

引用格式: 赵亮, 牛宏伟, 荆宇航. 基于物理模型的 BaZrO₃ 钙钛矿机器学习力场[J]. 航空材料学报, 2023, 43(6): 80-89.

ZHAO Liang, NIU Hongwei, JING Yuhang. Investigation of a physical model-based machine-learning force field for BaZrO₃ perovskite[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2023, 43(6): 80-89.

基于物理模型的 BaZrO₃ 钙钛矿机器学习力场

赵 亮^{1*}, 牛宏伟², 荆宇航²

(1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 哈尔滨工业大学 航天学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 钙钛矿已经作为高性能航空发动机热障涂层陶瓷的备选材料之一。其在高温、高压和辐照等复杂环境中原子间的相互作用往往非常复杂。经验力场仅考虑了原子间的两体、三体或四体等相互作用, 物理假设过于简单, 对于复杂环境的势能面往往难以精确描述。机器学习力场能获得远比经验力场准确的势能面。本文采用机器学习方法, 针对最常见的钙钛矿氧化物锆酸钡(BaZrO₃), 提出了基于物理模型的机器学习力场, 用来描述 BaZrO₃ 这种典型钙钛矿的静态性质、相稳定性和力学性质。使用密度泛函理论数据库训练了基于物理模型的机器学习力场, 计算了静态性质、相稳定性和力学性质。对于静态性质, 使用纯机器学习力场和基于物理模型的机器学习力场计算了弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} , 模拟结果与 DFT 相比, 前者的误差为 0.34%、8.75% 和 10.71%, 后者的误差为 0.34%、2.5% 和 7.14%, 远优于经验力场。对于相稳定性, 发现基于物理模型的机器学习力场继承了经验力场在维持相稳定性方面的优势, 优于纯机器学习力场。对于力学性能, 计算了 BaZrO₃ 的四个不同晶向的杨氏模量, 发现机器学习力场和基于物理模型的机器学习力场的计算结果与试验值的误差分别为 9.22% 和 1.6%, 远低于经验力场的结果。可见, 将物理模型融入机器学习力场开发是提升原子模拟精准度的重要途径。

关键词: 机器学习; 物理模型; 力学性质; 分子动力学模拟; BaZrO₃ 钙钛矿

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2023.000011

中图分类号: O369; TB321

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2023)06-0080-10

Investigation of a physical model-based machine-learning force field for BaZrO₃ perovskite

ZHAO Liang^{1*}, NIU Hongwei², JING Yuhang²

(1. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Interatomic potential is a key component of large-scale atomic simulation of materials. For scientific problems in complex environments such as high temperature, high pressure and irradiation, the interactions between atoms are often very complex. The empirical force field only considers two-body, three-body or four-body interactions between atoms. The physical assumption is simple, and it is often difficult to accurately describe the potential energy surface of complex environment. Machine learning force fields can obtain potential energy surfaces that are more accurate than empirical force fields. In this paper, a machine learning force field based on physical model is proposed for BaZrO₃, the most common perovskite system, to describe the static properties, phase stability and mechanical properties of BaZrO₃. The density functional theory database is used to train the machine learning force field based on physical model, and the static properties, phase stability and mechanical properties are calculated. For the static properties, the elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} were computed using both a pure machine-learning force field and a machine-learning force field based on a physical model, and the simulation results were much better than the empirical force field when compared to the DFT with errors of 0.34%, 8.75% and 10.71% for the former, and 0.34%, 2.5% and 7.14% for the latter. As

for the phase stability, it is found that the machine learning force field based on physical model inherits the advantage of the empirical force field in maintaining the phase stability, which is better than the pure machine learning force field. For mechanical properties, Young's modulus of four different crystal directions of BaZrO₃ are calculated. It was found that the errors between the calculated and experimental values for the machine learning force field and the machine learning force field based on the physical model were 9.22% and 1.6%, which were much lower than the results of the empirical force field. It can be seen that integrating physical models into the development of machine learning force field is an important way to improve the accuracy of atomic simulations.

Key words: machine learning; physical model; mechanical properties; molecular dynamics simulation; BaZrO₃ perovskite

高性能航空发动机往往要承受更高的涡轮进口温度。目前,推重比 10 一级的航空发动机涡轮前温度已经超过 1800 K,推重比的提高将进一步提升涡轮前温度。镍基高温合金作为当前涡轮叶片的主要材料,其耐高温能力只有 1373 K,因此为了保证长期可靠工作,涡轮叶片普遍由镍基单晶基体、热障涂层(TBC)以及复杂气冷结构组成。其中,热障涂层在提高涡轮前温度和延长叶片使用寿命方面成效显著,已成为高性能发动机研制的关键技术之一。20 世纪,美、英、法、日、俄等国家都在积极研究热障涂层的设计与制备技术,并大量应用于航空发动机热端部件。进入 21 世纪,热障涂层技术逐渐成熟并得到广泛应用。俄罗斯的苏-30 和苏-35 战斗机的喷管都使用了热障涂层材料,而美国目前几乎所有的军用和民用航空发动机都采用了热障涂层技术^[1-4]。

钙钛矿^[5-8]结构化合物具有高熔点、低热导率以及高膨胀系数等特点,是热障涂层陶瓷的备选材料之一,典型的包括 BaZrO₃(BZO)等。很多学者对 BZO 进行了大量的密度泛函理论(DFT)计算研究,例如其结构、热力学和质子传输方面,特别是在掺杂状态下^[9],因为掺杂物会引起结构畸变并影响质子传输能力。BZO 基态结构的中子散射实验和第一原理计算^[10]揭示了不稳定的声子模式是一种过渡现象,这与 ZrO₆ 八面体的旋转有关,这些依赖于交换相关函数的计算表明了 BZO 的结构是稳定立方钙钛矿氧化物。BZO 作为一种脆性材料,它的力学行为受到其自身固有微观结构的强烈影响^[11-12],如晶界、预先存在的微裂纹、晶粒和孔隙。这些微观结构的取向、尺寸、形状和空间分布控制着材料的开裂、延伸、相互作用和最终失效^[13-14]。因此,这些微观结构的变化可以改变裂纹的发生和扩展行为,导致结构最终的失效,从而改变材料中韧性和断裂强度的分散性。然而,为了更深入地理解 BZO 力学行为的本质,需要原子尺度模拟来获取必

要的微观信息^[15]。DFT^[16-17]计算通常用于研究小系统的静态特性,而分子动力学(MD)模拟^[18-19]已被广泛用于研究更大系统的动力学特性。力场对分子动力学计算结果起决定性作用,力场的精确度决定了分子动力学模拟的精确度。BZO 体系目前已考虑两体短程作用和库仑静电作用的经验力场,但力场的计算精度有待提高。

广义来讲,MD 力场分为基于物理模型的“纯物理”的经验力场^[20-24]和基于机器学习算法的“纯数学”的机器学习力场^[25-30]。在机器学习力场出现之前,经验力场是分子动力学模拟的主导。针对各种不同的体系和不同的科学问题,研究者已经开发出各种各样的经验力场,这些经验力场凝结了前人对于模拟体系和科学问题的物理理解。经验力场的优势是可移植性较好,因为其中包含了对体系的物理描述。但这些经验力场中的物理假设缺陷在于没有完全描述体系中的所有物理本质,例如有的经验力场仅考虑了体系的两体作用和三体作用,而忽略了体系的其他多体作用,势能面计算精度较低。“纯数学”的机器学习力场不含有任何对体系的物理假设^[31-34],通过大量的拟合参数和灵活的函数形式实现了极强的表示能力,因此势能面计算精度较高。但机器学习力场最大的缺陷在于可移植性较差:对于和训练集描述的构象空间相差较大的构象,机器学习力场可能会给出误差较大的结果。所以,一个自然的想法是,能否将“纯物理”的经验力场和“纯数学”的机器学习力场的优点相结合,即实现高精度的势能面,又实现较好的可移植性。

本研究以 BZO 体系为例提出了一般的基于物理模型的机器学习力场开发方法。对于经验力场没有考虑到的物理作用,采用机器学习的方法进行学习,总的力场就包含了经验力场和机器学习修正项两部分。经验力场考虑了体系主要的物理作用,并且使模型具有了较好的可移植性。机器学习修

正项考虑了经验力场没有考虑到的其他多体作用,提高了模型的计算精度。这样就集合“纯物理”的经验力场和“纯数学”的机器学习力场的优点,实现高精度高可移植性的力场模型开发,最后从静态性质、相稳定相和力学性质三方面对基于物理模型的机器学习力场的准确性进行了验证。

1 机器学习数据集及方法

以 BaZrO₃ 体系的静态性质和力学性质为研究目标,构造了和静态性质和力学性质密切相关的数

据集,包括应变下的 BaZrO₃ 构象和沿不同方向单轴拉伸的构象。所有构象均来自于从头算分子动力学(AIMD)^[35]模拟或者基于经验力场的 MD 模拟。详细的数据集如表 1 所示,该数据集共包含 60000 个构象。其中, (δ, δ, δ, 0, 0, 0) 应变的 BaZrO₃ 构象包含了无应变、±1% 应变、±3% 应变和±5% 应变等不同类型的,这些构象将用于学习如晶格常数、结合能以及弹性常数等静态性质;沿不同晶向单轴拉伸的构象将用于学习不同晶向的杨氏模量等力学性质。

表 1 用于描述 BaZrO₃ 体系的数据库总结
Table 1 Database summary used to describe BaZrO₃ system

Corresponding properties	Structure type	No. atoms	No. configurations	No. atomic environments
Static properties	Cubic under strain (δ, δ, δ, 0, 0, 0)	40	20000	800000
	Cubic under strain (δ, δ, δ, 0, 0, 0)	60	20000	1200000
	Cubic under strain (δ, δ, δ, 0, 0, 0)	80	10000	800000
Mechanical property	Cubic structure stretching along[100] crystal direction	40	2000	80000
	Cubic structure stretching along[110] crystal direction	40	2000	80000
	Cubic structure stretching along[110] crystal direction	60	2000	120000
	Cubic structure stretching along[111] crystal direction	60	2000	120000
	Cubic structure stretching along[112] crystal direction	60	2000	120000

本工作使用的经验力场来源于参考文献[36],考虑了两体短程作用和库仑静电作用。经验力场表达式为:

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

式中: U_{ij} 是原子 i 和原子 j 之间的势能; r_{ij} 是原子 i 和原子 j 之间的距离; q_i 和 q_j 是原子 i 和原子 j 的电荷数; ϵ_0 为真空介电常数; A_{ij} , ρ_{ij} 和 C_{ij} 为原子 i 和原子 j 之间的 Buckingham 力场参数。

BaZrO₃ 体系中不同类型原子之间的 Buckingham 力场参数如表 2 所示。长程的库仑静电作用采用

表 2 BaZrO₃ 体系中不同类型原子之间的 Buckingham 力场参数

Interaction	Potentials parameters		
	A/eV	ρ/nm	$C/(\text{eV}\cdot\text{nm}^{-6})$
Ba ²⁺ —O ²⁻	931.700	0.03949	0.000
Zr ⁴⁺ —O ²⁻	985.869	0.03760	0.000
O ²⁻ —O ²⁻	22764.300	0.01490	2.789×10^{-5}

Particle-Particle Particle-Mesh (PPPM) 算法^[37]求解。

对于数据集中的构象,分别使用 DFT 和经验力场^[36]计算每个构象的体系势能和原子受力,两者的差值被用做机器学习的数据集。最终的力场模型由经验力场和机器学习力场修正项构成。使用 VASP 软件包^[38-40]进行 DFT 计算,计算采用增强投影波方法和 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函^[41]。平面波基组的截断能设置为 400 eV。所有 AIMD 模拟均使用了 2×2×2 的 Monkhorst-Pack K 点网格。图 1 给出了构建基于物理模型的机器学习力场的流程。

基于上述数据集,使用 DeePMD^[42]神经网络框架训练了机器学习力场。训练的截断半径为 0.6 nm,批次大小设置为 4,训练迭代了 10 万个批次。起始和终止的学习率分别设置为 5×10^{-3} 和 5×10^{-8} ,学习率在训练过程中指数衰减。最后,使用一个隐藏层结构为 240×240×240 的深度神经网络,将局部原子环境映射到原子对体系势能的贡献。训练完成后将获得基于物理模型的机器学习势。

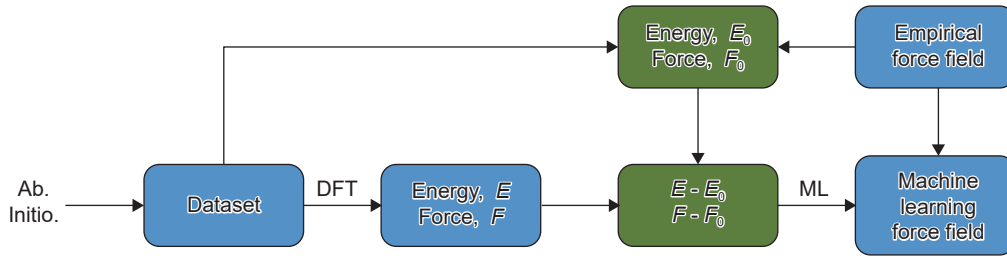


图1 构建基于物理模型的机器学习力场的流程

Fig. 1 Workflow for constructing a machine learning force field based on a physical model

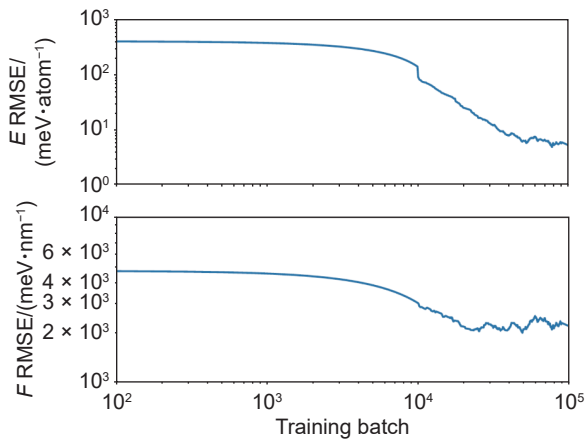


图2 训练过程中训练集体系势能和原子受力的 RMSE 随训练批次的变化

Fig. 2 Variation of RMSE of potential energy and atomic forces on training set against training batches during training

2 结果与讨论

训练过程中训练集体系势能和原子受力的均方根误差(RMSE)随训练批次的变化如图2所示,可以看出在训练结束时体系势能和原子受力的RMSE 均达到收敛状态。

图3为数据库和机器学习力场的体系势能和原子受力之间的比较。训练集和测试集的体系势能 RMSE 分别为 2.09 meV/atom 和 1.99 meV/atom。对于原子受力,训练集和测试集的 RMSE 分别为 1182.99 meV/nm 和 1180.99 meV/nm。机器学习力场的 RMSE 值与机器学习模型的典型 RMSE 值一致^[43]。

为了验证基于物理模型的机器学习力场的准确性,计算了静态性质,并和 DFT 理论计算结果进

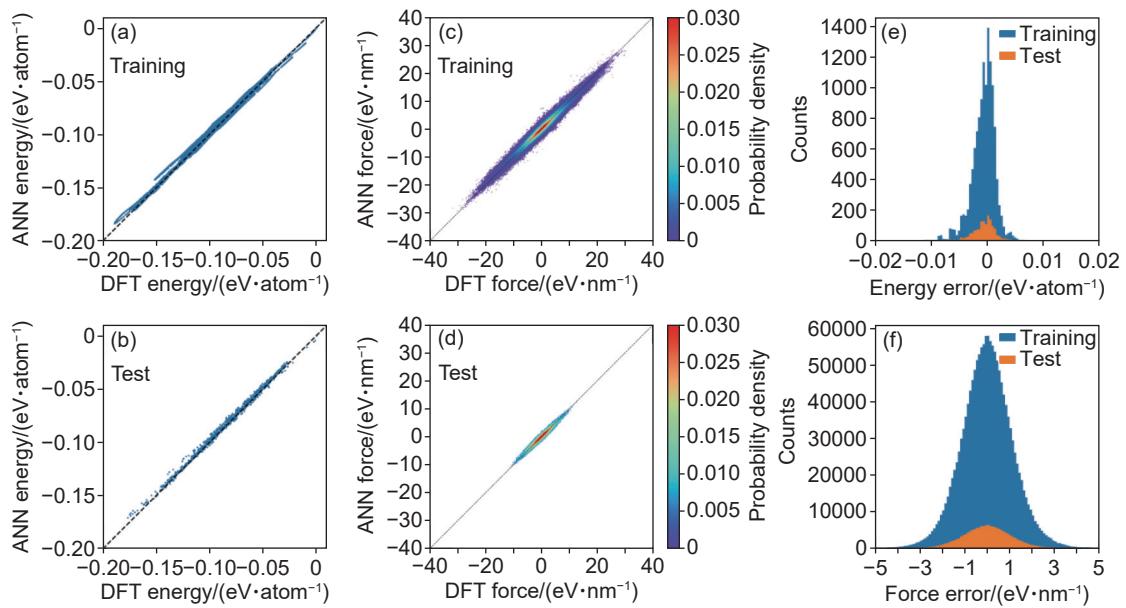


图3 机器学习力场计算结果和密度泛函理论参考数据的比较 (a)训练集每个原子平均能量的比较;(b)测试集每个原子平均能量的比较;(c)训练集上各个原子受力的比较;(d)测试集上各个原子受力的比较;(e)训练集每个原子的平均能量和各个原子受力的分布;(f)测试集每个原子的平均能量和各个原子受力的分布

Fig. 3 Comparisons of machine learning potential results with respect to the references of DFT data (a) comparison of average energy per atom for training set; (b) comparison of average energy per atom for test set; (c) comparison of forces on individual atoms on a training set; (d) comparison of forces on individual atoms on test set; (e) error distributions for energies and forces for training set; (f) error distributions for energies and forces for test set

表 3 基于物理模型的机器学习力场的静态性质和 DFT 理论计算结果的比较

Table 3 Comparison of static properties based on empirical force field with machine learning corrections and DFT references

Model	Static properties			
	a/nm	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa
DFT ^[44]	0.4256	292	77	82
DFT (this work)	0.422	293	80	84
Empirical force field ^[36]	0.419	261	131	139
Machine learning force field (this work)	0.423	292	73	75
Based on empirical force field with machine learning corrections (this work)	0.423	294	82	78

行了比较。这里的静态性质包括晶格常数 a ，弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 。详细的结果如表 3 所示。同时，还给出了经验力场和直接学习训练集数据得到的纯机器学习力场的结果。

从表 3 可知，本研究的 DFT 计算结果与其他 DFT 工作结果一致。另外，无论是基于物理模型的机器学习力场还是纯机器学习力场，静态性质结果都接近 DFT 参考数据，远好于经验力场。最后，对于静态性质，基于物理模型的机器学习力场获得了和纯机器学习力场接近的结果，说明机器学习修正项可以提高经验力场计算精度，使其具有类似于纯机器学习力场的精度。

合理的力场可以使结构从不稳定转变为稳定状态。例如，将不稳定的无序结构转变为稳定的有序结构，抑或对模拟盒子施加形变后结构可以恢复原状。为了验证基于物理模型的机器学习力场的准确性，还进行了如下测试：(1)对 BaZrO_3 体系所

有原子施加一个随机的位移，构造出无序结构，然后进行能量最小化，观察结构能否转变为稳定的有序结构恢复原状；(2)对模拟盒子施加不同的应变，然后进行能量最小化，观察结构能否恢复原状。同时，还给出了经验力场和直接学习训练集数据得到的纯机器学习力场的结果。

分子动力学模拟采用 LAMMPS 软件包^[14]，三边均采用周期性边界条件，能量最小化采用共轭梯度算法。使用径向分布函数(radial distribution function, RDF)表征结构的有序性。RDF 通常指的是给定某个粒子的坐标，其他粒子在空间的分布几率，因此 RDF 既可以用来研究物质的有序性，也可以用来描述电子的相关性。

RDF 的定义为：

$$g(r) = \frac{n(r)}{\rho 4\pi r^2 \Delta r} \quad (2)$$

式中： $g(r)$ 是径向分布函数； $n(r)$ 是半径 r 处，宽度

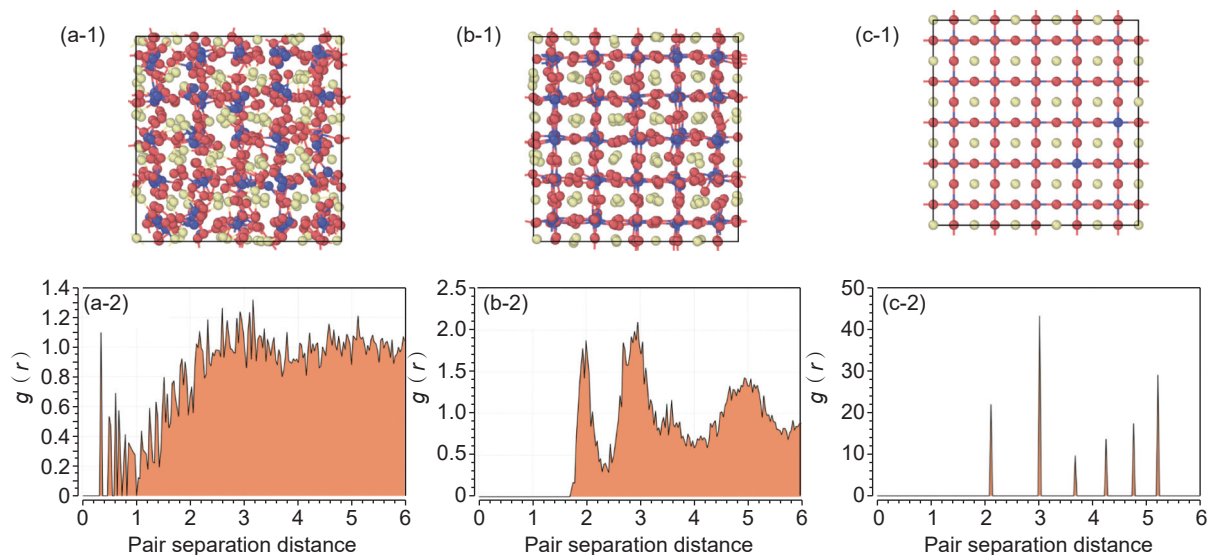


图 4 使用基于物理模型的机器学习力场能量最小化过程中结构和 RDF 的变化 (a)初始时刻；(b)中间时刻；(c)最后时刻；(1)结构；(2)RDF

Fig. 4 Changes in structure and RDF during energy minimization of empirical force fields with machine learning corrections (a) initial moment; (b) middle moment; (c) final moment; (1) structures; (2) RDF

为 Δr 内的原子总数; ρ 是平均原子密度。

对原子数目为 625 的 BaZrO₃ 体系所有原子施加一个大小为 0.053 nm(25% 的 O—Ba 键长)的随机位移构造无序结构。图 4 为使用基于物理模型的机器学习力场能量最小化过程中结构和 RDF 的变化(图中红色为 O 原子, 蓝色为 Ba 原子, 黄色为 Zr 原子)。可以发现随着能量最小化的进行, 结构逐渐从无序转变为有序, RDF 的峰由低变高、由宽变窄。能量最小化结束后, 体系恢复为完美的结构。

对原子数目为 625 的 BaZrO₃ 体系所有原子施加了从 5% 到 30% 的 O—Ba 键长的随机位移, 分别使用经验力场、机器学习力场和基于物理模型的

机器学习力场进行能量最小化, 结果如表 4 所示。可以发现, 对于 20% 及以内的 O—Ba 键长的随机位移, 所有三个模型均可以使无序结构恢复到完美有序结构。但施加 25% 的 O—Ba 键长的随机位移时, 机器学习力场无法使无序结构恢复到完美有序结构。最后施加 30% 的 O—Ba 键长的随机位移时, 所有三个模型均无法使无序结构恢复到完美有序结构。由于训练集多数构象均位于平衡位置附近, 所以机器学习力场在描述远离平衡位置的构象时可能产生较大误差, 比如计算施加很大随机位移的无序构象时。但经验力场由于具有物理模型, 对于这种远离平衡位置的构象仍然具有一定的有效性, 因此在处理无序构象恢复为完美有序结构时具

表 4 基于不同模型的无序结构能量最小化结果

Table 4 Energy minimization results for disordered structures based on different models

Model	Applying random displacements of O-Ba bond length percentages					
	5%	10%	15%	20%	25%	30%
Empirical force field ^[36]	Recovery	Recovery	Recovery	Recovery	Recovery	Unrecovered
Machine learning force field (this work)	Recovery	Recovery	Recovery	Recovery	Unrecovered	Unrecovered
Based on empirical force field with machine learning corrections (this work)	Recovery	Recovery	Recovery	Recovery	Recovery	Unrecovered

表 5 基于不同模型的施加应变结构能量最小化结果 (其中 a 、 b 、 c 、 α 、 β 和 γ 为施加应变后的晶格参数, a_0 、 b_0 、 c_0 、 α_0 、 β_0 和 γ_0 为施加应变前的晶格参数)

Table 5 Energy minimization results for structures under strain based on different models(a 、 b 、 c 、 α 、 β and γ are lattice parameters after applying strain, a_0 、 b_0 、 c_0 、 α_0 、 β_0 and γ_0 are lattice parameters before applying strain)

Model	Strain applied to the structure			Energy minimization results
	a/a_0 、 b/b_0 、 c/c_0	α/α_0 、 β/β_0 、 γ/γ_0		
Empirical force field ^[36]	1.50, 1.50, 1.50	1.00, 1.00, 1.00		Recovery
Machine learning force field (this work)				Recovery
Based on empirical force field with machine learning corrections (this work)				Recovery
Empirical force field ^[36]	0.75, 0.75, 0.75	1.00, 1.00, 1.00		Recovery
Machine learning force field (this work)				Recovery
Based on empirical force field with machine learning corrections (this work)				Recovery
Empirical force field ^[36]	1.00, 1.00, 1.00	0.66, 0.66, 0.66		Recovery
Machine learning force field (this work)				Recovery
Based on empirical force field with machine learning corrections (this work)				Recovery
Empirical force field ^[36]	1.50, 1.50, 1.50	0.66, 0.66, 0.66		Recovery
Machine learning force field (this work)				Recovery
Based on empirical force field with machine learning corrections (this work)				Recovery
Empirical force field ^[36]	0.75, 0.75, 0.75	0.66, 0.66, 0.66		Recovery
Machine learning force field (this work)				Unrecovered
Based on empirical force field with machine learning corrections (this work)				Recovery

有优势。基于物理模型的机器学习力场继承了经验力场的这一优势,在这一场景中展示出了相似的结果,好于纯机器学习力场。

另外,对原子数目为 625 的 BaZrO_3 体系模拟盒子施加应变,分别使用经验力场、纯机器学习力场和基于物理模型的机器学习力场进行能量最小化,结果如表 5 所示。可以发现,当同时压缩模型,并且改变夹角时,纯机器学习力场无法使施加应变结构恢复到完美有序结构。此时经验力场和基于物理模型的机器学习力场仍然有效。这一测试再次说明基于物理模型的机器学习力场继承了经验力场中含有物理模型的优势,能使远离平衡位置的结构恢复到平衡位置,效果好于纯机器学习力场。

针对 BaZrO_3 体系,研究了沿不同晶向的线弹性阶段的力学性质。表 6 给出了模拟体系的参数。

分子动力学模拟采用 LAMMPS 软件包^[14]。三

表 6 BaZrO_3 模拟体系参数
Table 6 Parameters of different BaZrO_3 systems

Model	Coordinate axis corresponds to crystal direction			No. atoms
	x	y	z	
A	[100]	[010]	[001]	750
B	[1 $\bar{1}$ 0]	[111]	[11 $\bar{2}$]	720

边均采用周期性边界条件模拟宏观材料在单轴拉伸条件下的线弹性阶段的力学性质。拉伸过程采用 NPT 系综,控温算法使用 Nose-Hoover 热浴法^[45-46],控压算法使用 Parrinello-Rahman 算法^[47]。时间步长取 0.5 fs。体系首先使用 NVT 系综弛豫在 300 K 下弛豫 50 ps,然后每 10000 步加载 0.5% 应变。

图 5 展示了 BaZrO_3 模型沿不同晶向的线弹性阶段应力-应变曲线。表 7 所示为使用线弹性阶段

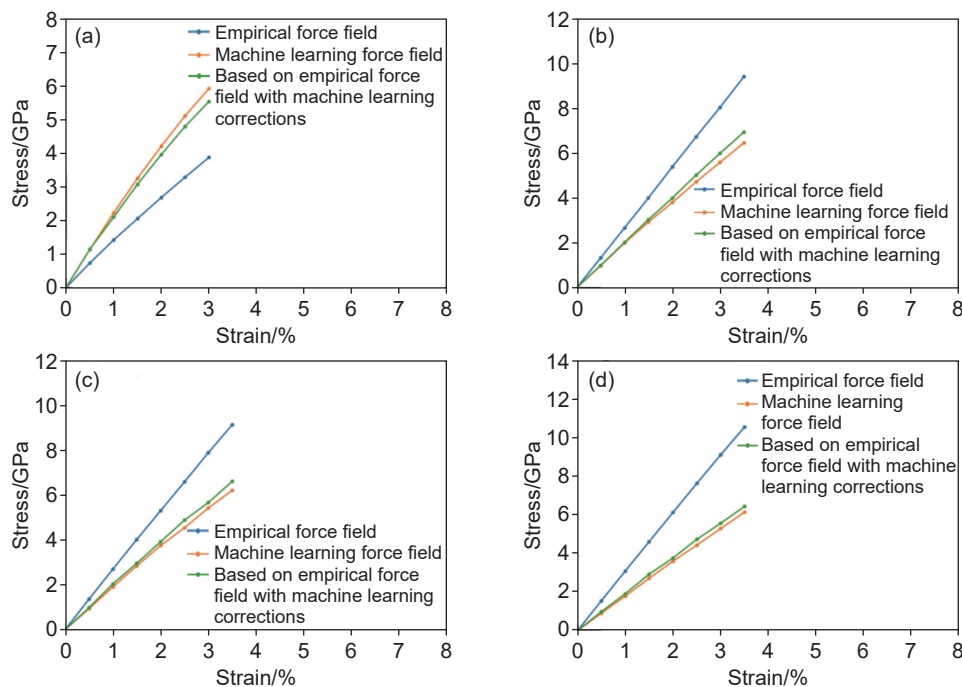


图 5 BaZrO_3 模型沿不同晶向的线弹性阶段应力-应变曲线 (a) [100]; (b) [1 $\bar{1}$ 0]; (c) [111]; (d) [11 $\bar{2}$]

Fig. 5 Stress-strain curves of BaZrO_3 in linear elastic region along different crystal directions (a) [100]; (b) [1 $\bar{1}$ 0]; (c) [111]; (d) [11 $\bar{2}$]

表 7 BaZrO_3 模型沿不同晶向的杨氏模量

Table 7 Young's modulus of BaZrO_3 along different crystal directions

Model	Crystal directions			
	[100]	[1 $\bar{1}$ 0]	[111]	[11 $\bar{2}$]
Experiment ^[48]	181±11			
Empirical force field ^[36]	128.4	269.3	261.2	301.2
Machine learning force field (this work)	197.7	184.2	178.2	175.2
Based on empirical force field with machine learning corrections (this work)	183.9	199.0	188.8	183.6

的应力-应变曲线拟合得到的杨氏模量。图 5(a)为模型 A 在 300 K 下沿着 [100] 方向的线弹性阶段的应力-应变曲线。图 5(b)、(c)和(d)分别为模型 B 在 300 K 下沿着 [1 $\bar{1}$ 0]、[111]、[11 $\bar{2}$] 方向的线弹性阶段的应力-应变曲线。可以发现对于所有 4 个单轴拉伸晶向,机器学习力场和基于物理模型的机器学习力场结果非常接近,而两者和基于经验力场的结果存在差异。

由表 7 可知,纯机器学习力场和基于物理模型的机器学习力场计算得到的杨氏模量和实验结果更接近,优于经验力场计算结果。

3 结论

(1)开发了基于物理模型的机器学习力场。首先构建了数据库,其中包含了与静态性质和力学性质相关的构象。然后对于数据集中的构象,分别使用 DFT 和经验力场计算了体系势能和原子受力信息。最后,使用机器学习方法来学习 DFT 和经验力场之间的差值。最终的模型由经验力场和一个机器学习修正项构成。

(2)分别使用经验力场、纯机器学习力场和基于物理模型的机器学习力场计算了 BaZrO₃ 的静态性质,发现纯机器学习力场和基于物理模型的机器学习力场的计算结果和 DFT 一致,远好于经验力场。从弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 的计算来看,纯机器学习力场与 DFT 的计算结果误差为 0.34%、8.75% 和 10.71%,基于物理模型的机器学习力场与 DFT 的计算结果误差为 0.34%、2.5% 和 7.14%。后者的误差略低于前者,说明机器学习修正项可以提高经验力场计算精度,使其具有类似于纯机器学习力场的精度。

(3)分别使用经验力场、纯机器学习力场和基于物理模型的机器学习力场研究了 BaZrO₃ 的相稳定性,发现经验力场和基于物理模型的机器学习力场在处理无序构象恢复为完美有序结构时具有优势,基于物理模型的机器学习力场继承了经验力场的这一优势,好于纯机器学习力场。

(4)分别使用经验力场、纯机器学习力场和基于物理模型的机器学习力场计算了 BaZrO₃ 的四个不同晶向的杨氏模量,发现纯机器学习力场和基于物理模型的机器学习力场结果非常接近。纯机器学习力场、基于物理模型的机器学习力场和经验力场计算结果与试验值的误差分别为 9.22%、1.6% 和 29.06%,前两者的误差要远低于经验力场。

参考文献:

- [1] 温泉,李亚忠,马慧文,等.热障涂层技术发展[J].航空动力,2021(5):60-64.
WEN Q, LI Y Z, MA Y W, et al. Development of thermal barrier coating technology[J]. Aerospace Power, 2021(5): 60-64.
- [2] 郭芳威,张瑞吉,邢辰,等.层级孔喷涂粉末构筑及新一代长寿命热障涂层材料的研究进展[J].航空材料学报,2023,43(4):1-16.
GUO F W, ZHANG R J, XING C, et al. Review on thermal spraying powder with hierarchy pore structure and a new generation of long-life thermal barrier coating materials[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2023, 43(4): 1-16.
- [3] 王晶,陆杰,赵晓峰,等.氧化钇含量对 YSZ 热障涂层抗 CMAS 腐蚀性能的影响[J].航空材料学报,2023,43(4):25-36
WANG J, LU J, ZHAO X F, et al. Effect of yttria content on CMAS resistance of YSZ thermal barrier coatings[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2023, 43(4): 25-36.
- [4] 李浩宇,程玉贤,刘礼祥,等.等离子喷涂工艺参数对 GdPO₄ 热障涂层组织结构和结合强度的影响[J].航空材料学报,2022,42(1):25-32.
LI H Y, CHENG Y X, LIU L X, et al. Effects of air plasma spraying parameters on microstructure and bonding strength of GdPO₄ thermal barrier coatings[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2022, 42(1): 25-32.
- [5] 辜宁霞,荆婉如,宁磊,等.钙钛矿太阳能电池用 Ag/ZrO₂/C 柔性纳米纤维膜电极[J].材料工程,2021,49(9):79-86.
GU N X, JING W R, NING L, et al. Ag/ZrO₂/C flexible nanofiber films-based counter electrode for perovskite solar cells[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(9): 79-86.
- [6] 张勇,翟光美,郑露露,等.籽晶层对氧化锡纳米棒生长质量及其钙钛矿太阳能电池性能的影响[J].材料工程,2021,49(10):55-62.
ZHANG Y, ZHAI G M, ZHENG L L, et al. Effect of seed layers on growth of SnO₂ nanorods and performance of perovskite solar cells[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(10): 55-62.
- [7] 张少威,蒲秀好,万艳红,等.掺杂对 Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} 阳极材料电化学性能影响研究进展[J].材料工程,2021,49(9):1-13.
ZHANG S W, PU X H, WAN Y H, et al. Research

- progress in effect of element doping on electrochemical properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ based anode materials[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(9): 1-13.
- [8] 王杰, 马帅, 夏丰金, 等. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ 半导体异质结的脉冲激光沉积法制备及其光电性能 [J]. *材料工程*, 2021, 49 (7): 103-111.
- WANG J, MA S, XIA F J, *et al.* $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ semiconductor heterojunction grown by pulsed laser deposition and its optoelectronic properties[J]. *Journal of Materials Engineering*. 2021, 49(7): 103-111.
- [9] GOMEZ M A, CHUNDURU M, CHIGWESHE L, *et al.* The effect of yttrium dopant on the proton conduction pathways of BaZrO_3 , a cubic perovskite[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(21): 214709.
- [10] KO T W, FINKLER J A, GOEDECKER S, *et al.* A fourth-generation high-dimensional neural network potential with accurate electrostatics including nonlocal charge transfer[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1-11.
- [11] 刘嘉玮, 王建江, 许宝才, 等. 钙钛矿型 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 的红外发射率和微波吸收性能 [J]. *航空材料学报*, 2017, 37(5): 29-34.
- LIU J W, WANG J J, XU B C, *et al.* Infrared emissivities and microwave absorption properties of perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2017, 37(5): 29-34.
- [12] 周昌荣, 刘心宇, 杨桂华, 等. 新型无铅压电陶瓷 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-LiNbO}_3$ 的研究 [J]. *航空材料学报*, 2009, 29(4): 94-97.
- ZHOU C R, LIU X Y, YANG G H, *et al.* Study of new lead-free piezoelectric ceramics of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-LiNbO}_3$ [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2009, 29(4): 94-97.
- [13] LOFERSKI J, RAPPAPORT P. Radiation damage in Ge and Si detected by carrier lifetime changes: damage thresholds[J]. *Physical Review*, 1958, 111(2): 432.
- [14] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of computational physics*, 1995, 117(1): 1-19.
- [15] 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.
- [16] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas[J]. *Physical Review*, 1964, 136(3B): B864.
- [17] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Physical Review*, 1965, 140(4A): A1133.
- [18] LEACH A R. Molecular modeling: principles and applications[M]. [S. l.]: Pearson Education, 2001.
- [19] 严六明, 朱素华. 分子动力学模拟的理论与实践 [M]. 北京: 中国社会科学出版社, 2013: 30-46.
- [20] 蔡文生, CHRISTOPHE C. 高性能大规模分子动力学的前沿进展——近 35 年生物体系的分子动力学模拟研究回顾 [J]. *化学学报*, 2013, 71(2): 24-33.
- CAI W S, CHRISTOPHE C. Frontiers in high-performance, large-scale molecular dynamics —35 years of molecular-dynamics simulations of biological systems [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2013, 71(2): 159-168.
- [21] VAN DUIN A C, DASGUPTA S, LORANT F, *et al.* ReaxFF: a reactive forcefield for hydrocarbons[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(41): 9396-9409.
- [22] TERSOFF J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems[J]. *Physical Review B*, 1988, 37(12): 6991.
- [23] STILLINGER F H, WEBER T A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon[J]. *Physical Review B*, 1985, 31(8): 5262.
- [24] SCHRÖDINGER E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules[J]. *Physical Review*, 1926, 28(6): 1049.
- [25] UNKE O T, CHMIELA S, SAUCEDA H E, *et al.* Machine learning force fields[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(16): 10142-10186.
- [26] DIEGO M, DOMINIC W, MARKUS J, *et al.* Building robust machine learning force fields by composite Gaussian approximation potentials[J]. *Solid-State Electronics*, 2023, 200(2): 108529.
- [27] BYGGMSTAR J, NIKOULIS G, FELLMAN A, *et al.* Multiscale machine-learning interatomic potentials for ferromagnetic and liquid iron[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2022, 34(30): 305402.
- [28] MANGOLD C, CHEN S, BARBALINARDO G, *et al.* Transferability of neural network potentials for varying stoichiometry: Phonons and thermal conductivity of Mn_xGe_y compounds[J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 127(24): 244901.
- [29] ZUO Y, CHEN C, LI X, *et al.* Performance and cost assessment of machine learning interatomic potentials[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2020, 124(4): 731-745.
- [30] ALBERT P B, JAMES K, NOAM B, *et al.* Machine learning a general-purpose interatomic potential for silicon[J]. *Physical Review X*, 2018, 8(4): 041048.

- [31] NIU H W, ZHAO J Q, LI H Y, et al. A machine-learning interatomic potential to understand primary radiation damage of silicon[J]. *Computational Materials Science*, 2023, 218(3): 111970.
- [32] MICHAEL J W, JAMES M R. Benchmarking structural evolution methods for training of machine learned interatomic potentials[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2022, 34(38): 385901.
- [33] KRISHNA C P, WAHYU S. Accurate Fe-He machine learning potential for studying He effects in BCC-Fe[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2023, 574(2): 154183.
- [34] WU J, ZHOU E, QIN Z, et al. Accessing negative Poisson's ratio of graphene by machine learning interatomic potentials[J]. *Nanotechnology* 2022, 33(27): 275710.
- [35] CAR R, PARRINELLO M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory[J]. *Physical Review Letters*, 1985, 55(22): 2471-2474.
- [36] STOKES S J, ISLAM M S. Defect chemistry and proton-dopant association in BaZrO₃ and BaPrO₃[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(30): 6258-6264.
- [37] EASTWOOD J W, HOCKNEY R W, LAWRENCE D. P3m3dp—the three-dimensional periodic particle-particle/particle-mesh program[J]. *Computer Physics Communications*, 1980, 19(2): 215-261.
- [38] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational Materials Science*, 1996, 6(1): 15-50.
- [39] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(3): 1758.
- [40] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio to total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169.
- [41] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865.
- [42] ZHANG L, HAN J, WANG H, et al. Deep potential molecular dynamics: a scalable model with the accuracy of quantum mechanics[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 120(14): 143001.
- [43] BEHLER J. Constructing high-dimensional neural network potentials: a tutorial review[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2015, 115(16): 1032-1050.
- [44] 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.
- [45] HOOVER W G. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions[J]. *Physical Review A*, 1985, 31(3): 1695.
- [46] NOSÉ S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81(1): 511-519.
- [47] PARRINELLO M, RAHMAN A. Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method [J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(12): 7182-7190.
- [48] VASSEN R, CAO X, TIETZ F, et al. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(8): 2023-2028.

收稿日期: 2023-02-08; 修订日期: 2023-08-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(12172112)

通讯作者: 赵亮(1976—), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事模拟仿真及数字化方向研究, 联系地址: 北京市海淀区温泉镇环山村北京航空材料研究院(100095), E-mail: 13811346725@139.com

(责任编辑: 曹茂生)