟, 共得到的四组 AIMD 数据作为深度学习的初始训练集。

1.2 深度势能数据生成

机器学习对数据的需求量较大, 而第一性原理的数据十分昂贵, 如何在有限的成本下补充训练集数据是关键。针对这一问题, 一种同步学习策略——深度势能生成器 (deep potential generator, DP-GEN) 应运而生 (Zhang Y Z et al., 2020), 可以在保证精度的同时最大限度地减少人为干预和数据生成和模型训练的计算成本。DP-GEN 由一系列的连续迭代组成, 每一轮迭代都由三个阶段组成: 探索、标记和训练, 如图 2 所示。

(1) 探索: 采样器根据提前设置好的晶体结构以及温压范围探索有效的构型空间, 使用 DP 模型进行 MD 模拟。MD 模拟的工具是 LAMMPS (large-



据 Wang 等(2022)

图2 DP-GEN 策略流程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the DP-GEN scheme

scale atomic/molecular massively parallel simulator) (Plimpton, 1995), 用于对不同温度压力下生成的初始构型进行大量 MD 模拟。而误差指示器的作用是根据模型与之前输出的偏差将探索得到的构型分为三类: 准确 (Accurate)、失败 (Failed)、候选 (Candidate)。

(2) 标记: 基于 DFT 对候选构型进行第一性原理计算, DP-GEN 将计算得到的能量和力通过 dpdata 工具将这些数据转化为 DeePMD-kit (Wang et al.,

2018)可以使用的格式,也就是新的数据集。

(3)训练:DP-GEN 将上一步产生的新数据集加入到训练集中,使用 DeePMD-kit 训练得到多个模型(一般为4个)。随着迭代的进行,训练集会不断补充更新,进而提高训练模型的质量,直至模型收敛并能够精准预测所有探索到的构型,迭代结束。

本文将第一性原理计算得到的 AIMD 数据作为 DP-GEN 的初始训练集,并对其他热力学条件下的构型进行采样。DP-GEN 关键的参数设置如下:截断半径设置为 0.6 nm,平滑距离为 0.05 nm,截断半径内最大原子数 sel 设置为 200,嵌入神经网络的大小为(25, 50, 100),拟合神经网络的大小为(240, 240, 240)。最大力偏差上限为 2 eV/nm,最大力偏差下限为 1.5 eV/nm。

本文总共使用 DP-GEN 进行了 47 轮采样,每轮采样的具体参数见表 1。

1.3 深度势能势函数训练

本文使用 DeePMD-kit 软件包进行深度学习势的训练。该软件使用由 AIMD 方法得到的数据训练 DNN 网络,将训练好的 DNN 网络作为原子的势函数,提供给 LAMMPS 等分子动力学模拟软件进行计算。将体系中的总能量定义为体系中每个原子的能量总和:

$$E = \sum_i E_i \quad (1)$$

式中, E_i 是以原子 i 为球心,以截断半径 r_c 为半径的球形空间的能量,定义为:

$$E_i = E_{\omega_{s(i)}}(R_i, \{R_j | j \in N_{r_c}(i)\}) \quad (2)$$

式中, $R_i = \{x_i, y_i, z_i\}$ 和 $R_j = \{x_j, y_j, z_j\}$ 分别表示原子 i 和 j 的空间坐标, $N_{r_c}(i)$ 表示原子 i 的临近列表, $s(i)$ 表示原子 i 的化学类别。并采用 Adam 随机梯度下降法(Kingma and Ba, 2014)进行优化:

$$L(p_\epsilon, p_f, p_\xi) = p_\xi \Delta \epsilon^2 + \frac{p_f}{3N} \sum | \Delta F_i |^2 + \frac{p_\xi}{9} \| \Delta \xi \|^2 \quad (3)$$

式中, L 表示损失函数, p_ϵ, p_f, p_ξ 是可调节因子; $\Delta \epsilon$ 代表第一性原理计算结果与深度学习势预测结果能量的偏差; ΔF_i 代表第一性原理计算结果与深度学习势预测结果受力的差值; N 是原子总数目; $\Delta \xi$ 是深度学习势预测数据与第一性计算结果张量除以原子总数 N 的差值。在 DeePMD-kit. 1.2 中,为了保证势能面的平动,转动及置换对称性,引入了一个描述符,通过将原子坐标映射到化学描述符信息中的方法来保持体系的对称性,将原子坐标 R_i 进行转换,新的广义坐标 \tilde{R}_i 不仅包含角度信息 $\hat{x}_{ji}, \hat{y}_{ji}, \hat{z}_{ji}$, 而且包含径向信息 $S(r_{ji})$:(李志强等, 2022)

$$R_i = \{x_{ji}, y_{ji}, z_{ji}\} \Rightarrow \tilde{R}_i = \{S(r_{ji}), \hat{x}_{ji}, \hat{y}_{ji}, \hat{z}_{ji}\} \quad (4)$$

本文使用 DeePMD-kit 训练势函数的关键参数设置如下:截断半径为 0.6 nm,平滑距离为 0.05 nm,截断半径内最大原子数为 200,嵌入神经网络大小为(25, 50, 100),拟合神经网络的大小为(240, 240, 240),初始学习率为 0.001,衰减步长为 40000。损失函数中能量的权重初始值为 0.02,终止值为 1,力的权重的初始值为 1000,终止值为 1,由于本文不对维里势能进行训练,因此其权重都设置为 0,训练步长为 8 000 000 步。

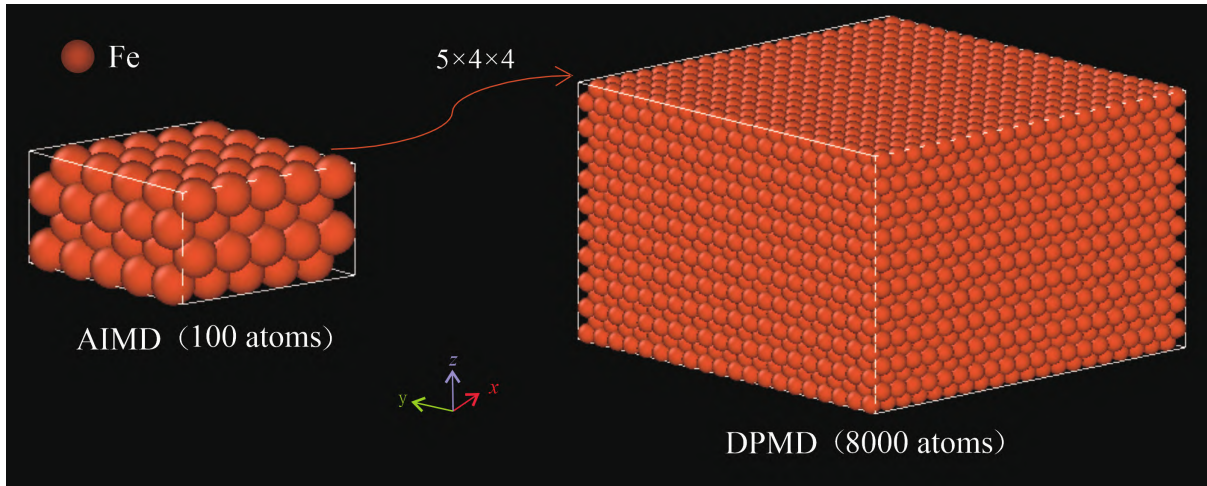
1.4 深度学习分子动力学模拟

本文借助 DeePMD-kit 与 Lammmps 软件之间的接口,可以直接实现基于深度学习势的分子动力学模拟。将含有 100 原子的 hcp-Fe 晶胞进行 5×4×4 扩胞(图 3),使用深度学习势对扩胞后含 8000 个原子的 hcp-Fe 超胞进行分子动力学模拟,时间步长为 1 fs。将整个体系在 NPT 下进行弛豫,每 100 步采集体系的压力、体积、温度等参数,总共步长为 100 000 步。

表 1 DP-GEN 采样参数

Table 1 DP-GEN sampling parameters

迭代	T/K	p/GPa	时间步长/ps
1	5000, 5200, 5400, 5600, 5800, 6000	310, 320, 330, 340, 350, 360	3
2	5000, 5200, 5400, 5600, 5800, 6000	310, 320, 330, 340, 350, 360	5
3	5000, 5200, 5400, 5600, 5800, 6000	310, 320, 330, 340, 350, 360	7
4	5000, 5200, 5400, 5600, 5800, 6000	310, 320, 330, 340, 350, 360	10
5	5000, 5200, 5400, 5600, 5800, 6000	310, 320, 330, 340, 350, 360	3
6	5000, 5200, 5400, 5600, 5800, 6000	310, 320, 330, 340, 350, 360	5
7	5000, 5200, 5400, 5600, 5800, 6000	310, 320, 330, 340, 350, 360	7
8~38	5000, 5200, 5400, 5600, 5800, 6000	310, 320, 330, 340, 350, 360	10
39	4000, 4500, 5000, 5500, 6000, 6500, 7000	100, 150, 200, 250, 300, 320, 340, 360	3
40	4000, 4500, 5000, 5500, 6000, 6500, 7000	100, 150, 200, 250, 300, 320, 340, 360	5
41	4000, 4500, 5000, 5500, 6000, 6500, 7000	100, 150, 200, 250, 300, 320, 340, 360	7
42~47	4000, 4500, 5000, 5500, 6000, 6500, 7000	100, 150, 200, 250, 300, 320, 340, 360	10



引自李志强等(2022)

图3 hcp-Fe的晶体结构:用于第一性原理分子动力学计算的体系(AIMD)和用于深势分子动力学模拟的体系(DPMD)

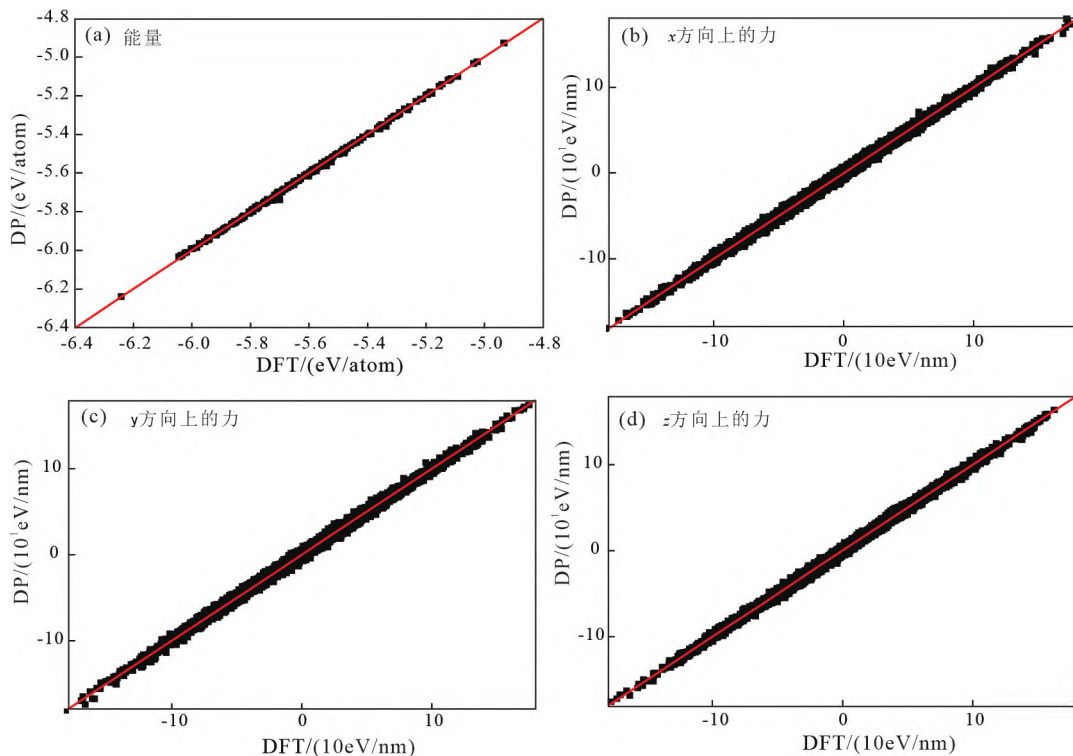
Fig.3 Crystal structure of hcp-Fe: the system calculated by the first-principles molecular dynamics(AIMD), and the system simulated by the deep potential molecular dynamics(DPMD)

2 结果与讨论

2.1 深度学习势的验证

当训练结束后,将由DNN训练所得到的深度学习势模型导出进行测试。本文比较了DP模型预测

能量和力的值与AIMD计算值(图4)。结果表明DP模型预测的能量和力的值是非常准确的,与AIMD计算的值高度一致,充分说明该势能模型适用于描述铁原子体系,能够实现体系中各种结构的DFT能量和力的精确再现。本文训练得到的深度



图中直线代表 $y=x$

图4 (a)DP(深度学习势)体系能量和DFT(第一性原理计算)体系能量对比关系图;
(b, c, d)DP原子受力和DFT原子受力对比关系图

Fig.4 (a) Comparison of the energy of the DP system and the energy of the DFT system;
(b, c, d) Comparison of the DP atomic forces and the DFT atomic forces

学习势模型作用在每个原子上的能量和受力的均方根误差(Root Mean Square Error, RMSE)分别为 6 meV/atom 和 2.54×10^3 meV/nm。为继续评价深度学习势相对于 AIMD 计算的准确性及精度,本文在 6000 K、360 GPa 条件下分别使用 AIMD 方法和 DPMD 方法计算 hcp-Fe 体系的径向分布函数(Radial Distribution Function, RDF),其中,计算体系原子数目均为 100,对比结果(图 5)明显看出两者的计算结果非常吻合,表明深度学习势有着与 AIMD 相当的准确性和精度。

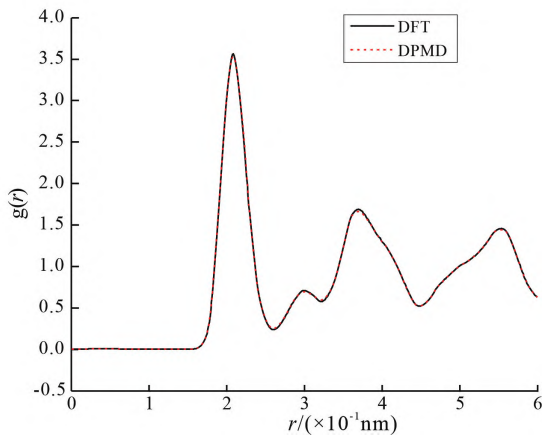


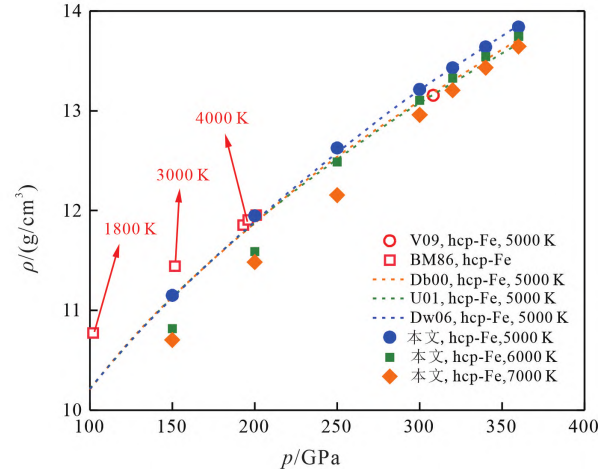
图 5 hcp-Fe 在 DP(深度学习势)体系和 DFT(第一性原理计算)体系径向分布函数(rdf)对比

Fig. 5 Comparison of radial distribution function derived from DP and DFT on hcp-Fe

2.2 压力(p)-体积(V)-温度(T)计算结果

本文使用 AIMD 初始数据结合 DP-GEN 采样数据最终通过 DeePMD-kit 训练出深度学习势,对 8000 原子体系的 hcp-Fe 进行深度学习分子动力学模拟,本文在 5000 K 温度条件下计算 150、200、250、300、320、340、360 GPa 压力条件下的密度,并与先前研究的 hcp-Fe 的密度数据进行对比(Brown and McQueen, 1986; Dubrovinsky et al., 2000; Uchida et al., 2001; Dewaele et al., 2006; Vočadlo et al., 2009),如图 6 所示。对比发现,在 5000 K 本文研究与前人研究结果一致,尤其是与 Dewaele et al., (2006)相吻合。本文对 6000 K 和 7000 K 温度下的密度进行了计算,结果见图 6。

在地核的压力(p)-体积(V)条件下,温度约为 5000~6500 K,压力液体外核为 136~329 GPa,固态内核为 329~364 GPa。将 hcp-Fe 的 EoS 与地震测量数据(Dziewonski and Anderson, 1981)进行对比,可以确定地核内的物理化学状态。所以重要的地球内核物理问题的关键在于 hcp-Fe 的 EoS 的准确

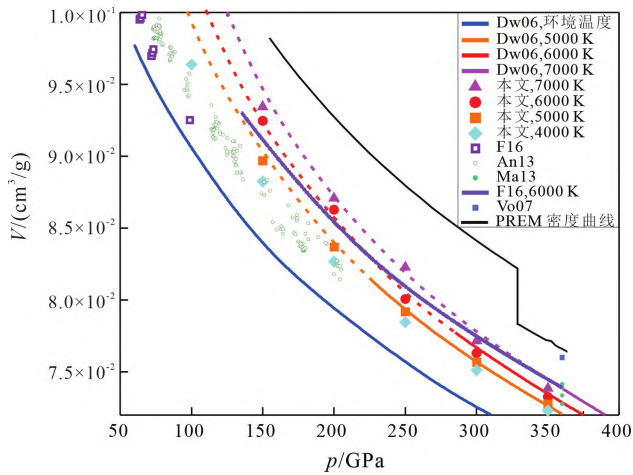


数据来源:V09(Vočadlo et al., 2009), BM86(Brown and McQueen, 1986); Db00(Dubrovinsky et al., 2000); U01(Uchida et al., 2001); Dw06(Dewaele et al., 2006)

图 6 hcp-Fe 密度作为压力的函数与前人研究 hcp-Fe 对比
Fig. 6 Density of hcp-Fe as a function of pressure compared with previous studies

性。本文通过深度势能模型对 8000 原子体系的 hcp-Fe 在 4000、5000、6000、7000 K 条件下进行深度学习分子动力学模拟,计算 hcp-Fe 的比容,并与 Dewaele 等(2006)使用 Vinet EOS 方程(Anderson, 1995)计算的 hcp-Fe 四个等温线 298、5000、6000、7000 K 以及其他对于 hcp-Fe 的研究进行对比(Anzellini et al., 2013; Martorell et al., 2013; Fei et al., 2016)(图 7)。对比发现本文计算的 hcp-Fe 在 5000、6000、7000K 条件下的比容与 Dewaele 使用 Vinet EOS 方程计算的三条等温线上的结果相一致。根据内外核边界压力条件下铁的融化温度,内核的温度范围可能在 5200~6500 K(Brown, 2001; Nguyen and Holmes, 2004)。与初始参考地球模型(PREM)对比发现,在相同条件下,地球内核密度低于 hcp-Fe 的密度,即为密度亏损。地球内核中的密度亏损可能有两种原因:一是内核中轻元素的存在,如 Si 和 S,通过化学平衡计算(Alfè et al., 2000)以及声速测量(Lin et al., 2005)得出结论;二是内核中存在比 hcp-Fe 密度更低的固相——bcc-Fe,而 bcc-Fe 被认为在内核条件下能够稳定存在。

在 6000 K 条件下,观察到在 210~220 GPa 之间有较为明显的密度跳跃(图 8)。对计算的轨迹文件研究发现,在 6000 K 条件下,当压力为 210 GPa 以下时,Fe 原子表现出无序状态,表明以液态形式存在,而当压力在 220 GPa 以上时,hcp-Fe 晶格能够保持稳定,表明其在 6000 K、220 GPa 下发生了固-液相变。为进一步研究,本文对比了在 6000 K 条件



模型对比据 Dziewinski 和 Anderson(1981);数据来源: Dw06 据 Dewaele 等(2006), F16 据 Fei 等(2016), An13 据 Anzellini 等(2013), Ma13 据 Martorell 等(2013), Vo07 据 Vočadlo(2007)
图 7 hcp-Fe 在几个等温线上的比容作为压力的函数与 Dewaele 等使用 Vinet EoS 方程计算结果以及初始参考地球模型对比

Fig. 7 Specific volume of hcp-Fe as a function of pressure on several isotherms compared with the results calculated by Dewaele et al. using Vinet EoS equation and the PREM

下各个压力的径向分布函数(图 9),通过径向分布函数的对比,验证了相变的发生。

因此,将 hcp-Fe 在 6000 K 温度条件下, 220 GPa 以上压力条件下的压力、体积数据代入三阶 Birch-Murnaghan 方程(Birch, 1947):

$$p(V) = \frac{3}{2}B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (5)$$

拟合得到的 hcp-Fe 压力作为体积的函数,通过三阶 BM 方程计算所得 V_0 为 12.67(0.07), 体积模

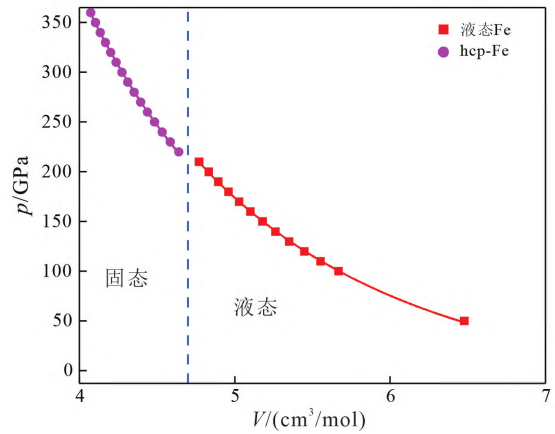


图 8 6000 K 条件下 hcp-Fe 的 p-V 关系

Fig. 8 p-V relationship of hcp-Fe at 6000 K

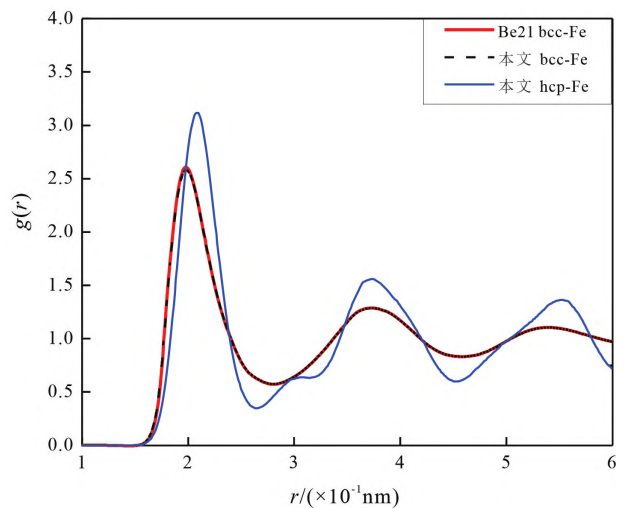


图 9 6000 K 条件下的径向分布函数(rdf)对比

Fig. 9 Comparison of radial distribution function at 6000 K.

量 B_0 为 161.78(3.46), 体积模量对压力的导数 B'_0 为 4(固定值)。

为进一步研究 bcc-Fe 的密度亏损, 本文使用深度势能模型进行深度学习分子动力学模拟, 计算

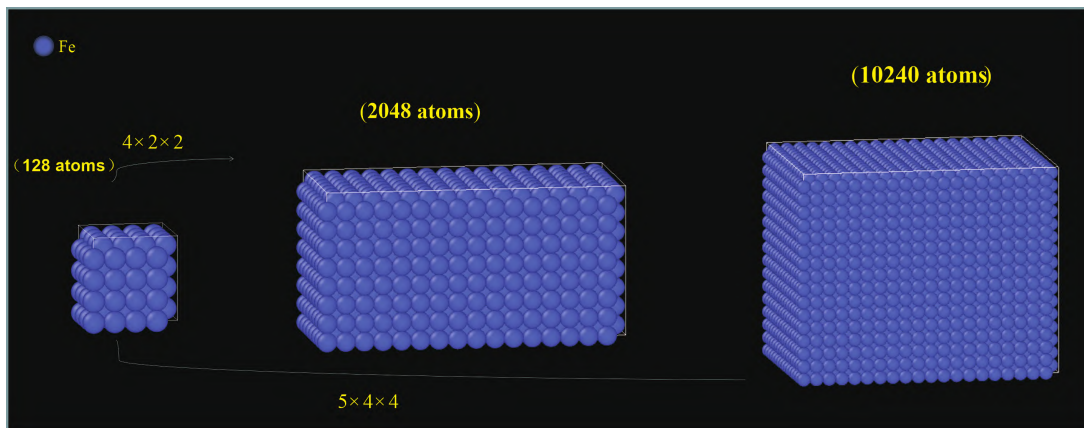
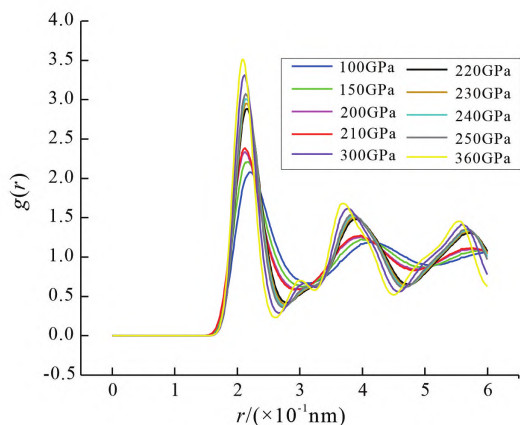


图 10 bcc-Fe 的晶体结构

Fig. 10 Crystal structure of bcc-Fe

bcc-Fe(2048 原子)、bcc-Fe(10240 原子)的密度, bcc-Fe 的晶格结构如图 10 所示,分别对含有 128 原子的 bcc-Fe 进行 $4 \times 2 \times 2$ 及 $5 \times 4 \times 4$ 的扩胞。为验证模型计算 bcc-Fe 的准确性,本文通过 DPMD 在 7000 K、360 GPa 条件下计算 bcc-Fe 径向分布函数 (RDF) 和前人通过 EAM 势 (Belonoshko et al., 2021) 进行 bcc-Fe 的 MD 计算研究得到的径向分布函数进行对比,并且加入了 hcp-Fe 的对比(图 11), 结果发现 DPMD 对 bcc-Fe 的径向分布函数计算与 EAM 势计算是一致的,说明本文使用的深度势能模型可以准确进行 bcc-Fe 计算。计算的所有结果如表 2 所示,对比发现,本文训练的深度势能模型对 bcc-Fe 及 hcp-Fe 的密度计算与前人研究相一致。可以注意到,bcc-Fe 的密度比 PREM 高约 3%, 小于 hcp-Fe 与 PREM 的密度差,这一密度对比符合上文对内核中 bcc-Fe 的推断。



Be21 据 Belonoshko 等(2021)

图 11 hcp-Fe 和 bcc-Fe 的径向分布函数对比

Fig. 11 Comparison of radial distribution function derived from hcp-Fe and bcc-Fe

3 结论及展望

深度势能作为一种新的机器学习方法,可以在达到 AIMD 精度的同时将计算成本降低几个数量级,可以为各种系统构建准确和稳健的势能面模型,可以有效的解决分子动力学中效率和精度无法兼顾的问题。本文首先进行小体系的 AIMD 计算,采集 6000 K、360 GPa 条件下 hcp-Fe 的原子结构信息,为深度学习建立初始训练数据集;其次通过深度势能生成器对地核内其他高温高压下的构型进行采样;接着通过深度神经网络训练得到深度学习势;最后对 10000 原子以上的体系进行深度学习分子动力学模拟。相较于第一性原理计算结果,深度学习势所计算原子受力的 RMSE 为 2.54×10^3 meV/nm, 体系能量的 RMSE 为 6 meV/atom。通过 RDF 的对比发现,DPMD 和 AIMD 在模拟过程中非常吻合,表明深度学习势有着与 AIMD 相当的准确性和精度,深度势能为高效地构建出准确和稳健的势能面模型提供了有效的方法。本文通过深度势能模型对 hcp-Fe 及 bcc-Fe 的深度学习分子动力学模拟的计算结果发现,在 6000 K 和 220 GPa 条件下铁发生了固-液相变。在 360 GPa 和 6600 K 条件下,内核中铁被认为的稳定相 (bcc) 的计算密度比 PREM (表 2) 中的密度高约 3%, 但小于 hcp-Fe 与 PREM 的密度差。本文通过深度势能,在地球内核极高的温度压力条件下成功进行了大体系 hcp-Fe 在地核温压条件下的分子动力学模拟,提高了计算效率,实现了大规模分子动力学模拟(大于 10000 个原子体系),并且计算结果与前人一致,表明了该方法的可靠性,为将来开展地核条件下大规模、复杂体系、多物理场耦合下的分子动力学模拟打下了基础。

表 2 本文计算的 bcc-Fe 密度与前人数据、PREM 对比

Table 2 Calculated density of bcc-Fe compared with previously published data and PREM

	ρ (g/cm ³)	T/K	p/GPa
本文, bcc1(2048 atoms)	13.453	6600	360
本文, bcc2(10240 atoms)	13.451	6600	360
Belonoshko et al., 2022, bcc(2000 atoms)	13.497	6600	360
Vočadlo, 2007, bcc1(54 atoms)	13.155	5500	316(Vekilova, 2013)
Vočadlo, 2007, bcc2(54 atoms)	13.842	6000	316(Vekilova, 2013)
Belonoshko et al., 2007, bcc(1024000 atoms)	13.900	6000	360
PREM (Dziewonski and Anderson, 1981)	13.090		363

参考文献 (References):

Alfè D, Gillan M J, Price G D. 2000. Constraints on the composition of the Earth's core from *ab initio* calculations. *Nature*, 405(6783):

172-175
Alfè D, Price G D, Gillan M J. 2002. Iron under Earth's core conditions: Liquid-state thermodynamics and high-pressure melting curve from *ab initio* calculations. *Physical Review B*, 65(16): 165118
Anderson O L. 1995. Equation of state of solids for geophysics and ce-

- ramic science. Oxford: Oxford University Press
- Anzellini S, Dewaele A, Mezouar M, Loubeyre P, Morard G. 2013. Melting of iron at Earth's inner core boundary based on fast X-ray diffraction. *Science*, 340(6131): 464–466
- Bartók A P, Payne M C, Kondor R, Csányi G. 2010. Gaussian approximation potentials: The accuracy of quantum mechanics, without the electrons. *Physical Review Letters*, 104(13): 136403
- Bastea M, Bastea S, Becker R. 2009. High pressure phase transformation in iron under fast compression. *Applied Physics Letters*, 95(24): 241911
- Behler J, Parrinello M. 2007. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces. *Physical Review Letters*, 98(14): 146401
- Belonoshko A B, Ahuja R, Johansson B. 2003. Stability of the body-centred-cubic phase of iron in the Earth's inner core. *Nature*, 424(6952): 1032–1034
- Belonoshko A B, Skorodumova N V, Davis S, Osipov A N, Rosengren A, Johansson B. 2007. Origin of the low rigidity of the Earth's inner core. *Science*, 316(5831): 1603–1605
- Belonoshko A B. 2010. Equation of state for ϵ -iron at high pressures and temperatures. *Condensed Matter Physics*, 13(2): 23605
- Belonoshko A B, Fu J, Smirnov G. 2021. Free energies of iron phases at high pressure and temperature: Molecular dynamics study. *Physical Review B*, 104(10): 104103
- Belonoshko A B, Simak S I, Olovsson W, Vekilova O Y. 2022. Elastic properties of body-centered cubic iron in Earth's inner core. *Physical Review B*, 105(18): L180102
- Birch F. 1947. Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review*, 71(11): 809–824
- Blöchl P E. 1994. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24): 17953–17979
- Brown J M, McQueen R G. 1986. Phase transitions, Grüneisen parameter, and elasticity for shocked iron between 77 GPa and 400 GPa. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 91(B7): 7485–7494
- Brown M J. 2001. The equation of state of iron to 450 GPa: Another high pressure solid phase?. *Geophysical Research Letters*, 28(22): 4339–4342
- Car R, Parrinello M. 1985. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*, 55(22): 2471–2474
- Chen G Q, Ahrens T J. 1997. High pressure and high temperature equation-of-state of gamma and liquid iron. *MRS Online Proceedings Library*, 499(1): 41–61
- Daw M S, Baskes M I. 1984. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29(12): 6443–6453
- Dewaele A, Loubeyre P, Occelli F, Mezouar M, Dorogokupets P I, Torrent M. 2006. Quasihydrostatic equation of state of iron above 2 Mbar. *Physical Review Letters*, 97(21): 215504
- Dorogokupets P I, Dymshits A M, Litasov K D, Sokolova T S. 2017. Thermodynamics and equations of state of iron to 350 GPa and 6000 K. *Scientific Reports*, 7(1): 41863
- Dubrovinsky L S, Saxena S K, Tutti F, Rekh S, LeBehan T. 2000. *In situ* X-ray study of thermal expansion and phase transition of iron at multimegabar pressure. *Physical Review Letters*, 84(8): 1720–1723
- Dziewonski A M, Anderson D L. 1981. Preliminary reference Earth model. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 25(4): 297–356
- Fei Y W, Murphy C, Shibasaki Y, Shahar A, Huang H J. 2016. Thermal equation of state of hcp-iron: Constraint on the density deficit of Earth's solid inner core. *Geophysical Research Letters*, 43(13): 6837–6843
- Funamori N, Yagi T, Uchida T. 1996. High-pressure and high-temperature *in situ* X-ray Diffraction study of iron to above 30 GPa using MA8-type apparatus. *Geophysical Research Letters*, 23(9): 953–956
- Gao C H, Zhang Y N, Liu Q, Yang Y H, Liu Y. 2023. Path-integral molecular dynamics predictions of equilibrium H and O isotope fractionations between brucite and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 346: 207–222
- Han J Q, Zhang L F, Car R, Weinan E. 2018. Deep potential: A general representation of a many-body potential energy surface. *Communications in Computational Physics*, 23(3): 629–639
- Jephcoat A P, Mao H K, Bell P M. 1986. Static compression of iron to 78 GPa with rare gas solids as pressure-transmitting media. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 91(B5): 4677–4684
- Jorgensen W L, Maxwell D S, Tirado-Rives J. 1996. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 118(45): 11225–11236
- Kingma D P, Ba J. 2014. Adam: A method for stochastic optimization. *The 3rd International Conference for Learning Representations*. San Diego, USA: [s. n.], 2015: 1–15
- Kohn W, Sham L J. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A): A1133–A1138
- Kresse G, Furthmüller J. 1996. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16): 11169–11186
- Kresse G, Joubert D. 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3): 1758–1775
- Liang W S, Lu G M, Yu J G. 2020. Molecular dynamics simulations of molten magnesium chloride using machine-learning-based deep potential. *Advanced Theory and Simulations*, 3(12): 2000180
- Lin J F, Sturhahn W, Zhao J Y, Shen G Y, Mao H K, Hemley R J. 2005. Sound velocities of hot dense iron: Birch's law revisited. *Science*, 308(5730): 1892–1894
- Mao H K, Wu Y, Chen L C, Shu J F, Jephcoat A P. 1990. Static compression of iron to 300 GPa and Fe_{0.8}Ni_{0.2} alloy to 260 GPa: Implications for composition of the core. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 95(B13): 21737–21742
- Martorell B, Vočadlo L, Brodholt J, Wood I G. 2013. Strong premelting effect in the elastic properties of hcp-Fe under inner-core conditions. *Science*, 342(6157): 466–468

- Marx D, Hutter J. 2009. *Ab initio* molecular dynamics; Basic theory and advanced methods. Cambridge: Cambridge University Press
- Nguyen J H, Holmes N C. 2004. Melting of iron at the physical conditions of the Earth's core. *Nature*, 427(6972): 339–342
- Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. 1996. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18): 3865–3868
- Ping Y, Coppari F, Hicks D G, Yaakobi B, Fratanduono D E, Hamel S, Eggert J H, Rygg J R, Smith R F, Swift D C, Braun D G, Boehly T R, Collins G W. 2013. Solid iron compressed up to 560 GPa. *Physical Review Letters*, 111(6): 065501
- Plimpton S. 1995. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1): 1–19
- Ringwood A E. 1959. On the chemical evolution and densities of the planets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 15(4): 257–283
- Sakai T, Takahashi S, Nishitani N, Mashino I, Ohtani E, Hirao N. 2014. Equation of state of pure iron and Fe_{0.9}Ni_{0.1} alloy up to 3 Mbar. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 228: 114–126
- Schütt K T, Kindermans P J, Saucedo H E, Chmiela S, Tkatchenko A, Müller K R. 2017. SchNet: A continuous-filter convolutional neural network for modeling quantum interactions. In: *Proceedings of the 31st International Conference on Neural Information Processing Systems*. Long Beach: Curran Associates Inc., 992–1002
- Sha X W, Cohen R E. 2010. First-principles thermal equation of state and thermoelasticity of hcp Fe at high pressures. *Physical Review B*, 81(9): 094105
- Sjostrom T, Crockett S. 2018. Quantum molecular dynamics of warm dense iron and a five-phase equation of state. *Physical Review E*, 97(5): 053209
- Smith R F, Fratanduono D E, Braun D G, Duffy T S, Wicks J K, Celliers P M, Ali S J, Fernandez-Pañella A, Kraus R G, Swift D C, Collins G W, Eggert J H. 2018. Equation of state of iron under core conditions of large rocky exoplanets. *Nature Astronomy*, 2(6): 452–458
- Tateno S, Hirose K, Ohishi Y, Tatsumi Y. 2010. The structure of iron in Earth's inner core. *Science*, 330(6002): 359–361
- Uchida T, Wang Y B, Rivers M L, Sutton S R. 2001. Stability field and thermal equation of state of ϵ -iron determined by synchrotron X-ray diffraction in a multianvil apparatus. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 106(B10): 21799–21810
- Vanommeslaeghe K, Hatcher E, Acharya C, Kundu S, Zhong S, Shim J, Darian E, Guvench O, Lopes P, Vorobyov I, Mackerell Jr A D. 2010. CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields. *Journal of Computational Chemistry*, 31(4): 671–690
- Vekilova O. 2013. Influence of stresses and impurities on thermodynamic and elastic properties of metals and alloys from *ab initio* theory. *Linköpings: Linköpings Universitet*
- Vočadlo L, Alfè D, Gillan M J, Wood I G, Brodholt J P, Price G D. 2003. Possible thermal and chemical stabilization of body-centred-cubic iron in the Earth's core. *Nature*, 424(6948): 536–539
- Vočadlo L. 2007. *Ab initio* calculations of the elasticity of iron and iron alloys at inner core conditions: Evidence for a partially molten inner core? *Earth and Planetary Science Letters*, 254(1–2): 227–232
- Vočadlo L, Dobson D P, Wood I G. 2009. *Ab initio* calculations of the elasticity of hcp-Fe as a function of temperature at inner-core pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 288(3–4): 534–538
- Wang D, Wu Z Q, Deng X. 2022. Thermal conductivity of hydrous wadsleyite determined by non-equilibrium molecular dynamics based on machine learning. *Geophysical Research Letters*, 49(22): e2022GL100337
- Wang H, Zhang L F, Han J Q, Weinan E. 2018. DeePMD-kit: A deep learning package for many-body potential energy representation and molecular dynamics. *Computer Physics Communications*, 228: 178–184
- Wang J, Smith R F, Eggert J H, Braun D G, Boehly T R, Patterson J R, Celliers P M, Jeanloz R, Collins G W, Duffy T S. 2013. Ramp compression of iron to 273 GPa. *Journal of Applied Physics*, 114(2): 023513
- Wang J M, Wolf R M, Caldwell J W, Kollman P A, Case D A. 2004. Development and testing of a general amber force field. *Journal of Computational Chemistry*, 25(9): 1157–1174
- Yao K, Herr J E, Brown S N, Parkhill J. 2017. Intrinsic bond energies from a bonds-in-molecules neural network. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(12): 2689–2694
- Zhang L F, Han J Q, Wang H, Car R, Weinan E. 2018a. Deep potential molecular dynamics: A scalable model with the accuracy of quantum mechanics. *Physical Review Letters*, 120(14): 143001
- Zhang L F, Han J Q, Wang H, Saidi W A, Car R, Weinan E. 2018b. End-to-end symmetry preserving inter-atomic potential energy model for finite and extended systems. In: *Proceedings of the 32nd International Conference on Neural Information Processing Systems*. Montréal: Curran Associates Inc., 4441–4451
- Zhang L F, Wang H, Car R, Weinan E. 2021. Phase diagram of a deep potential water model. *Physical Review Letters*, 126(23): 236001
- Zhang Y Z, Wang H D, Chen W J, Zeng J Z, Zhang L F, Wang H, Weinan E. 2020. DP-GEN: A concurrent learning platform for the generation of reliable deep learning based potential energy models. *Computer Physics Communications*, 253: 107206
- Zhang Z G, Csányi G, Alfè D. 2020. Partitioning of sulfur between solid and liquid iron under Earth's core conditions: Constraints from atomistic simulations with machine learning potentials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 291: 5–18
- Zhao J, Liang W S, Lu G M. 2021. Theoretical prediction on the redox potentials of rare-earth ions by deep potentials. *Ionics*, 27(5): 2079–2088
- 李春慧, 邓杰, 张舟. 2023. 深度学习加速分子动力学模拟研究岩浆洋的传输性质. *矿物岩石地球化学通报*, 42(1): 34–42
- 李志强, 谭晓瑜, 段忻磊, 张敬义, 杨家跃. 2022. 氮化硅微波高温介电函数深度学习分子动力学模拟. *物理学报*, 71(24): 247803
- 张瑜, 宋建, 吴忠庆. 2023. 机器学习在矿物结构搜索及性质预测方面的应用. *矿物岩石地球化学通报*, 42(1): 43–60. doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.005

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:张兴春)