

基于机器学习势函数的熔盐体系分子动力学研究进展

韩逸之^{a,b} 蓝建慧^{*,b} 刘学^{*,a} 石伟群^{*,b}^(a) 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室 西安 710049)^(b) 中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

摘要 熔盐是一类具有重要应用价值的熔融态材料, 然而其微观结构与宏观性质之间的关系尚未完全探明, 因此开展针对熔盐体系的分子动力学研究具有重要意义. 针对高温熔盐体系的分子动力学研究以往主要依赖于传统分子动力学中力场的开发和第一性原理分子动力学的发展. 近年来得益于机器学习和神经网络的加速发展, 针对熔盐体系的机器学习势函数的开发工作取得了显著进展, 其在探索熔盐配位化学和预测物理性质方面表现优异. 本文首先梳理了熔盐领域内常用的分子动力学方法, 重点介绍了机器学习势函数的发展现状; 然后总结了机器学习势函数在熔盐研究方面的应用进展; 最后展望了机器学习势函数在该领域的应用前景, 并对可能存在的问题给出了建议.

关键词 熔盐; 机器学习; 机器学习势函数; 分子动力学; 配位化学

Advances in Molecular Dynamics Studies of Molten Salts
Based on Machine LearningHan, Yizhi^{a,b} Lan, Jianhui^{*,b} Liu, Xue^{*,a} Shi, Weiqun^{*,b}^(a) State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)^(b) Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Molten salt is a kind of molten material with important application value. However, the relationship between microstructure and macroscopic properties of molten salt has not been fully investigated, so it is of great significance to carry out extensive molecular dynamics studies. For high-temperature molten salts, molecular dynamics studies mainly relied on the development of force fields in classical molecular dynamics and first principles molecular dynamics previously. Due to the accelerated development of machine learning and neural networks, the potential for molten salts based on machine learning has been developed recently, and great progress has been made in exploring the coordination chemistry and accurately predicting physical properties. Herein, the latest research progress of molecular dynamics related to molten salt was firstly reviewed, especially the development status of machine learning potential. Secondly, the application progress of machine learning potentials in the research of molten salt was summarized. Finally, the research prospect of machine learning potentials for molten salt was discussed, and some suggestions were given.

Keywords molten salt; machine learning; machine learning potential; molecular dynamics; coordination chemistry

1 引言

熔盐是一类具有高电导率、高热导率以及良好储热性质的优秀材料, 已在核能、合金制备以及储能等领域得到了广泛地应用^[1-6]. 来自不同领域的大量实验均表明, 熔盐的物理化学性质与其内部离子的配位结构密切相关^[5,7-9]. 为了深入理解熔盐的微观结构与宏观性质的内在联系, 分子动力学近年来被广泛地应用于熔盐领域的理论研究和计算机模拟. 该研究手段不仅避免了高温熔盐实验中辐射和腐蚀等危险, 同时克服了光谱实验中实验仪器和盐中杂质对实验结果的干扰^[10], 在熔盐体系的理论研究方面具有独特的优势.

分子动力学模拟是利用计算机依照特定的运动方程计算来获得体系中粒子的运动轨迹, 从而分析体系中

各组分运动规律的模拟方法^[11]. 该方法通过将具体的研究体系转化为数学模型, 通过求解代数运动方程来模拟体系中的粒子运动过程. 其中的关键在于如何准确描述模型中粒子与粒子之间的相互作用, 从而准确计算出粒子的运动轨迹. 基于对粒子间相互作用的描述方式的本质差异, 分子动力学主要分为从头算分子动力学(Ab initio molecular dynamics, AIMD)^[12-13]和传统分子动力学(Classical molecular dynamics, CMD)^[14]. 另外, AIMD通常也被称为第一性原理分子动力学(First principles molecular dynamics, FPMD). AIMD基于密度泛函理论(Density functional theory, DFT)^[15], 通过求解多粒子薛定谔方程得到体系内粒子的能量和受力, 进一步得到体系内粒子的运动轨迹. 这种方法往往在结构、热力学和

* E-mail: lanjh@ihep.ac.cn; liuxue@xjtu.edu.cn; shiwq@ihep.ac.cn

Received July 11, 2023; published August 25, 2023.

Project supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars (No. 21925603).

项目受国家杰出青年科学基金(No. 21925603)资助.

动力学上均与实验结果吻合的较好,然而在数学形式上较为复杂,计算量随着体系规模的增加呈指数增长,因此在实际应用中往往受到模拟尺度的制约,只能对含有几百个原子的模拟体系进行计算.相比之下,CMD忽略了体系中电子的自由度,仅将体系的能量表示为原子坐标的函数,这一方法显著地提高了计算效率,可用于模拟含有上百万原子的体系.在CMD模拟中,粒子间的相互作用由势函数描述,而势函数又由几项不同的经验函数组成,每项代表一种粒子相互作用,具有明确的物理定义.对于熔盐体系,常用的势函数包括Huggins和Mayer开发的Born-Mayer-Huggins(BMH)势函数^[16],以及Madden和Salanne等^[17]提出的考虑离子间极化效应的极化离子模型(Polarized ion model, PIM).这些势函数目前在模拟层面给出了与实验极为接近的密度与粘度值^[18-19],然而在预测熔盐局部结构时却给出了与AIMD不尽相同的结果^[20-21].因此,用于熔盐体系的高精度势函数的开发仍然是一个重要问题.

近年来,随着图形运算处理器(Graphic processing Unit, GPU)的迅猛发展,单精度浮点运算与大规模矩阵运算的能力得到极大提升,机器学习与人工智能(Artificial intelligence, AI)技术也得以普及.这不仅极大地提高了传统计算机模拟的效率,也为熔盐体系势函数的开发提供了新的思路.研究人员迅速发现,机器学习势函数在某些情况下已经拥有了取代传统力场的潜力,可实现计算效率与准确性的兼顾.主要思路如下:首先对研究体系进行AIMD模拟,得到体系中粒子的高精度能量和受力与其相对位置的关系,然后利用机器学习算法作为跨尺度模型之间的桥梁,通过拟合高精度数据生成机器学习势函数(Machine learning potential, MLP),最后利用机器学习势函数开展基于神经网络的分子动力学(Neural network based molecular dynamics, NNMD)模拟.上述解决方案能够兼顾CMD的计算效率和AIMD的计算精度,为深入研究熔盐中复杂的配位结构提供了新的方向.下面简要介绍熔盐体系中常用的几种分子动力学模拟方法.

2 分子动力学简介

2.1 传统分子动力学

对于熔盐体系,传统分子动力学研究中常用的势函数模型为BMH (Born-Mayer-Huggins)和PIM (Polarized ion model),其中BMH属于非极化力场^[16],其具体的表达式为:

$$V_{\text{BMH}} = \sum_{i < j} z_i z_j \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i < j} A_{ij} \exp(-\alpha_{ij} r_{ij}) + \sum_{i < j} \left(-\frac{C_6^{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{C_8^{ij}}{r_{ij}^8} \right) \quad (1)$$

该表达式中主要包含三项,分别代表了离子间的库仑相互作用, Born-Mayer 排斥作用和范德华吸引相互作用. r_{ij} 指离子 i 和 j 之间的距离,而 A_{ij} , α_{ij} , C_6^{ij} 和 C_8^{ij} 均为待拟合参数,该势函数被成功地应用于 NaCl 和 CsCl 等

熔盐体系的研究^[22-23].

尽管 BMH 势函数已经足以满足大部分熔盐体系的分子动力学模拟的需求,然而由于没有考虑离子之间的极化相互作用,在研究一些极化作用较强的金属卤化物时会产生与实验结果较大的偏差.为了更精准地研究熔盐体系, Madden 等^[17]在 BMH 势函数的基础上引入了极化作用项,构建了极化离子模型 PIM,极大地提高了势函数的泛用性. PIM 的具体表达式如下:

$$V_{\text{PIM}} = V_{\text{coulomb}} + V_{\text{dispersion}} + \sum_{i < j} \left(-f_6(r_{ij}) \frac{C_6^{ij}}{r_{ij}^6} - f_8(r_{ij}) \frac{C_8^{ij}}{r_{ij}^8} \right) + V_{\text{pol}} \quad (2)$$

PIM 势函数的库伦相互作用和 Born-Mayer 排斥作用与 BMH 的函数形式相同,但在范德华吸引作用项中加入了阻尼函数 $f_n(r_{ij})$. 另外, PIM 势函数的最后一项为极化相互作用项,具体形式为:

$$V_{\text{pol}} = \sum_{i < j} \left[-q_i \hat{T}_{ij}^{\alpha} \mu_{j\alpha} g(r_{ij}) + q_j \hat{T}_{ij}^{\alpha} \mu_{i\alpha} g(r_{ij}) - \mu_{i\alpha} \mu_{j\beta} \hat{T}_{ij}^{\alpha\beta} \right] + \sum_i \frac{1}{2\alpha_i} |\mu_i|^2 \quad (3)$$

其中 q_i 为离子 i 的电荷, $\mu_{i\alpha}$ 为离子 i 的偶极矩分量, α_i 为离子 i 的极化率, $g(r_{ij})$ 为阻尼函数. PIM 势函数在 $\text{LaCl}_3\text{-NaCl}$, BF_4 和 LiF-ThF_4 ^[17,19,24] 等熔盐体系中均有良好表现,至今仍被广泛应用于熔盐体系的分子动力学模拟.

2.2 第一性原理分子动力学

这一方法不需要依赖任何经验公式,完全通过求解玻恩-奥本海默近似处理后的多粒子薛定谔方程,并依据赫曼-费曼定理得到粒子间的作用力,从而确定粒子的运动状态.该方法的一大特点是更加精确,计算结果能够更真实地反映模拟体系的势能面(Potential energy surface, PES),因此在熔盐领域也得到了广泛地应用.事实上,近十年来,科研人员利用 AIMD 开展了大量的熔盐模拟,研究体系包括 $\text{UCl}_n\text{-NaCl}$, FLiBe , $\text{EuCl}_n\text{-LiCl-KCl}$, KF-NaF-AlF_3 等^[10,25-30],然而仅少量工作涉及熔盐体系的动力学性质,例如离子扩散率和粘度^[10,31].由于计算成本的限制,基于短时间、小体系的 AIMD 模拟所获得的扩散率和粘度数据可靠性较差.因此,在涉及到熔盐体系的物化性质研究时,往往还需要利用 PIM 势函数进行大尺度的 CMD 模拟.

2.3 基于机器学习的分子动力学

基于机器学习的分子动力学近年来备受关注,该方法利用神经网络拟合第一性原理计算得到的 PES 并生成机器学习势函数,可用于描述更大、更复杂的研究体系.

机器学习近年来在图像识别、自然语言处理等领域大放异彩,未来将具有更加广阔的应用发展前景.机器学习的核心是算法,而神经网络是机器学习算法中最流行的一类,这一概念来源于生物体内的神经元. McCulloch 和 Pitts^[32]于 1943 年提出人工神经元(Artificial

Neural Network, ANN)的概念,并在之后启发了诸如卷积神经网络和图像神经网络的产生,对算法的发展产生了深远的影响.深度学习就是在其基础上利用深度神经网络(Deep neural network, DNN)拟合体系势能面,从而生成机器学习势函数.在构建势函数并拟合 PES 的过程中,最大的问题之一是如何妥善地描述原子及其周边环境,使其位置发生平移、旋转或原子替换时不影响势函数的结果.2007年,Behler等^[33]提出了基于对称函数的原子神经网络模型,并将其命名为反向传播神经网络(Back propagation neural network, BPNN).在BPNN中,Behler等使用对称函数解决了上述问题,还将模型中的总能量分解为各个原子能量的和,这一思想影响了后续的工作.2010年,Bartók等^[34]发布了他们开发的高斯近似势(Gaussian approximation potential, GAP),该方法在BPNN的基础上开发了可优化的超参数,与传统机器学习的随机过程不同的是,经过良好训练的高斯近似势对PES的拟合是完全确定的.2017年,Schütt等^[35]开发了深张量神经网络(Deep tensor neural network, DTNN),将原子间的作用力成对分类并引入了一系列的相互作用.2018年,Zhang等^[36]基于前人的研究提出了深度势能模型(Deep potential, DP),他们使用笛卡尔坐标表示每个原子的周边原子,并搭建了DNN中的隐藏层,简化了构建对称函数的过程.图1给出了深度势能模型的开发流程示意图.另外,针对目前的机器学习势函数没有很好地利用分子体系拓扑结构的问题,Yu等^[37]提出了将机器学习方法与物理驱动模型相结合来生成势函数的方法,并在JAX框架的基础上编写了可微分分子力场(Differentiable molecular force field, DMFF).DMFF不仅通过能量和力来优化力场参数,还能够通过自由能和

系综平均性质在内的热力学量来优化力场,从而实现自下而上和自上而下的工作流程.

基于前面介绍的机器学习势函数的特点,不同的研究团队陆续开发了相应的软件来支持这些势函数的普及.Lot等^[38]开发了PANNa软件以促进BPNN的应用,Bartók等^[39]开发了QUIP软件并介绍了GAP的基本特点,Zhang等^[40]基于DP开发了DeepMD-Kit、DP-GEN等软件.除了BPNN, GAP, DTNN和DP,目前还出现了很多其它类型的机器学习势函数,势函数的多样性往往会给初期使用者带来选择上的困扰.作为用户,对于势函数的需求主要有以下几点:(1)能够精确拟合小体系中的原子受力并可移植到大体系的模拟中;(2)势函数能够以接近CMD的速度应用于大体系的模拟;(3)整个过程方便直观,获取的势函数便于分析处理.这里简要介绍一些当下主流势函数的特点.BPNN在处理多组分系统时需要引入新的对称函数,而这将花费大量的精力.GAP是基于高斯回归的一类机器学习势函数,它基于局部原子密度构造描述符,保证了局部原子的环境对称性,同时也导致计算速度较慢,机器学习势函数的优势不明显.DTNN虽然已经被证明能很好地预测有机小分子的PES,然而在将其转移至大型体系时可能会遇到困难.相对来说,DP的描述符能在研究体系含大量元素的情况下保持源自周边环境的对称性并维持计算速度和准确性,具有较为明显的优势.然而,Della Corte等^[41]提出DP使用的方法使其难以支持不同的原子类型,在文章中他们详细介绍了上述势函数所使用的方法,这里不再赘述,下面重点介绍与熔盐相关的基于机器学习的近期研究进展.

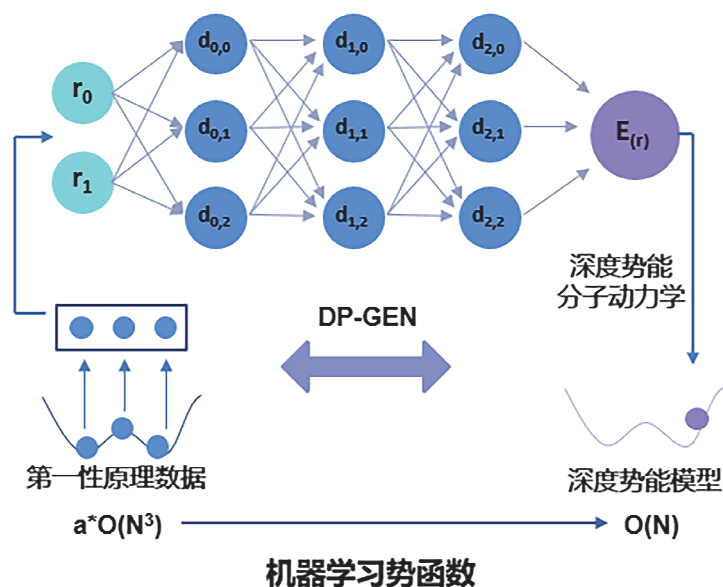


图1 机器学习势函数开发流程

Figure 1 Development procedure of machine learning potentials

3 基于机器学习的熔盐势函数

自从机器学习势函数得到发展以来, 已经被广泛地应用于金属、高分子、陶瓷及半导体等材料的分子动力学研究中^[42-45]. 2020 年, Tovey 等^[46]使用 14 ps 的 AIMD 轨迹生成了熔融 NaCl 的 GAP, 并将其应用于含有 10000 个离子的 NaCl 体系的分子动力学模拟, 这标志着机器学习势函数被正式应用于熔盐领域. 近几年来, 针对不同体系的熔盐势函数被陆续开发出来, 已发表文章的数量也呈指数增长. 可以预见, 未来的发展方向将指向更复杂的熔盐体系的势函数开发和更广阔的 PES 的探索. 将从氯化物熔盐、氟化物熔盐和铜系熔盐这三类熔盐出发, 介绍近期研究中所取得的主要成果.

3.1 氯化物熔盐

氯化物熔盐作为用途最广泛的熔盐体系之一, 已有大量相关的 MD 模拟研究得到报道, 然而目前的模拟过程仍存在许多问题. 首先, 对于 Mg^{2+} 等小半径的碱金属阳离子, 极化效应的影响不能忽视, 使得利用 BMH 非极化力场的 CMD 研究难以开展; 其次, 基于极化力场 PIM 开展 CMD 研究经常遇到力场参数缺失的难题, 这是由于力场参数在不同体系之间的迁移性差所致; 此外, 开展 AIMD 模拟还受到计算成本的限制, 在尺度上很难达到 CMD 的级别.

针对以上问题, Lu 等^[47-52]使用机器学习软件 DeepMD-Kit 对氯化物熔盐体系开展了一系列的基础性研究, 重点研究了 $MgCl_2$, $LiCl$ - KCl , $MgCl_2$ - KCl , $CaCl_2$ -

KCl , $CaCl_2$ - $NaCl$ 和 $AlCl_3$ - $LiCl$ 熔盐的局部配位结构以及热物理性质. 他们的研究步骤由五步组成: 已知熔盐体系的建模、NVT 系综(Canonical ensemble)的 AIMD 模拟、构建数据集、使用 DeepMD-Kit 训练 DP、势函数误差评估以及基于 DPMD (Deep potential molecular dynamics)的热物理性质预测. 初始建模的体系一般是不超过 200 个离子的正交晶胞, 最终通过 DP 势函数模拟含 1000 多个离子的熔盐体系. 这种 AIMD 和 DPMD 模拟尺寸的变化如图 2 所示.

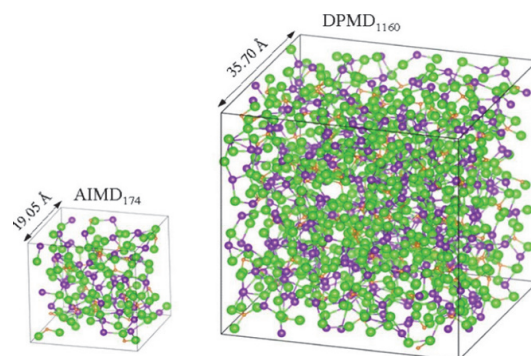


图2 利用 AIMD 和 DPMD 模拟的 $MgCl_2$ - KCl 超胞^[51]
Figure 2 Supercells $MgCl_2$ - KCl simulated by AIMD and DPMD^[51]. Copyright 2021, American Chemical Society

通过模拟的径向分布函数(Radial distribution function, RDF)得到了 $MgCl_2$ - KCl , $CaCl_2$ - KCl , $AlCl_3$ - $LiCl$ 和 $CaCl_2$ - $NaCl$ 熔盐中各类离子的第一配位层距离, 如表 1 所示. 对于 $AlCl_n$ - BCl 类熔盐, 计算得到的 A^{n+} 与 Cl^- 之

表1 $AlCl_n$ - BCl 类熔盐中第一配位层距离(Å)^[48,50-52]

Table 1 The length (Å) of first coordination shell in $AlCl_n$ - BCl molten salts^[48,50-52]

体系($AlCl_n$ - BCl)	物质的量比率	T/K	R_{A-Cl}	R_{B-Cl}	R_{A-A}	R_{B-B}	R_{Cl-Cl}
$MgCl_2$ - KCl ^[51]	8 : 17	773	2.379	3.111	3.843	4.697	3.721
		873	2.411	3.152	3.894	4.759	3.770
		973	2.307	3.110	3.982	4.800	3.803
		1073	2.335	3.092	3.976	4.860	3.850
$CaCl_2$ - KCl ^[50]	1 : 4	1100	2.71	3.12	—	—	3.92
		1110	2.62	3.09	—	—	3.79
		1058	2.75	3.09	—	—	3.76
		1100	2.67	3.12	—	—	3.69
		1100	2.66	3.12	—	—	3.57
$AlCl_3$ - $LiCl$ ^[52]	1 : 1	473	2.171	2.406	—	—	3.579
		573	2.197	2.435	—	—	3.503
		673	2.108	2.349	—	—	3.554
		773	2.141	2.385	—	—	3.486
		873	2.175	2.299	—	—	3.542
$CaCl_2$ - $NaCl$ ^[48]	4 : 1	1100	2.71	2.71	—	—	3.86
		—	2.71	2.71	—	—	3.86
		—	2.69	2.69	—	—	3.72
		—	2.65	2.65	—	—	3.71

间的距离几乎不随温度的改变而发生变化,这是由于 A^{n+} 离子具有更小的离子半径和更多的电荷,与带单电荷的 B^+ 离子相比能更有效地竞争周边的 Cl^- ,使得局部的配位结构更紧凑.在 $MgCl_2$ - KCl 体系中,Lu等^[50-51]还观察到随着温度上升,四配位的 Mg^{2+} 离子数量上升,而五配位和六配位的 Mg^{2+} 数量明显下降,导致 Mg^{2+} 的整体配位数下降.在 KCl - $CaCl_2$ 的体系中, Ca^{2+} 也表现出相似的性质.随着 $CaCl_2$ 浓度的上升,更多的 Ca^{2+} 通过线连接的方式与两个相邻的 Cl^- 发生配位,而角连接和面连接的 Ca^{2+} 数量会下降,当 Ca^{2+} 离子的摩尔浓度超过60%后整个体系会形成完全的网络结构. $CaCl_2$ 的增加还会导致 Ca^{2+} 的动态配位壳层更加活跃,两种情况会在熔盐内部形成不断的竞争.

机器学习势函数在热物理性质的模拟方面也有较好表现,预测的密度与实验值相比误差极小,并且粘度与自扩散系数的预测值也与实验值吻合^[53-57].计算结果显示,密度和粘度随着温度上升呈下降趋势,而自扩散系数呈上升趋势.在 $MgCl_2$ - KCl 体系中,RDF和自扩散系数数据表明 Mg^{2+} 的扩散会以 $[MgCl_n]^{2-n}$ 的形式进行,因此产生了更大的空间位阻,从微观层面解释了 Mg^{2+} 的扩散系数较 K^+ 更低的原因.在 KCl - $CaCl_2$ 体系中,随着 Ca^{2+} 浓度的上升,粘度和离子扩散率均有明显下降,佐证了熔盐中网络结构的生成.可以看到,基于机器学习开展的多尺度模拟有助于理解熔盐体系中微观结构与宏观性质之间的联系.

Tang等^[58]采用这种方法对比研究了 $MgCl_2$ - $NaCl$ 和 $MgCl_2$ - KCl 这两种体系,结果显示 K^+ 离子的平均配位数为7,高于 Na^+ 离子的6.更高的配位数意味着与 Cl^- 配位的能力更高,能够促进体系内桥联网络结构的生成.另外,由RDF可以看出, $Mg-Cl$ 键在 $MgCl_2$ - KCl 中的成键强度比在 $MgCl_2$ - $NaCl$ 中更高.从其物理性质上来看, $Mg-Cl$ 离子对在 $MgCl_2$ - KCl 中的键长更短并且稳定性更强,因此具有更高的热容,可以用作良好的储热材料.相比之下, $MgCl_2$ - $NaCl$ 体系则由于 $Mg-Cl$ 配位作用较弱而呈现出更高的导热性与更低的粘度,更适合作为传热材料加以使用.总的来说,机器学习势函数的优势促进了其在熔盐体系配位结构与物理性质研究中的应用.

Zhang等^[59]使用类似方法研究了高温 $LiCl$ - KCl 体系,探讨了低浓度的 $NiCl_3$ 和 $CrCl_3$ 的配位结构及其对热物理性质的影响.值得一提的是,由于缺乏密度的实验数据,他们采用了NPT系综的AIMD模拟来确定超胞体积,并最终使用NPT与NVT系综的AIMD模拟轨迹训练DP模型.结果表明, Ni^{3+} 与 Cr^{3+} 离子在 $LiCl$ - KCl 熔盐中均能形成稳定的配合物,其配位数在673 K时分别为4.4与5.9,并随着温度的上升而下降.另外,低浓度的 Cr^{3+} 和 Ni^{3+} 的加入并不会对体系的离子扩散系数和体系的比热容、粘度等热力学性质产生很大影响.令人遗憾的是,该工作并未深入研究体系中 Ni^{3+} 与 Cr^{3+} 的离子浓

度对整体结构及其热力学性质的影响,这可能是受到了实验数据质量的制约.

3.2 氟化物熔盐

氟化物熔盐也是常用的熔盐体系,Rodriguez等^[60]采用机器学习势函数研究了 LiF 和 $FLiBe$ 两种熔盐体系.通过缩放实验测得的密度值和第一性原理计算,总共生成了包含23163组 LiF 数据和15707组 $FLiBe$ 数据的初始数据集.通过对比机器学习势函数与AIMD的计算结果来评估模型的质量,其中 LiF 体系的能量和力的均方根误差(Root mean square deviation, RMSD)分别为 2.54×10^{-5} eV/atoms和 13.8 meV/Å, $FLiBe$ 体系的RMSD为 4.86×10^{-5} eV/atoms和 23.2 meV/Å,这两个势函数模型均能准确地再现第一性原理计算的结果.如图3所示,Rodriguez等还测试了初始数据集对势函数质量的影响,结果表明,在初始数据集中加入通过缩放晶格常数生成的超胞数据有利于提高势函数的质量,但会带来更大的密度误差.因此,在势函数构建的过程中,应当结合自身需求妥善构建初始数据集,使得最终生成的势函数符合自身需求.通过基于机器学习势函数的MD模拟发现,在两种体系中 $Li-F$ 配位键均表现出极低的温度依赖性,随着温度变化其键长基本保持不变,表明生成了相对稳定的结构.熔盐体积随着温度而变化,这主要归因于 F^- - F^- 和 Be^{2+} - Be^{2+} 离子对之间的距离拉伸,从而解释了氟化物的熔盐密度随温度变化较小的原因.

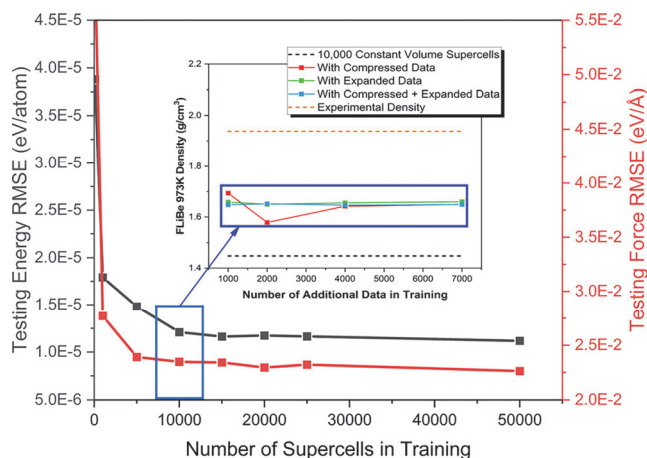


图3 初始数据集对势函数的误差和密度预测值的影响^[60]

Figure 3 The effect of initial datasets on predicted density and RMSE.^[60] Copyright 2021, American Chemical Society

Rodriguez等^[60]还研究了 LiF 和 $FLiBe$ 的扩散系数、热导率、电导率和粘度等物理化学性质.结果显示, F^- 离子在 LiF 中的扩散性比在 $FLiBe$ 中更强, Li^+ 离子由于在 $FLiBe$ 中不参与配位而保持高迁移率.在该工作中,预测的扩散系数比基于PIM模型的CMD模拟更接近实验值^[61-62].热导率和粘度均采用格林库伯(Green kubo, GK)方法进行计算,结果基本符合热导率随温度上升而上升的规律,该现象主要归因于体系内 Li^+ 的高扩散率. LiF 体系的粘度随着温度的改变而变化较小,当温度从

1123 升至 1323 K 时, LiF 体系的粘度由 1.8 降至 1.25 cP, 而 FLiBe 体系从 12 降至 2 cP, 二者均与实验值吻合^[63]. LiF 和 FLiBe 的电导率预测结果与实验存在一定分歧, 可能是由于电导率受密度影响很大, 而计算误差的存在使得密度不可能完全与实验数据一致.

Chahal 等^[64]基于生成的势函数研究了 LiF-NaF-ZrF₄ 体系, 考察了 ZrF₄ 的摩尔分数(A: 11%, B: 14%, C: 29%, D: 37%和 E: 40%)和温度(750, 650, 727, 700 和 500 °C)对配位结构的影响. 他们训练的势函数能在较宽的相空间中准确复现局部和中程配位结构, 展现了机器学习势函数的巨大潜力. 该课题组比较了基于 PIM 模型的 CMD、AIMD 和 NNMD 方法, 仅基于平面波的 AIMD 和 NNMD 成功地还原了拉曼光谱中 Zr-F 的平均配位数随着 ZrF₄ 含量的上升而下降的趋势. 此外, 配位数与自由能之间的关系如图 4 所示. 当体系内的 ZrF₄ 含量由成分 B 逐渐增加到成分 E 时, AIMD 结果显示, 体系中六配位配合物的自由能下降, 诱导七配位配合物向其转变. NNMD 的结果则表明, 当体系内 ZrF₄ 的含量超过 29%时, 上述两种配合物之间的自由能垒较小, 体系将处在两种配合物不断相互转化的过程中. 对于 F⁻ 的配位数, 单一配位始终是其最稳态, 二配位则是由于存在两个 Zr⁺ 共享一个 F⁻ 的情况.

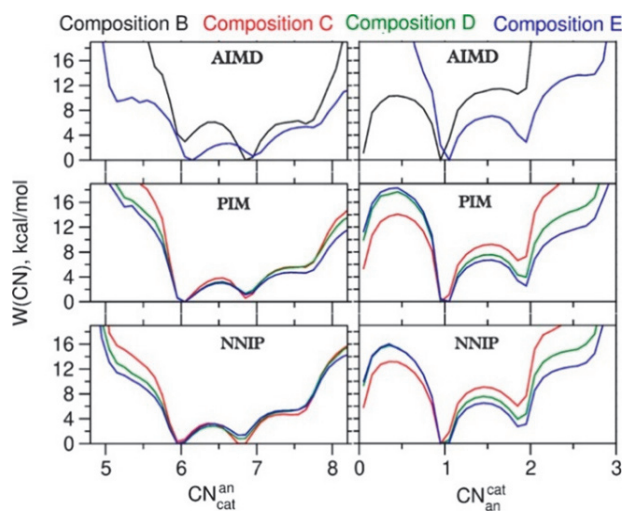


图 4 LiF-NaF-ZrF₄ 自由能分布图突出了不同分子动力学模拟中配位数的分布: (左) Zr-F; (右) F-Zr^[64]

Figure 4 Free energy profile highlighting the distributions of fluoride coordination number of Zr⁴⁺ (left) and zirconium coordination number of F⁻ (right) from different MD simulations^[64]. Copyright 2022, American Chemical Society

通过对 MD 轨迹的 RDF 分析, Chahal 等认为随着体系内 ZrF₄ 含量的上升, 氟锆酸盐链在体系中的占比不断升高, 主要由边共享(Edge-sharing)配合物主导, 因为边共享模式能够更多的抵消相邻 Zr⁴⁺ 的库伦排斥作用. 该课题组^[65]还利用 TRAVIS 软件模拟了熔盐的拉曼(Raman)光谱, 所得结果与实验非常接近, 均观察到其总体形状和全拉伸带向更高频率的移动现象. 研究发

现, 模拟盒子的大小对于熔盐局部结构的预测也有一定的影响. 例如, 初始超胞的边长从 10.73 Å 扩展到 12.43 Å 时, 统计获得的 Zr⁴⁺ 配位数与局部氟锆酸盐链的数量均有所增加, 表明 AIMD 模拟中采用的盒子尺寸可能在一定程度上影响计算结果.

3.3 镧系钢系熔盐体系

镧系和钢系熔盐作为核能领域的重要材料, 一直备受研究人员的关注. 然而, 由于钢系元素的放射毒性和 5f 电子局域与离域的双重特性, 相关实验的开展往往困难重重^[66]. 因此, 分子动力学模拟成为研究钢系熔盐中化学种态的重要手段. 目前国际上已经开展了一些基于 La, Ce, Nd, U, Th 和 Am 等镧系和钢系元素的 AIMD 和 CMD 模拟工作, 通过 AIMD 积累的高精度数据将有利于机器学习技术在镧系和钢系熔盐研究中的推广.

Glezakou 等^[67]利用 GAP 机器学习势函数研究了 ThCl₄-NaCl 和 UCl₃-NaCl 体系中 Th 与 U 的配位结构和相关热力学性质. 结果显示, U 的配位数恒定为 7.2, 与 Li 等^[68]通过 AIMD 模拟的结果(≈6.8)有所区别. 上述差异可以归因于选用的 U 元素的赝势不同, 因为不同赝势对价电子的差异化处理会对模拟结果造成影响. 与含 6 个价电子的 U 赝势相比, Glezakou 等使用含 24 个价电子的 U 赝势所预测的 AIMD 结果更接近通过 X 射线衍射实验得到的配位数(7.1).

基于 AIMD 的精确结果, 该课题组利用机器学习软件 QUIP 生成了 GAP 势函数, 并将其应用于大体系的模拟. 图 5 列出了统计获得的不同温度下 ThCl₄-NaCl 和 UCl₃-NaCl 体系中 Th 和 U 的配位数. 结果显示, [ThCl₇]³⁻ 始终是占据主导地位的物种群, [ThCl₆]²⁻ 等低配位物种的含量随着温度升高而逐渐上升, 使得 Th 的总配位数从 7.3 降至 6.5. 在 UCl₃-NaCl 中, U 的种态变化与 Th 类似. 除九配位的配合物外, 配合物在熔盐中的寿命会随着配位数的上升而增长, 最长可达到 25 ps, 平均为 10 ps, 这使得光谱等表征手段能够区分这些物质.

该工作还分析了传统的对数熵 S_{ex} (Pair correlation entropy)^[68-69]在 ThCl₄-NaCl 和 UCl₃-NaCl 中的适用条件. 结果发现, 依据 Rosenfeld 提出的熵-扩散关系^[70]:

$$D^* \equiv D \frac{\rho^{\frac{1}{3}}}{(k_B T/m)^{\frac{1}{2}}} \approx 0.6 e^{-0.8 S_{ex}} \quad (4)$$

体系内的 Na⁺ 和 Cl⁻ 的 $\ln(D^*)$ 与 S_{ex} 的关系仍成正比, 即随体系的温度升高, 体系变得更加混乱, 扩散系数也随之增大. 对于 Th⁴⁺ 和 U³⁺ 来说, Th⁴⁺ 的扩散系数随温度升高的增速过快, 而 U³⁺ 的扩散系数与温度不成正比. 这种结果在熔盐体系中产生的原因尚未探明, 有待结合其微观结构与传质机理进行深入研究.

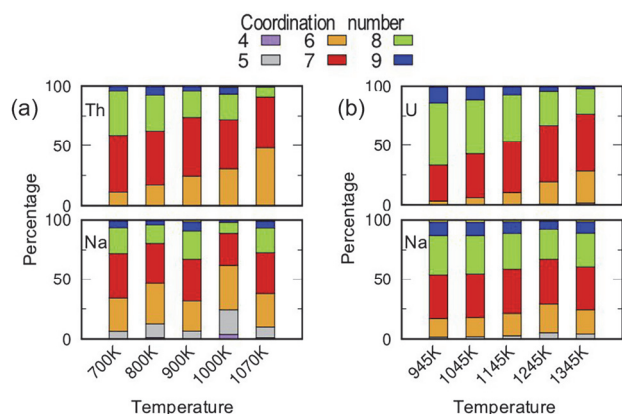


图5 (a) ThCl₄-NaCl 和(b) UCl₃-NaCl 体系 Th, U, Na 的配位数占比^[67]
Figure 5 Percentage of the coordination number of different cations in (a) ThCl₄-NaCl and (b) UCl₃-NaCl^[67]. Copyright 2021, American Chemical Society

Lu 等^[71]于 2022 年利用 DP 模型研究了纯 LaCl₃ 内部的配位结构以及 La³⁺ 的扩散系数, 结果表明, La³⁺ 在熔盐中呈现出复杂的种态分布, 从五配位至十配位的配合物均可存在. 随着温度上升, La³⁺ 离子的配位数由 7.82 降至 7.64, 略低于 Okamoto 等^[72-73]在 1150、1173 和 1178 K 时测得的配位数(8.00, 7.12 与 8.20), 但能较好地反应配位数随温度变化的规律. 在对结构因子 $S(q)$ 的模拟中, DP 的计算结果很好地还原了 $0.6 \text{ \AA}^{-1}$ 处的第一个峰和位于 $2.5 \text{ \AA}^{-1}$ 处的主峰, 与实验结果基本一致^[74], 表明了其对中程结构的精准还原. 与基于 PIM 的 CMD 模拟相比, DP 在配位数的预测方面表现出更高的准确性.

此外, DP 的模拟结果准确地还原了 Janz 等通过实验测得的密度值^[55], 计算误差在 2% 以内. 在 LaCl₃ 熔盐中, La³⁺ 离子的扩散系数极低, 表明其在熔盐中的运动速率极慢. 并且, La³⁺ 由于具有较高的原子序数, 离子质量更重, 在熔盐中极化效应的作用更加明显. 遗憾的是, 该工作并未对熔融 LaCl₃ 的粘度进行研究. 另外, 针对纯 LaCl₃ 的模拟研究对实验工作的指导意义较为有限, 未来有必要利用机器学习势函数研究混合熔盐体系中镧系元素的种态及热物理性质.

总的来讲, 由于熔盐体系宏观性质与微观结构的预测精度在很大程度上取决于理论模型的大小, 利用机器学习构建势函数为开展准确高效的大尺度熔盐模拟提供了重要手段. 机器学习势函数的计算精度与 DFT 相当, 同时还极大地降低了计算成本. 与 CMD 相比, 机器学习势函数的模拟精度则更高. 然而, 机器学习势函数目前还暂时存在一些问题, 如普适性不足、需要的高精度数据量大等, 还有待进一步地发展和完善.

4 基于主动学习的势函数

机器学习势函数的质量在很大程度上取决于数据集的准确程度. 然而, 获取大量的高精度 AIMD 数据需

要消耗大量的计算机时, 计算成本极高, 从而限制了机器学习势函数的发展. 另一方面, 为了快速地拟合出符合客观规律的模型, 往往需要大量的不同条件下的数据, 而对于一段 10 ps 的 AIMD 轨迹, 相邻两帧之间的差距并不大, 无法反映整体 PES 的变化规律, 这导致 AIMD 数据的利用率很低. 为了解决这类问题, 主动学习(Active learning)的概念被引入机器学习势函数的训练过程^[75]. 主动学习作为机器学习的一个分支, 能够迅速提高模型的质量, 保证了数据的利用率和训练效率.

图 6 是主动学习策略在机器学习势函数开发过程中的工作流示意图, 整个工作流程主要分为三步: 首先是准备一定的数据并训练出初始的势函数, 其次是利用生成的势函数进行 NNMD 模拟, 并挑选出部分结构生成第一性原理计算的输入文件, 最后是开展第一性原理计算并将结果加入数据集. 机器学习势函数的质量在不断的迭代过程中逐步得到优化, 最终达到收敛精度, 并得到计算精度逼近 AIMD 的势函数. 主动学习策略克服了 AIMD 采样效率低的问题, 也不再需要标注训练集与测试集, 相较于监督学习有着极大优势.

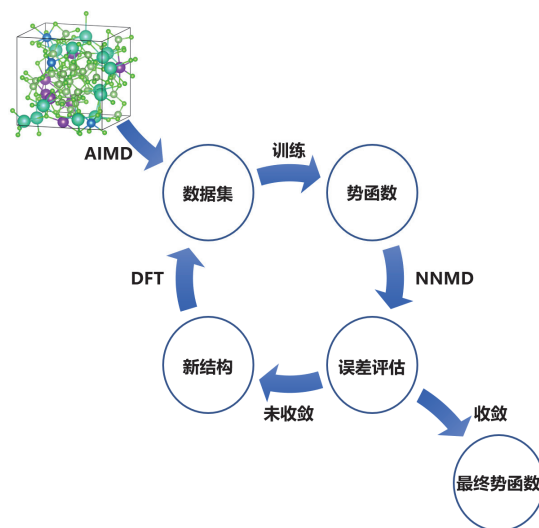


图6 主动学习势函数的工作流示意图
Figure 6 Workflow diagram of active learning potential

Sivaraman 等^[76]最早将主动学习的概念推广至熔盐领域, 生成了纯 LiCl 熔盐从 900 至 1200 K 的 GAP. 整个过程仅使用了 584 组 DFT 计算数据, 这与监督学习集动辄上百 ps 的 AIMD 轨迹数据相比, 极大地提高了数据利用效率. 该工作生成的势函数在 LiCl 熔盐的结构预测方面表现较好, 与 DFT 数据相比, 力的 RMSD 仅为 $(0.13 \pm 0.04) \text{ eV/\AA}$. 在 900 K 下, 预测的结构因子 $S(q)$ 也与 AIMD 以及高能 X 射线衍射(High energy X-ray diffraction, HEXRD)^[77]的结果吻合良好. 该势函数在后续模拟中很好地反映了 LiCl 体系中配位结构和物理性质随温度变化的趋势, 从 900 K 升至 1200 K, Li⁺ 的配位数

从 4.5 降为 4.3, 与 NaCl 中 Na^+ 的配位数相比下降明显. 这是由于 Li^+ 比 Na^+ 有着更小的离子半径和第一配位层, 这一点在扩散系数的变化趋势中也得到体现. Li^+ 在 1100 K 时的扩散系数为 $1.74 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, 远高于同温度下 Na^+ 的扩散系数 $8.01 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. 同样的, 基于 GAP 预测的密度和离子电导率也与 Janz 等^[55]报道的实验值基本一致.

Lu 等^[78]最近也利用主动学习策略生成了 ScCl_2 熔盐在 1200~1500 K 温度范围内的势函数, 共计使用 2427 组数据集. 研究表明, 在 1200~1500 K 的温度范围内, Sc^{2+} 在熔盐中以五、六、七、八配位的形式共存, 其中七配位为主要成分. 随着温度的上升, 八配位的占比下降, 六配位的占比上升, 而五配位的占比缓慢上升且始终保持最低. 随着温度上升, Sc^{2+} 的配位数由 7.32 降至 7.12, 比拓展 X 射线吸收精细结构(Extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)的结果(≈ 6.6)更高. 利用该势函数预测的密度也比 Janz 的实验数据^[55]相差约 1.1 g/cm^3 . 从训练结果来看, 势函数与 DFT 的模拟数据在力的差距上仅约为 $4 \times 10^{-2} \text{ eV/\AA}$, 这种与实验的较大差异很可能源于 DFT 方法本身, 而非 MLP. 另外, 在结构因子 $S(q)$ 、自扩散系数和粘度的计算中, 势函数模拟得出的数据与实验值吻合较好.

Shi 等^[79]研究了 FLiNaK-ThF₄ 体系, 他们生成的 DP 能够对 773-1273 K 温度范围内、含 0~50% (w) ThF₄ 的体系进行 NNMD 模拟. 结果表明, 各离子对之间的相互作用强弱的顺序为 $\text{Th-F} > \text{Li-F} > \text{Na-F} > \text{K-F}$, 并且随着 ThF₄ 的浓度增加或温度增高进一步减弱. Th 在体系中主要存在六、七、八、九这四种配位结构, 且对于所有组分的熔盐而言, Th 的八配位结构均占主要地位. 另外, 温度对于配位结构的影响较明显, 高温会使 Th 的八配位结构的占比迅速减少, 而七配位结构的占比迅速增加. 另外, 体系中的网络结构会随温度降低或 ThF₄ 的含量上升而上升, 从而进一步使得 Th 的扩散系数与热容 C_p 下降. 值得一提的是, 文章仅使用 7418 组 DFT 数据, 即能实现大范围的 DPMD 模拟, 表现出了主动学习相较于传统监督学习的巨大优势.

总的来说, 主动学习作为一种机器学习策略能够快速提升 MLP 的质量, 简化训练难度, 特别是在提升势函数对变化温度和压力的普适性上具有良好的应用前景. 当前, 在熔盐领域开展的基于主动学习策略的理论研究还停留在简单组分的体系, 相较于高熵合金、催化等使用 MLP 的研究领域仍有待进一步发展. 期待未来能够发展出更多基于多元熔盐体系的主动学习势函数.

5 总结与展望

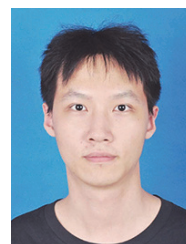
伴随着机器学习算法的普及, 熔盐体系的机器学习势函数及其相应的分子动力学模拟已经受到了广泛关注. 目前, 基于机器学习中的监督学习策略和主动学习

策略已经生成了一定数量的熔盐势函数, 并被应用于大尺度熔盐体系的分子动力学研究. 这些模拟往往能精准地重现来自实验的光谱数据(如 EXAFS、Raman 光谱等)和宏观的物理性质(密度、热导率、粘度、离子自扩散系数等), 并在局部结构上更为直观、便于分析. 这意味着通过机器学习这座多尺度模拟的桥梁, 人们能够以一种更直观、更便捷的方式探索熔盐体系的宏观性质与微观结构之间的关系.

分子动力学模拟技术的进步也带来了一些问题: 首先是通过 AIMD 计算生成的高精度训练数据集的缺乏. 由于 AIMD 计算的数据质量决定了机器学习势函数的质量, 因此必须保证数据的高精度以满足机器学习的需求, 而高质量数据的获取当前仍是一个巨大的挑战; 其次, 对于机器学习势函数生成的分子动力学轨迹的分析仍然停留在传统分子动力学水平, 如何对这种高精度、大体系的分子动力学轨迹进行更深入的分析, 从而挖掘出更多信息也是一个急需解决的问题.

本综述总结了近年来基于机器学习势函数的熔盐体系分子动力学研究的主要进展, 可以预见在不久的将来, NNMD 方法将在熔盐体系的研究中得到大量推广.

作者简介



韩逸之, 西安交通大学硕士研究生, 目前研究方向: 机器学习分子动力学.



蓝建慧, 副研究员, 2010 年 7 月博士毕业于北京化工大学化学工程学院, 在中国科学院高能物理研究所工作至今. 长期致力于先进功能材料与有机萃取配体的分子设计, 主要从事核燃料循环化学以及能源环境领域中气体存储分离相关的基础研究. 在量子化学、第一性原理计算、分子动力学以及蒙特卡洛模拟等领域积累了丰富的研究经验, 擅长使用多尺度的计算模拟手段解决复杂的物理化学问题. 迄今为止, 在 *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Nature Commun.*, *ACS Nano*, *Adv. Funct. Mater.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, *Coord. Chem. Rev.*, *J. Electrochem. Soc.*, *Chem. Commun.*, *Inorg. Chem.* 等国内外知名期刊上发表论文 150 余篇, 先后主持过多项国家自然科学基金项目.



刘学, 本科毕业于天津大学化工学院, 博士毕业于荷兰莱顿大学, 后在莱顿大学从事博士后研究工作, 2020 年加入西安交通大学材料学院。长期从事框架及碳基新型分离膜材料开发工作。以第一或通讯作者在 *Nature Nanotechnology*, *Nature Communications*, *ACS Applied Materials & Interfaces* 等期刊发表论文多篇, 主持国家自然科学基金、陕西省科技厅项目等, 兼职中国核学会铀系物理与化学分会理事。



石伟群, 中国科学院高能物理研究所研究员, 国家杰出青年科学基金获得者, 长期致力于核燃料循环化学与铀系元素化学相关基础研究, 在 *JACS*, *Angew. Chem.*, *Chem*, *CCS Chem.*, *Nat. Commun.*, *Adv. Mater.*, *Environ. Sci. Technol.* 等国际知名期刊发表 SCI 论文 300 余篇, 成果被国内外同行广泛关注和引用。文章总引 13000 余次, H 因子 58 (Google Scholar)。分别担任英文期刊 *Journal of Nuclear Fuel Cycle and Waste Technology* 和 *Journal of Nuclear Science and Technology* 的编委与国际顾问编委, 中文期刊《核化学与放射化学》编委。现为中国化学会核化学与放射化学专业委员会委员、中国核学会铀系物理与化学分会副理事长、中国有色金属学会熔盐化学与技术专业委员会副主任委员、中国核学会核化工分会常务理事。

References

- [1] Abu-Khader, M. M. *Prog. Nucl. Energ.* **2009**, *51*, 225.
- [2] Chen, G. Z.; Fray, D. J.; Farthing, T. W. J. *Nature* **2000**, *407*, 361.
- [3] Wang, K.; Jiang, K.; Chung, B.; Ouchi, T.; Burke, P. J.; Boysen, D. A.; Bradwell, D. J.; Kim, H.; Muecke, U.; Sadoway, D. R. *Nature* **2014**, *514*, 348.
- [4] Zhong, Y. K.; Liu, Y. L.; Liu, K.; Wang, L.; Mei, L.; Gibson, J. K.; Chen, J. Z.; Jiang, S. L.; Liu, Y. C.; Yuan, L. Y.; Chai, Z. F.; Shi, W. Q. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5777.
- [5] Salanne, M.; Simon, C.; Turq, P.; Ohtori, N.; Madden, P. A. In *Molten Salts Chemistry*, Vol. 1, Eds.: Lantelme, F.; Groult, H., Elsevier, Amsterdam, **2013**, pp. 1~16.
- [6] Zhang, X.; Zhang, L.; Bo, T.; Huang, S.; Huang, Z.; Shi, W. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 3527.
- [7] Jiang, S.; Lan, J.; Wang, L.; Liu, Y.; Zhong, Y.; Liu, Y.; Yuan, L. L.; Zheng, L.; Chai, Z.; Shi, W. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 11721.
- [8] Jiang, S.; Liu, Y.; Wang, L.; Chai, Z.; Shi, W. Q. *Chem.-Eur. J.* **2022**, *28*, e202201145.
- [9] Liu, Y.-L.; Lan, J.-H.; Wang, L.; Jiang, S.-L.; Liu, Y.-C.; Zhong, Y.-K.; Yang, D.-W.; Zhang, L.; Shi, W.-Q. *Electrochim. Acta* **2022**, *404*, 139573.
- [10] Kwon, C.; Kang, J.; Kang, W.; Kwak, D.; Han, B. *Electrochim. Acta* **2016**, *195*, 216.
- [11] Worth, G. A.; Cederbaum, L. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 127.
- [12] Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- [13] Tse, J. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2002**, *53*, 249.
- [14] Monticelli, L.; Tieleman, D. P. *Methods Mol. Biol.* **2013**, *924*, 197.
- [15] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [16] Huggins, M. L.; Mayer, J. E. *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 643.
- [17] Salanne, M.; Rotenberg, B.; Jahn, S.; Vuilleumier, R.; Simon, C.; Madden, P. A. *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1.
- [18] Dewan, L. C.; Simon, C.; Madden, P. A.; Hobbs, L. W.; Salanne, M. *J. Nucl. Mater.* **2013**, *434*, 322.
- [19] Emerson, M. S.; Sharma, S.; Roy, S.; Bryantsev, V. S.; Ivanov, A. S.; Gakhar, R.; Woods, M. E.; Gallington, L. C.; Dai, S.; Maltsev, D. S.; Margulis, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 21751.
- [20] Wang, H.; DeFever, R. S.; Zhang, Y.; Wu, F.; Roy, S.; Bryantsev, V. S.; Margulis, C. J.; Maginn, E. J. *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 214502.
- [21] Howe, M.; McGreevy, R. L. *Philp. Mag. B* **1988**, *58*, 485.
- [22] Tosi, M.; Fumi, F. *J. Phys. Chem. Solids* **1964**, *25*, 45.
- [23] Fumi, F.; Tosi, M. *J. Phys. Chem. Solids* **1964**, *25*, 31.
- [24] Dewan, L. C.; Simon, C.; Madden, P. A.; Hobbs, L. W.; Salanne, M. *J. Nucl. Mater.* **2013**, *434*, 322.
- [25] Nam, H. O.; Bengtson, A.; Vörtler, K.; Saha, S.; Sakidja, R.; Morgan, D. J. *Nucl. Mater.* **2014**, *449*, 148.
- [26] Li, X.; Song, J.; Shi, S.; Yan, L.; Zhang, Z.; Jiang, T.; Peng, S. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 571.
- [27] Kwon, C.; Noh, S. H.; Chun, H.; Hwang, I. S.; Han, B. *Int. J. Energ. Res.* **2018**, *42*, 2757.
- [28] Guo, H.; Li, J.; Zhang, H.; Li, T.; Luo, J.; Yu, X.; Wu, S.; Zong, C. *Chem. Phys. Lett.* **2019**, *730*, 587.
- [29] Galamba, N.; Costa Cabral, B. J. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 124502.
- [30] Glover, W. J.; Madden, P. A. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 7293.
- [31] Mukhopadhyay, S.; Demmel, F. In *Proceedings of the Joint Conference on Quasielastic Neutron Scattering and the Workshop on Inelastic Neutron Spectrometers Qens/Wins 2016: Probing Nanoscale Dynamics in Energy Related Materials*, Eds.: Felix, F.; David, L.; Veronika, G.; Wiebke, L.; Astrid, S.; Margarita, R.; AIP Publishing LLC, Potsdam, **2018**, p. 030001.
- [32] McCulloch, W. S.; Pitts, W. *Bull. Math. Biophys.* **1943**, *5*, 115.
- [33] Behler, J.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 146401.
- [34] Bartók, A. P.; Payne, M. C.; Kondor, R.; Csányi, G. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 136403.
- [35] Schutt, K. T.; Arbabzadah, F.; Chmiela, S.; Muller, K. R.; Tkatchenko, A. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 13890.
- [36] Han, J.; Zhang, L.; Car, R.; E, W. *Commun. Comput. Phys.* **2018**, *23*, 629.
- [37] Wang, X.; Li, J.; Yang, L.; Chen, F.; Wang, Y.; Chang, J.; Chen, J.; Zhang, L.; Yu, K. *ChemRxiv*, Preprint.
- [38] Lot, R.; Pellegrini, F.; Shaidu, Y.; Kucukbenli, E. *Comput. Phys. Commun.* **2020**, *256*, 107402.
- [39] Bartók, A. P.; Csányi, G. *Int. J. Quantum. Chem.* **2015**, *115*, 1051.
- [40] Zhang, Y.; Wang, H.; Chen, W.; Zeng, J.; Zhang, L.; Wang, H.; E, W. *Comput. Phys. Commun.* **2020**, *253*, 107206.
- [41] Porter, T.; Vaka, M. M.; Steenblik, P.; Della Corte, D. *Commun. Chem.* **2022**, *5*, 69.
- [42] Jiang, W.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Wang, H. *Chin. Phys. B* **2021**, *30*, 050706.
- [43] Dai, F. Z.; Wen, B.; Sun, Y. J.; Xiang, H. M.; Zhou, Y. C. *J. Mater. Sci. Technol.* **2020**, *43*, 168.
- [44] Goldsmith, B. R.; Esterhuizen, J.; Liu, J. X.; Bartel, C. J.; Sutton, C. *AIChE J.* **2018**, *64*, 2311.
- [45] Ding, X.; Tao, M.; Li, J. H.; Li, M. Y.; Shi, M. C.; Chen, J. S.; Tang, Z.; Benistant, F.; Liu, J. *Mater. Sci. Semicon. Proc.* **2022**, *143*, 106513.
- [46] Tovey, S.; Narayanan Krishnamoorthy, A.; Sivaraman, G.; Guo, J.; Benmore, C.; Heuer, A.; Holm, C. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 25760.
- [47] Liang, W. S.; Lu, G. M.; Yu, J. G. *J. Mater. Sci. Technol.* **2021**, *75*, 78.
- [48] Xie, Y.; Bu, M.; Zou, G.; Zhang, Y.; Lu, G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2023**, *254*, 112275.
- [49] Liang, W. S.; Lu, G. M.; Yu, J. G. *Adv. Theory. Simul.* **2020**, *3*, 2000180.
- [50] Bu, M.; Liang, W.; Lu, G.; Yu, J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2021**, *232*, 111346.
- [51] Liang, W.; Lu, G.; Yu, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 4034.

- [52] Bu, M.; Liang, W. S.; Lu, G. M. *Comp. Mater. Sci.* **2022**, *210*, 111494.
- [53] Smirnov, M. V.; Khokhlov, V. A.; Filatov, E. S. *Electrochim. Acta* **1987**, *32*, 1019.
- [54] Gheribi, A. E.; Torres, J. A.; Chartrand, P. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *126*, 11.
- [55] Janz, G. J.; Tomkins, R. *Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. IV. Molten Salts: Data on Additional Single and multi-Component Salt Systems*, National Standard Reference Data System, **1981**.
- [56] Anderson, N. A.; Sabharwall, P. *Nucl. Technol.* **2012**, *178*, 335.
- [57] Xu, X.; Wang, X.; Li, P.; Li, Y.; Hao, Q.; Xiao, B.; Elsentriecy, H.; Gervasio, D. J. *Sol. Energy-T. ASME* **2018**, *140*, 051011.
- [58] Xu, T.; Li, X.; Wang, Y.; Tang, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 14184.
- [59] Zhang, J.; Fuller, J.; An, Q. *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 8876.
- [60] Rodriguez, A.; Lam, S.; Hu, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 55367.
- [61] Smith, A. L.; Capelli, E.; Konings, R. J. M.; Gheribi, A. E. *J. Mol. Liq.* **2020**, *299*, 112165.
- [62] Golyshev, V. D.; Gonik, M. A.; Petrov, V. A.; Putilin, Y. M. *High Temp+* **1983**, *21*, 684.
- [63] Abe, Y.; Kosugiyama, O.; Nagashima, A. *J. Nucl. Mater.* **1981**, *99*, 173.
- [64] Chahal, R.; Roy, S.; Brehm, M.; Banerjee, S.; Bryantsev, V.; Lam, S. T. *JACS Au* **2022**, *2*, 2693.
- [65] Brehm, M.; Kirchner, B. *J. Chem. Inf. Model.* **2011**, *51*, 2007.
- [66] Dracopoulos, V.; Vagelatos, J.; Papatheodorou, G. N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1117.
- [67] Nguyen, M. T.; Rousseau, R.; Paviet, P. D.; Glezakou, V. A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 53398.
- [68] Li, B.; Dai, S.; Jiang, D. E. *ACS Appl. Energ. Mater.* **2019**, *2*, 2112.
- [69] Barraza, N. M., Jr.; Salcedo, E.; Barbosa, M. C. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 104507.
- [70] Rosenfeld, Y. *J. Phys.-Condens. Mat.* **1999**, *11*, 5415.
- [71] Feng, T.; Zhao, J.; Liang, W.; Lu, G. *Comp. Mater. Sci.* **2022**, *210*, 111014.
- [72] Iwadate, Y.; Suzuki, K.; Onda, N.; Fukushima, K.; Watanabe, S.; Matsuura, H.; Kajinami, A.; Takase, K.; Ohtori, N.; Umesaki, N. *J. Alloys Compd.* **2006**, *408*, 248.
- [73] Okamoto, Y.; Shiwa, H.; Yaita, T.; Narita, H.; Tanida, H. *J. Mol. Struct.* **2002**, *641*, 71.
- [74] Wasse, J. C.; Salmon, P. S. *J. Phys.-Condens. Mat.* **1999**, *11*, 1381.
- [75] Ren, P.; Xiao, Y.; Chang, X.; Huang, P.-Y.; Li, Z.; Chen, X.; Wang, X. *ACM Comput. Surv.* **2020**, *54*, 1.
- [76] Sivaraman, G.; Guo, J.; Ward, L.; Hoyt, N.; Williamson, M.; Foster, I.; Benmore, C.; Jackson, N. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 4278.
- [77] Guo, J.; Merwin, A.; Benmore, C. J.; Mei, Z.-G.; Hoyt, N. C.; Williamson, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 10036.
- [78] Guo, D.; Zhao, J.; Liang, W. S.; Lu, G. M. *J. Mol. Liq.* **2022**, *348*, 118380.
- [79] Yin, W.; Bo, T.; Zhao, Y.; Zhang, L.; Chai, Z.; Shi, W. *Sci. S in. Chim.* **2023**, *53*, 1008.

(Lu, Y.)