

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский Федеральный Университет имени
первого президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

Балякин

Балякин Илья Александрович

**Потенциалы глубокого машинного обучения для
неупорядоченных систем: применимость,
переносимость, предсказательная способность**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена на кафедре физических методов и приборов контроля качества Физико-технологического института и в Научно-образовательном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» и в лаборатории высокоэнтропийных сплавов ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, академик РАН
Ремпель Андрей Андреевич

Официальные оппоненты:

Горностырёв Юрий Николаевич, доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, главный научный сотрудник лаборатории цветных сплавов;

Воронцов Александр Геннадьевич, доктор физико-математических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», г. Челябинск, заведующий кафедрой «Физика наноразмерных систем»;

Кондратюк Николай Дмитриевич, кандидат физико-математических наук, ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», г. Долгопрудный, заведующий лабораторией многомасштабного моделирования в физике мягкой материи.

Защита состоится 29 сентября 2023 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 1.3.02.06 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (Зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»:

<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=4974>

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета



Ищенко Алексей Владимирович

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования и степень её разработанности. Атомистическое моделирование является незаменимым инструментом для вычисления и предсказания свойств материалов, а также изучения протекающих в них процессов на атомном уровне. Критически важным шагом при моделировании конкретной системы является выбор модели поверхности потенциальной энергии (ППЭ). В последнее десятилетие всё больший интерес проявляется к использованию потенциалов машинного обучения (ПМО) как модели ППЭ. Основная идея ПМО заключается в использовании сложных многочастичных функций для аппроксимации ППЭ. Большое количество ($10^3 - 10^5$) настраиваемых параметров обеспечивает гибкость потенциала и дает возможность эффективно описывать рельеф ППЭ даже при описании сложных материалов в широких композиционных, температурных и барических диапазонах. Значения этих параметров обычно выбираются таким образом, чтобы энергии, силы и вириалы, предсказываемые для конкретных атомных конфигураций были как можно более близки к вычисленным в *ab initio* подходе (например, в рамках теории функционала плотности (ТФП)).

Одной из наиболее эффективных форм ПМО являются потенциалы на основе искусственных нейронных сетей (ИНС-потенциалы). Математическая гибкость и универсальность ИНС делают их отличными инструментами как для преобразования координат локального окружения атомов в наборы инвариантных относительно некоторых преобразований чисел (т.н. дескрипторов локальной структуры), так и для преобразования этих дескрипторов в энергию системы. Тем не менее, несмотря на растущую популярность ИНС-потенциалов, в области их разработки и применения к расчетам наблюдаемых свойств реальных материалов имеется множество нерешенных проблем и спорных вопросов. В частности, не до конца исследованы вопросы оптимальных методов разработки таких потенциалов для моделирования многих классов материалов, например, топологически-неупорядоченных систем (жидкостей, стёкол) и химически-неупорядоченных систем (например, высокоэнтропийных сплавов (ВЭС)). Открытым является вопрос о точности воспроизведения сложных экспериментально наблюдаемых свойств, таких как вязкость. Помимо этого, не рассмотрены в полной мере и некоторые свойства самих моделей, к примеру свойство переносимости, то есть способности использовать ПМО при моделировании состояний, существенно отличающихся от тех, которые были использованы при его параметризации.

Для того, чтобы исследовать описанные выше вопросы, разумно рассмотреть ряд модельных систем, достаточно изученных экспериментально,

чтобы была возможность достоверно сравнить предсказания модели и эксперимента. В качестве модельных в данной работе предложено выбрать три системы.

1. Бинарная система Vi-Ga в жидком состоянии. Данная система выбрана поскольку:

- Чистые Vi и Ga в жидком состоянии обладают нетривиальной структурой, что проявляется в экспериментах по нейтронному и рентгеновскому рассеянию. Причина этих особенностей до сих пор является дискуссионной. Помимо этого для данной системы наблюдаются особенности в концентрационных зависимостях некоторых свойств. Создание модели ППЭ для данной системы, не использующей никаких эмпирических данных и способной описывать не только чистые, но и промежуточные составы, является важной задачей.

- В силу потенциального использования систем на основе Ga-Vi в качестве теплоносителей, для данных систем важную роль играет вязкость расплавов. Имеется большое число экспериментальных данных по вязкости Ga и Vi , анализ которых демонстрирует существенный разброс результатов, полученных различными авторами. Отметим, что задача вычисления вязкости металлических расплавов с помощью ПМО интересна и чисто с методической точки зрения, поскольку её решение требует как высокой точности так и высокой производительности потенциалов. В связи с этим, расчет вязкости расплавов Ga , Vi имеет как фундаментальную, так и практическую важность.

- Система Vi-Ga на фазовой диаграмме «температура - состав» имеет область расслоения в жидкой фазе. Возникает вопрос о возможности предсказания такого расслоения в рамках атомистического моделирования, и, в случае успеха, интерес представляет исследование микроструктуры расплавов системы Vi-Ga при расслоении.

2. Система SiO_2 . Данная система выбрана поскольку:

- Кремнезем является типичным представителем сетепобразующих систем с сильно анизотропным взаимодействием и сложной структурой в жидком и аморфном состояниях. Кроме того, данная система обладает большой вязкостью и легко стеклуется. Разработка методов построения ПМО как точных и производительных моделей ППЭ для моделирования стеклообразующих систем является важной задачей.

- SiO_2 обладает большим количеством полиморфных кристаллических фаз, значительно отличающихся по структуре и плотности. Помимо фаз, присутствующих на фазовой диаграмме, имеются десятки метастабильных структур, отличающихся по энергии на несколько мэВ/атом. При этом большинство кристаллических фаз имеет тетраэдрическую или октаэдрическую локальную структуру, аналогичную неупорядоченной жидкой фазе в соответствующей области давлений. В связи с этим, SiO_2 является удобным модельным объектом для исследования вопроса переносимости

ИНС-потенциалов типа «жидкость – кристалл», а также тестирования возможности предсказания стабильных кристаллических структур при помощи комбинации эволюционного алгоритма и ИНС-потенциалов.

3. ВЭС TiZrHfNbTa . Данная система выбрана поскольку:

- ВЭСы – достаточно сложные с точки зрения ППЭ материалы. Поскольку ВЭС являются многокомпонентными, то размерность конфигурационного пространства для таких систем высока. Таким образом, встает вопрос о практической применимости ИНС-потенциалов для описания ППЭ высокоэнтропийных сплавов.

- ВЭСы – относительно новый класс материалов, некоторые свойства и явления в которых до сих пор не изучены до конца. Создание точных моделей ППЭ для ВЭСов, таким образом, может помочь в микроскопической интерпретации наблюдаемых эффектов в этих системах.

- Одним из потенциальных применений ВЭСов является их использование в водородной энергетике. Для возможности проектирования ВЭС в целях водородной энергетике необходимо понимание поведения водорода в решётке ВЭС на микроскопическом уровне. Это возможно достичь при помощи высокопроизводительного и точного атомистического моделирования, которое может быть обеспечено ИНС-потенциалами.

Таким образом, актуальность данной работы заключается в исследовании вопросов применимости, предсказательной способности и переносимости ИНС-потенциалов как нового класса моделей ППЭ. В ходе работы предполагается создание ИНС-потенциалов для интересных с точки зрения физики конденсированного состояния систем: Bi-Ga , SiO_2 , TiZrHfNbTa-H . На системе Bi-Ga планируется проверить возможности количественного расчета вязкости и предсказания явления расслоения в бинарных металлических расплавах с помощью ИНС-потенциалов. На системе SiO_2 – изучить возможность ИНС-потенциалов натренированных на жидкости, воспроизводить с *ab initio* точностью свойства кристаллических фаз, а также возможность при помощи таких потенциалов (натренированных только на жидкости) прогнозировать стабильные кристаллические фазы. Использование ИНС-потенциалов для TiZrHfNbTa-H позволит сделать выводы о применимости данных моделей к сложным, многокомпонентным системам и описать поведение водорода в кристаллической решетке ВЭС.

Целью данной работы является исследование применимости, предсказательной способности и переносимости ИНС-потенциалов для систем с топологическим и химическим беспорядком на примере Bi-Ga , SiO_2 и TiZrHfNbTa-H .

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Создать тренировочный набор вида «атомная конфигурация: энергия; силы, действующие на атомы; вириалы». Энергии, силы и вириалы при этом рассчитать методом ТФП.

2. Оптимизировать параметры ИНС-потенциалов путём минимизации штрафной функции и верифицировать их по энергиям, силам и вириалам, полученными в ТФП. Также верифицировать ИНС-потенциалы по экспериментальным и теоретическим результатам доступным в литературе.

3. Для системы Vi-Ga исследовать вопросы, связанные с предсказательной способностью потенциалов на примере расчета температурной зависимости вязкости чистых компонентов и прогнозирования расслоения в расплавах Vi-Ga;

4. Для системы SiO₂ исследовать вопросы, связанные с переносимостью ИНС-потенциалов по типу «жидкость – кристалл». А именно, установить способность ИНС-потенциалов, обученных на неупорядоченных конфигурациях, воспроизводить свойства кристаллических фаз.

5. Для системы TiZrHfNbTa-H исследовать вопросы, связанные с применимостью ИНС-потенциалов к системам с высокой размерностью композиционного пространства. Применить, полученный ИНС-потенциал к задаче о поведении водорода в кристаллической решетке ВЭС.

Научная новизна:

1. Параметризованы межчастичные нейросетевые потенциалы (DeePMD-модель) для Vi-Ga, SiO₂, TiZrHfNbTa-H, способные практически с ТФП точностью моделировать структуру, атомную динамику и наблюдаемые свойства данных систем.

2. Методом МД исследовано расслоение в бинарной системе Vi-Ga. Показана принципиальная возможность прогнозирования расслоения в бинарных металлических расплавах.

3. Предложена топологическая модель, позволяющая представить энергию расплавов системы Vi-Ga в виде суммы вкладов от межатомных связей с различной топологией.

4. Продемонстрировано, что ИНС-потенциал для SiO₂, обученный только на неупорядоченных конфигурациях, соответствующих жидкости, способен с ТФП-точностью рассчитывать уравнения состояния и плотности колебательных состояний кристаллических фаз, как тетраэдрических так и октаэдрических.

5. При помощи комбинации эволюционного алгоритма USPEX и ИНС-потенциала, обученного только на жидкости, с ТФП точностью предсказаны стабильные кристаллические структуры SiO₂.

6. Выполнено МД исследование с ИНС-потенциалом поведения атомарного водорода в решетке высокоэнтропийного сплава (ОЦК-TiZrHfNbTa): температурная зависимость коэффициента диффузии, локальное окружение водорода в решетке.

7. Показано, что в ОЦК-TiZrHfNbTa имеется широкое распределение энергетических уровней системы «ВЭС + водород» в зависимости от состава междоузлия, в котором находится атом водорода. Также установлено, что даже для междоузлий одного состава имеется довольно широкое распределение по энергиям такой системы.

Теоретическая и практическая значимость заключается в параметризации новых межатомных потенциалов для систем Bi-Ga, SiO₂, TiZrHfNbTa-H: данные потенциалы могут быть использованы в будущем для самостоятельных расчетов другими группами авторов. Помимо этого, созданы базы данных для параметризации ИНС-потенциалов, содержащие атомные конфигурации и соответствующие им значения энергий, сил и вириалов, рассчитанных в ТФП. Эти базы данных могут быть расширены, либо, структуры из этих баз данных могут пересчитаны в ТФП с другими параметрами (например, с другим обменно-корреляционным функционалом) равно как и в других расчетах, выходящих за рамки ТФП (однако, в данной работе ТФП и *ab initio* будут отождествляться).

Также установлено, что не закладывая в исходный тренировочный набор никаких данных о расслоении, при помощи ИНС-потенциалов, натренированных методом активного машинного обучения, удастся прогнозировать расслоение в бинарных (а, вероятно, и многокомпонентных) металлических расплавах. Таким образом, предлагается фактически *ab initio* подход к прогнозированию расслоения в металлических расплавах.

Возможность предсказывать при помощи эволюционных алгоритмов и ИНС-потенциалов стабильные кристаллические структуры, обладая информацией только о жидкости, продемонстрированная на примере SiO₂ также является важным методологическим результатом. Продемонстрированный в работе подход может позволить прогнозировать устойчивые кристаллические фазы для систем, для которых они неизвестны, либо известны не все.

Выявленные особенности энергетических уровней водорода в кристаллической решетке ОЦК-TiZrHfNbTa могут быть полезны как при создании более реалистичных аналитических моделей диффузии водорода в многокомпонентных металлических сплавах, так и для более высокоуровневого моделирования, например, метода кинетического Монте-Карло.

Помимо этого, практическая значимость работы заключается в точном вычислении служебных характеристик для практически важных систем: вычислены коэффициенты самодиффузии в жидких Bi, Ga, TiZrHfNbTa; получены температурные зависимости вязкости для чистых

Vi и Ga; рассчитана температурная зависимость модуля всестороннего сжатия для TiZrHfNbTa и температурная зависимость коэффициента диффузии растворенного в решетке ВЭС водорода.

Методология и методы исследования. Расчет энергий, сил и вириалов для создания тренировочных был проведен методом ТФП в программном пакете Vienna Ab initio Simulation Package (VASP). Генерация тренировочного набора осуществлялась методом активного обучения в программном пакете DP-GEN. Для тренировки ИНС-потенциала использовался программный пакет DeePMD. При проведении классических МД расчетов с ИНС-потенциалом был использован программный пакет Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS), также в данном программном пакете автоматически рассчитывались такие структурные характеристики как радиальные и угловые функции распределения. Расчет кинетических свойств, таких как автокорреляционная функция скорости и среднеквадратическое смещение атомов был выполнен в программном пакете LiquidLib. Вязкость вычислялась по формуле Грина-Кубо с применением подхода временной декомпозиции. Способность прогнозировать кристаллические фазы при помощи ИНС-потенциала, полученного только на жидкости, была проверена эволюционным алгоритмом, реализованным в программе Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography (USPEX). При вычислении модуля всестороннего сжатия использовалось уравнение Бёрча-Мюрнагана 3-го порядка для аппроксимации зависимости давления в системе от её объема. Для визуализации и исследования систем при помощи многогранников Вороного был использован программный пакет Open Visualization Tool (OVITO). Вспомогательные вычисления выполнялись в программном пакете Matrix Laboratory (Matlab).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Использование ИНС-потенциалов позволяет рассчитывать температурные зависимости вязкости и прогнозировать положение купола расслоения на диаграмме «состав – температура» в бинарных металлических расплавах.

2. Энергия расплавов системы Vi-Ga может быть представлена в виде суммы вкладов от связей с различной геометрией общих граней многогранников Вороного.

3. Локальная структура расплавов SiO_2 содержит структурные фрагменты всех известных кристаллических фаз диоксида кремния, что позволяет количественно описывать их свойства, основываясь только на свойствах расплава SiO_2 .

4. ИНС-потенциалы для сетеобразующих систем, параметризованные с помощью высокотемпературных неупорядоченных конфигураций,

в комбинации с эволюционными алгоритмами позволяют прогнозировать устойчивые кристаллические фазы для данных систем.

5. При помощи ИНС-потенциалов возможно описывать системы с высокой размерностью композиционного пространства, например высокоэнтропийные сплавы.

6. Энергия системы «TiZrHfNbTa + H» при нахождении водорода в тетраэдрических междоузлиях ОЦК-TiZrHfNbTa в основном определяется составом данного междоузлия. Наименьшей энергией данная система обладает в случае, если атомы водорода находятся в междоузлиях составов Ti₄ и Ti₃X.

Достоверность полученных результатов оценивалась путем их многочисленного сравнения с экспериментальными и теоретическими данными, полученными другими авторами. Все результаты получены с использованием апробированных программных пакетов (VASP, DP-GEN, DeePMD, LAMMPS, LiquidLib, USPEX, OVITO, Matlab) и методик (активное машинное обучение, теория функционала плотности, DeePMD-модель, классическая молекулярная динамика, соотношение Грина-Кубо, эволюционный алгоритм).

Апробация работы. Материалы диссертационной работы представлены на 12 научных конференциях, в том числе на 6 международных.

1. Международная конференция «Физика. Технологии. Инновации 2019»; 24.05.2019, Екатеринбург, Россия;

2. Международная конференция «Liquid and Amorphous Metals – 17», 30.08.2019, Лион, Франция;

3. Всероссийская конференция и школа молодых ученых «Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов», 11.10.2019, Белгород, Россия;

4. Международная конференция «Физика. Технологии. Инновации 2020», 22.05.2020, Екатеринбург, Россия;

5. Всероссийская конференция «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений», 27.09.2020, Сочи, Россия;

6. Всероссийская конференция и школа молодых ученых «Получение, структура и свойства высокоэнтропийных сплавов», 16.10.2020, Белгород, Россия;

7. Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, 25.03.2021, Екатеринбург, Россия;

8. Международная конференция «MELTS», 12.09.2021, Екатеринбург, Россия;

9. Международная конференция и школа молодых ученых «Синтез, структура и свойства высокоэнтропийных материалов», 11.10.2021, Екатеринбург, Россия;

10. Международная конференция «Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии», 6.04.2022, Ижевск, Россия;

11. Всероссийская конференция «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений», 30.09.2022, Сочи, Россия;

12. Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, 27.11.2022, Екатеринбург, Россия.

Личный вклад. Представленные в диссертационной работе результаты получены автором под научным руководством д.ф.-м.н., академика А.А. Ремпеля. Для всех систем автором лично проводились расчеты методом ТФП, осуществлялась генерация тренировочных наборов методом активного обучения, тренировались ИНС-потенциалы, проводились классические МД расчеты, обрабатывались данные машинных экспериментов. Расчеты эволюционным алгоритмом в программном пакете USPEX выполнены совместно с д.ф.-м.н. Щелкачевым Н.М. и д.ф.-м.н. Рыльцевым Р.Е., подготовка публикаций проводилась автором совместно с научным руководителем и соавторами.

Диссертационное исследование поддерживалось грантами РФФИ 20-03-00370, РФФИ 20-33-90171 и РНФ 22-22-00506.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 10 статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и индексируемых Web of Science и Scopus. Помимо этого имеется 11 публикаций в сборниках трудов и тезисов докладов международных и всероссийских конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения. Полный объем диссертации составляет 141 страницу, включая 41 рисунок и 11 таблиц. Список литературы содержит 179 наименований.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель, ставятся задачи работы, излагается научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

Первая глава посвящена обзору существующих моделей поверхности потенциальной энергии и приведены примеры их применения к количественному и качественному расчету свойств жидкостей и твердых тел.

В разделе 1.1 рассматриваются основные приближения квантовой химии: одноэлектронное приближение, теория функционала плотности (ТФП), приближение псевдопотенциала и приближение Борна-Оппенгеймера, позволяющее перейти к понятию адиабатического потенциала и поверхности потенциальной энергии (ППЭ).

В разделе 1.2 рассмотрен простейший способ построения ППЭ – путём использования парных потенциалов взаимодействия. Рассмотрены многие примеры парных потенциалов: Ми, Леннарда-Джонса, Морзе, Буккингема, Борна-Майера-Хаггинса, Юкавы, ДЛФО, Вонга-Френкеля и кулоновский.

Раздел 1.3 посвящен многочастичным потенциалам межатомного взаимодействия, рассмотрены потенциалы Стиллинджера-Вебера, Терсоффа, модель погруженного атома и реактивные потенциалы. Отмечено их широкое использование в выполнении задач атомистического моделирования.

В разделе 1.4 рассмотрен относительно новый класс межатомных потенциалов – потенциалы машинного обучения (ПМО). Отмечены их особенности и функциональный вид. В качестве примера приведен один из наиболее современных и гибких ПМО – DeePMD-потенциал. Следует отметить, что как и любой ПМО DeePMD-потенциал – многочастичный, он содержит большое количество параметров и зависит от большого количества переменных, его невозможно представить графически, а функциональный вид достаточно сложный, чтобы записать его в явном виде. При этом DeePMD-потенциал как и традиционные потенциалы представляет собой способ отображения координат всех атомов системы на значение потенциальной энергии данной системы. В формулах ниже представлены преобразования, проводимые ПМО, и в частности DeePMD-моделью

$$U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_K) = \sum_{i=1}^K E_i,$$

$$E_i = E_{\alpha(i)}(\mathbf{R}_i, \{\mathbf{R}_j, \alpha(j) : j \in \mathbf{N}_c(i)\})$$

$$\{\mathbf{R}_j, \alpha(j)\}_{j \in \mathbf{N}_c(i)} \rightarrow \mathbf{G}_i \rightarrow E_i$$

где \mathbf{R}_i – координаты i -го атома, K – полное количество атомов в системе, $U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_K)$ – поверхность потенциальной энергии, E_i – фиктивный вклад в энергию от i -го атома, зависящий от типа $\alpha(i)$ и локального окружения i -го атома. Локальное окружение i -го атома в свою очередь переводится в набор инвариантных относительно вращения, перестановки и трансляции чисел – дескрипторов локальной структуры \mathbf{G}_i , который в случае DeePMD-потенциалов, при помощи искусственных нейронных сетей отображается на E_i .

Вторая глава посвящена методам, применяемым в данной работе. В разделе 2.1 описана общая схема *ab initio* расчетов в программном пакете VASP, данные расчеты – исходная точка для создания ПМО. Рассмотрены важные параметры таких расчетов: энергия обрезки плосковолнового базиса и размер k -сетки в обратном пространстве. Помимо этого, приведена теорема Гелльмана-Фейнмана для квантово-механического вычисления сил, действующих на атомы.

В разделе 2.2 приведены основные подходы к параметризации (тренировке) ПМО – пассивное и активное машинное обучение. Указаны преимущества метода активного обучения над пассивным, приведен алгоритм активного обучения, реализованный в программе DPGEN. Также отмечена ключевая роль тренировочной базы данных в параметризации потенциала.

В разделе 2.3 представлена методика расчета потенциальной энергии в DeePMD-подходе и описан метод классической молекулярной динамики для получения атомных траекторий. Раздел 2.4 посвящен структурным и кинетическим характеристикам систем, получаемым в атомистическом моделировании: радиальная функция распределения, координационные числа, угловая функция распределения, среднеквадратическое смещение атомов, автокорреляционная функция скорости, вязкость и др.

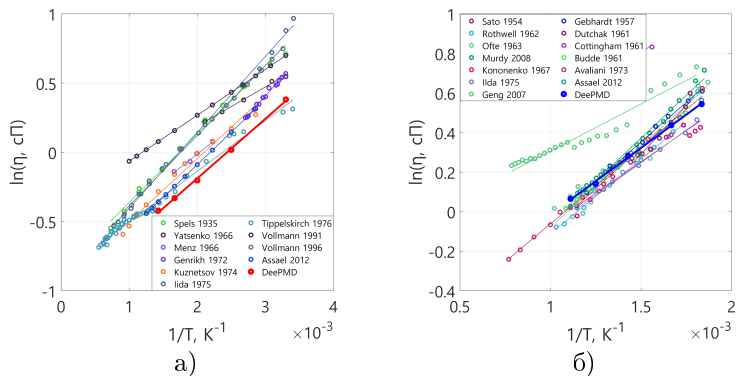
Третья глава посвящена исследованию бинарной системы Bi-Ga в жидком состоянии. В разделе 3.1 представлены общие сведения о системе Bi-Ga, отмечены структурные особенности в чистых жидкостях Bi и Ga. Указано на довольно большой разброс среди экспериментальных зависимостей вязкости, а также отмечено наличие расслоения для данной системы при определенных составах и температурах.

В разделе 3.2 описана процедура активного обучения DeePMD-потенциала для системы Bi-Ga. В данном разделе показано, что корреляционные зависимости значений энергии и компонент сил между DeePMD- и VASP-значениями линейны и имеют малые среднеквадратические отклонения σ , представленные в таблице 1.

Таблица 1 — Среднеквадратические отклонения между величинами энергии и сил вычисленных при помощи DeePMD и VASP для системы Bi-Ga

Состав	σ_E , мэВ/атом	σ_F , мэВ/Å
Ga ₁₀₀	2.5	77
Ga ₈₅ Bi ₁₅	4.0	95
Ga ₇₀ Bi ₃₀	4.7	115
Ga ₅₀ Bi ₅₀	7.1	141
Bi ₁₀₀	5.0	199

Разделы 3.3 и 3.4 посвящены верификации полученного потенциала путем сравнения рассчитанных структурных и кинетических характеристик с результатами *ab initio* расчетов и экспериментальными данными других авторов. Приведены сравнения DeePMD и VASP парциальных радиальных функций и среднеквадратических смещений атомов – показано, что как для структурных так и кинетических свойств согласие с ТФП расчетами практически идеальное. Помимо этого показано, что имеется



Ga (a) и Bi (б)

Рис. 1 — Температурные зависимости вязкости для галлия и висмута

довольно хорошее согласие и с литературными данными по структуре (радиальные функции распределения в чистых компонентах) и кинетике (температурная зависимость коэффициента диффузии в чистых компонентах).

В разделе 3.5 представлен расчет температурной вязкости чистых галлия и висмута по формуле Грина-Кубо. Следует отметить, что статистически значимым этот расчет может сделать только производительность, доступная в классических МД расчетах, поскольку требуются большие времена и размеры системы. Учитывая, что DeePMD-потенциал был обучен на *ab initio* базе данных, можно утверждать что впервые был проведен статистически значимый *ab initio* расчет температурной зависимости вязкости для жидких металлов Bi и Ga в рамках одного межатомного потенциала. Результаты в Аррениусовских координатах для обоих чистых компонентов приведены на рисунке 1.

Раздел 3.6 посвящен явлению расслоения в расплавах системы Bi-Ga. Показано, что не включая в исходный тренировочный набор конфигураций, соответствующих расслоенному состоянию, итоговым DeePMD-потенциалом всё равно удаётся спрогнозировать данное явление. В качестве примера на рисунке эволюция сверхъячейки из 13500 атомов состава $\text{Ga}_{70}\text{Bi}_{30}$ при охлаждении от 800 К до 300 К.

В ходе охлаждения расплавов системы Bi-Ga их структура анализировалась при помощи многогранников Вороного, интересующими значениями были парциальные координационные числа и усредненные топологические индексы.

В разделе 3.7 предлагаются, исследуются и анализируются математические модели, связывающие энергию расплавов с их структурными

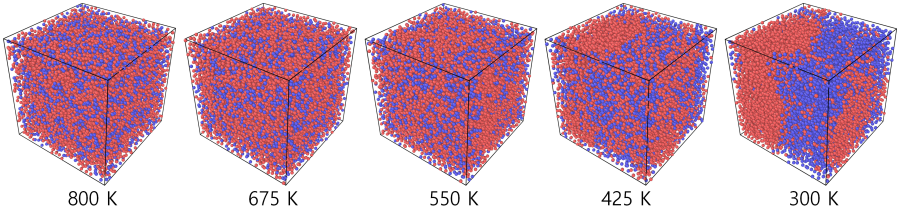


Рис. 2 — Эволюция сверхъячейки $\text{Ga}_{70}\text{Bi}_{30}$ в процессе охлаждения от 800 К до 300 К

характеристиками, такими как: парциальные координационные числа $Z_{\alpha\beta}$ и усредненные топологические индексы многогранников Вороного, центрированных на атомах того или иного типа ξ_{α}^i с энергией расплава. Энергия расплава в простой координационной модели была представлена как (ω_n – концентрация n -го компонента)

$$E = \omega_{\alpha}E_{\alpha} + \omega_{\beta}E_{\beta},$$

$$E_{\alpha} = Z_{\alpha\alpha}\gamma_{\alpha\alpha} + Z_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\beta}, \quad E_{\beta} = Z_{\beta\beta}\gamma_{\beta\beta} + Z_{\beta\alpha}\gamma_{\beta\alpha}.$$

В простой координационной модели имеется всего четыре константы взаимодействия γ . В более сложной, топологической модели, учитывается тот факт, что для полностью химически неупорядоченных систем $Z_{\alpha\alpha} = Z_{\alpha\text{-total}}\omega_{\alpha} = \sum_i \xi_{\alpha}^i \omega_{\alpha}$. То есть координационные числа представляются через топологические индексы. Если положить, что теперь константа взаимодействия γ зависит не только от атомной пары, но и от типа грани МВ, лежащей между этими атомами, то вклад от каждого типа атомов представляется как

$$E_{\alpha} = \sum_i \xi_{\alpha}^i \gamma_{\alpha\alpha}^i \omega_{\alpha} + \sum_i \xi_{\alpha}^i \gamma_{\alpha\beta}^i \omega_{\beta}, \quad E_{\beta} = \sum_i \xi_{\beta}^i \gamma_{\beta\beta}^i \omega_{\beta} + \sum_i \xi_{\beta}^i \gamma_{\beta\alpha}^i \omega_{\alpha}.$$

Суммирование в формуле выше проводилось по самым значимым топологическим индексам $i = 4, 5$ и 6 . На рисунке 3 представлены зависимости энергии от температуры для расплавов системы Bi-Ga различного состава и результаты аппроксимации обеими моделями. Видно, что топологическая модель корректно работает во всех рассмотренных концентрационных и температурных диапазонах, в то же время координационная – нет. Количественно это проявляется и в среднеквадратическом отклонении результатов обеих моделей от МД расчетов: $\sigma_Z = 7.3$ мэВ/атом, $\sigma_{\xi} = 1.8$ мэВ/атом. В таблице 2 приведены параметры взаимодействия, вычисленные для обеих рассмотренных моделей.

В разделе 3.8 формулируются промежуточные выводы по третьей главе.

Таблица 2 — Параметры взаимодействия в координационной и топологических моделях для Bi-Ga

Координационная модель				
—	γ_{Ga-Ga} , мэВ	γ_{Ga-Bi} , мэВ	γ_{Bi-Ga} , мэВ	γ_{Bi-Bi} , мэВ
—	-223	-324	-189	-292
Топологическая модель				
i	γ_{Ga-Ga}^i , мэВ	γ_{Ga-Bi}^i , мэВ	γ_{Bi-Ga}^i , мэВ	γ_{Bi-Bi}^i , мэВ
4	-382	-43	22	-748
5	48	-210	-57	180
6	-592	282	50	-750

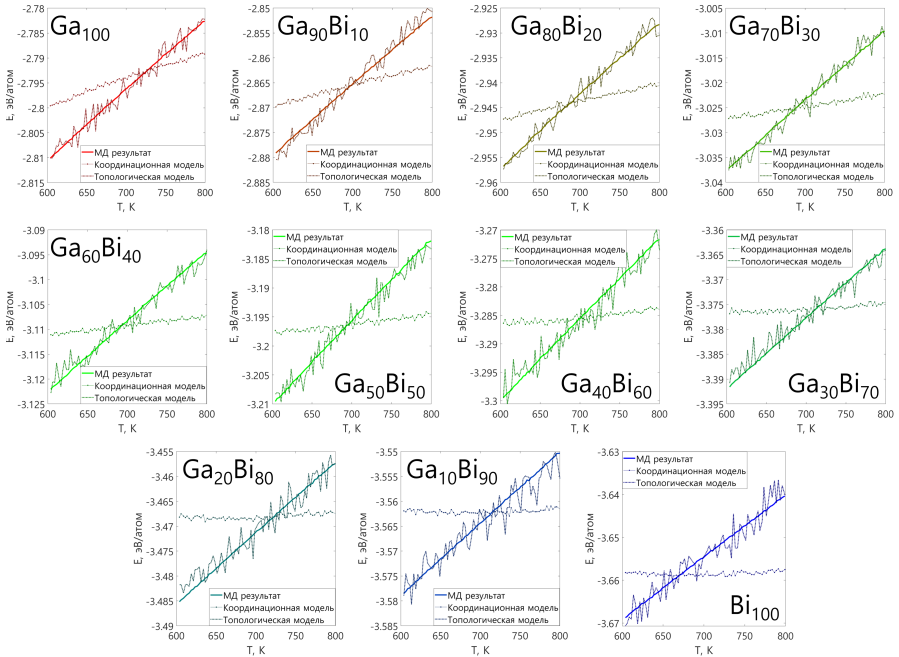


Рис. 3 — Аппроксимация энергии расплавов системы Bi-Ga. В одном случае с использованием только парциальных координационных чисел, в другом — с использованием информации о топологии многогранников Вороного

Четвертая глава посвящена исследованию системы SiO_2 при помощи DeePMD-потенциала. В разделе 4.1 приведены общие сведения по диоксиду кремния. Разделы 4.2 и 4.3 посвящены пассивному обучению потенциалов для SiO_2 , отмечено практически идеальное согласие с *ab initio* структурными и кинетическими данными. Исследован также вопрос размера тренировочной ячейки, отмечено, что он важен для корректного описания среднего порядка в расплаве и стекле SiO_2 . На рисунке 4

представлены сравнения экспериментальной и рассчитанной при помощи DeePMD-подхода структуры стеклообразного состояния SiO_2 .

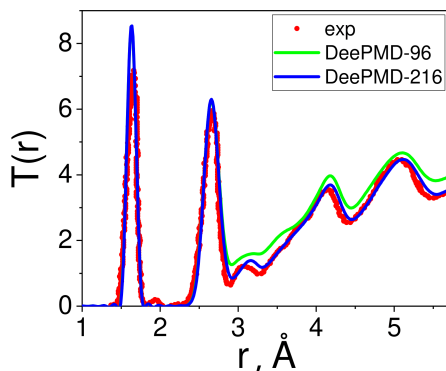


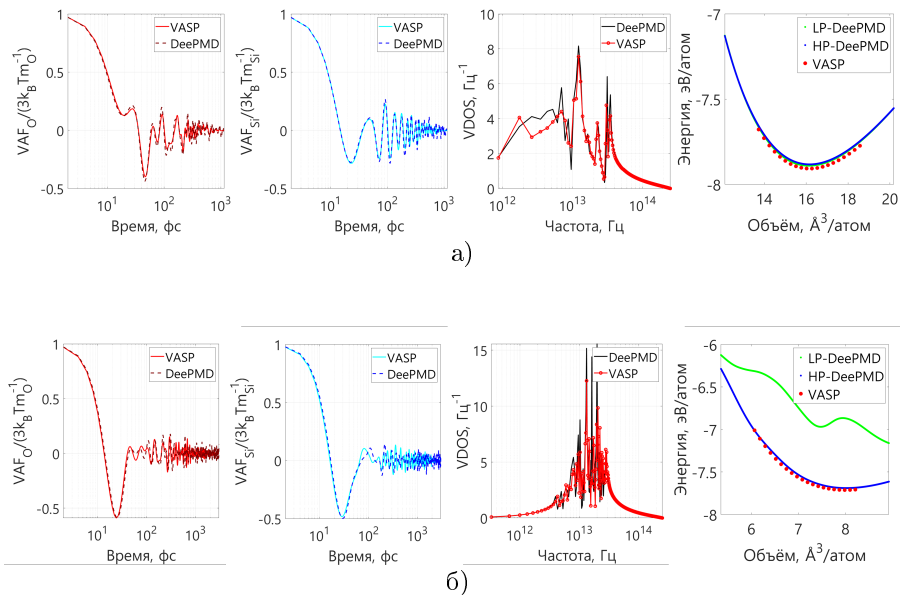
Рис. 4 — Сравнение расчетной и экспериментальной полной функции нейтронного рассеяния для SiO_2

Раздел 4.4 посвящен активному машинному обучению DeePMD-потенциала для SiO_2 . Отмечена хорошая достигнутая точность $\sigma_E = 5.77$ мэВ/атом при разбросе значений энергии 1 эВ/атом и $\sigma_F = 272$ мэВ/Å при диапазоне компонент сил в тренировочном наборе 30 эВ/Å.

В разделе 4.5 рассматривается переносимость DeePMD-потенциалов по типу «жидкость – кристалл». Показано, что DeePMD-потенциал натренированный на жидкости может воспроизводить *ab initio* уравнения состояния, автокорреляционные функции скорости и плотности колебательных состояний для кристаллических фаз. На рисунке 5 приведены примеры для самой устойчивой тетраэдрической (α -кварц) и октаэдрической (стишовит) фаз.

Раздел 4.6 посвящен возможностям при помощи DeePMD-потенциала, обученного только на жидкости, прогнозировать устойчивые кристаллические фазы. В комбинации с эволюционным алгоритмом USPEX удалось получить ряд тетраэдрических (при 0 ГПа) и октаэдрических (при 10 ГПа) фаз, определяемых как стабильные. Среди них при 0 ГПа оказался β -кристобалит, а при 10 ГПа самой стабильной была определена фаза стишовита, что соответствует эксперименту. Среднеквадратическое отклонение по энергии для данных кристаллических фаз между DeePMD и *ab initio* результатом оказалось порядка 30 мэВ/атом. Корреляционная зависимость для спрогнозированных фаз между DeePMD и *ab initio* расчетами приведена на рисунке 6.

В разделе 4.7 приведены промежуточные выводы по четвертой главе.



α -кварц (а) и стишовит (б)

Рис. 5 — Автокорреляционные функции скорости, плотности колебательных спектров и уравнения состояния, вычисленные в *ab initio* подходе и при помощи DeePMD-потенциала для α -кварца и стишовита

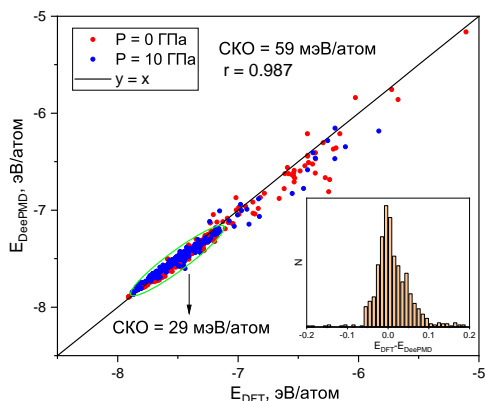
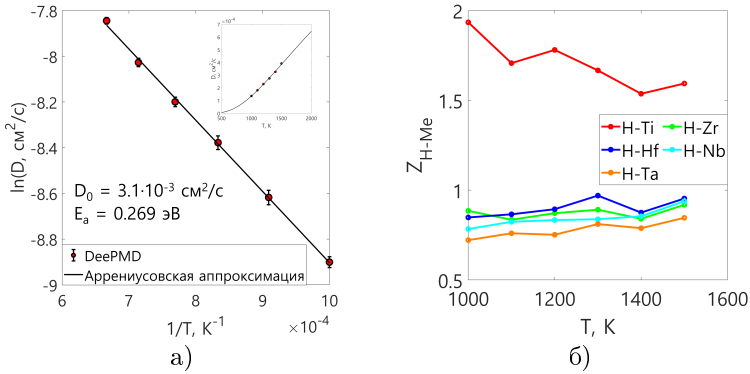


Рис. 6 — Корреляционные зависимости энергий для стабильных кристаллических структур SiO₂ в USPEX+DeePMD подходе

В **пятой главе** рассмотрено применение DeePMD-потенциала к ВЭСу TiZrHfNbTa-H . В разделе 5.1 приведены основные сведения о высокоэнтропийных сплавах и в частности о TiZrHfNbTa . Раздел 5.2 посвящен активному обучению потенциала для TiZrHfNbTa-H , показано, что достигнуто хорошее согласие по энергиям и силам с *ab initio* расчетами: $\sigma_E = 11$ мэВ/атом при разбросе значений энергий в обучающем наборе порядка 1 эВ/атом, $\sigma_F = 228$ мэВ/Å при разбросе значений компонент сил порядка 20 эВ/Å. Разделы 5.3, 5.4 и 5.5 посвящены верификации полученного потенциала по разнообразным структурным, кинетическим и упругим данным. Показано, что потенциал позволяет воспроизводить *ab initio* структурные и кинетические данные. Помимо этого отмечено, что потенциал дает результаты по постоянной решетки TiZrHfNbTa , парциальным коэффициентам самодиффузии и модулю всестороннего сжатия близкие к известным в литературе.

В разделе 5.6 рассмотрено поведение в ОЦК- TiZrHfNbTa атома водорода. Рассчитана температурная зависимость коэффициента диффузии водорода и парциальных координационных чисел «водород – металл» – рисунок 7. Отмечен Аррениусовский характер диффузии и довольно высокое (для ОЦК-металлов) значение энергии активации - 270 мэВ. Также видно, что координационное число «водород – титан» гораздо больше, чем для остальных пар «водород – металл» и имеет более ярко-выраженную температурную зависимость.

Для объяснения аномально-высокого значения координационного числа «H – Ti» была исследована зависимость энергии системы $\text{TiZrHfNbTa} + \text{H}$ в зависимости от состава того тетраэдрического междуузлия, в которое был помещен атом водорода. Помимо этого, была исследована энергия смешения систем «Чистый металл + водород» и посчитана энергия водорода в междуузлии того или иного состава по аддитивному способу. На рисунке 8 приведена энергия системы «ВЭС + водород» в междуузлиях различного состава, вычисленная при помощи DeePMD-потенциала непосредственно и при помощи аддитивного способа (по чистым компонентам). Из рисунка видно, что аддитивный подход не может быть использован при прогнозировании энергетического уровня водорода в том или ином междуузлии ВЭС. Более того видно, что имеется достаточно существенный разброс по энергиям для междуузлий одного и того же состава, что обеспечивается различным положением атомов в междуузлии и влиянием второй координационной сферы. Тем не менее из рисунка 8 видно, что наиболее низкой энергией обладает, когда атомы водорода помещены в междуузлия обогащенные титаном, что качественно объясняет высокое значение координационного числа «H – Ti».



Коэффициент диффузии (а) и координационные числа «Me – H» (б)

Рис. 7 — Температурные зависимости кинетических и структурных характеристик водорода в ОЦК-TiZrHfNbTa

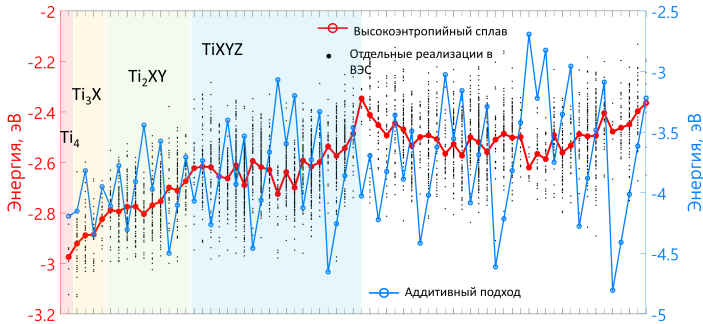


Рис. 8 — Энергия системы «TiZrHfNbTa + H» в зависимости от состава междоузлия, в котором находится атом водорода

Для количественной оценки температурной зависимости координационного числа «H – Me» можно воспользоваться простой формулой, учитывающей Больцмановскую вероятность водорода оказаться в междоузлии с энергией E^j , которое встречается с частотой ν^j

$$Z_{\text{H-Me}i} \sim \sum_j^{N_{int}} e^{-E^j/k_B T} \nu^j N_i^j,$$

где N_i^j – число атомов i -го металла, формирующее j -ое междоузлие, N_{int} – количество междоузлий различного состава (в нашем случае 70).

На рисунке 9 представлены температурные зависимости парциальных координационных чисел, вычисленные по приведенной формуле выше с использованием значений E^j , приведенных на рисунке 8. Также на рисунке приведены МД значения Z_{H-Me_i} .

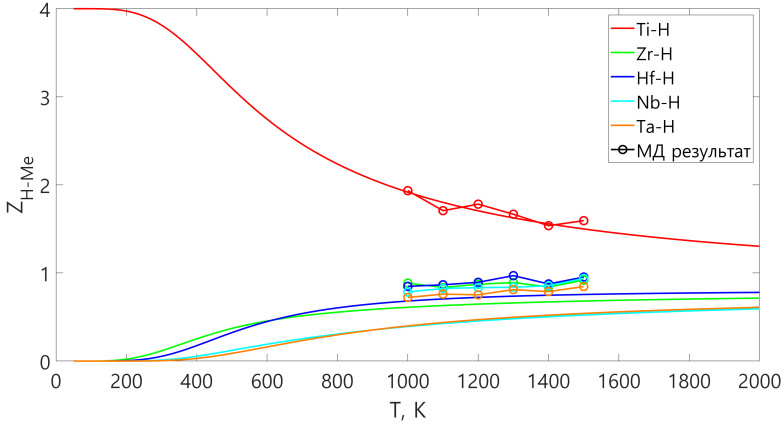


Рис. 9 — Температурные зависимости парциальных координационных чисел «Водород – металл» в системе TiZrHfNbTa-H

Раздел 5.7 содержит основные заключения по пятой главе.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. Параметризованы DeePMD-потенциалы для трех неупорядоченных систем: расплавы Vi-Ga во всем концентрационном диапазоне, SiO₂, TiZrHfNbTa-H. Данные потенциалы были верифицированы по *ab initio* данным – энергиям, силам, вириалам, структурным и кинетическим характеристикам. Также верификация была проведена по экспериментальным и теоретическим данным, доступным в литературе: во всех случаях продемонстрировано хорошее согласие по структурным, кинетическим и упругим свойствам.

2. МД моделирование расплавов системы Vi-Ga с параметризованными DeePMD-потенциалами показало:

- Не смотря на то, что в исходном тренировочном наборе были представлены конфигурации соответствующие полностью перемешанным расплавам системы Vi-Ga, данный потенциал оказался способным прогнозировать расслоение в данной системе. При этом верно определяется

концентрационный диапазон и несимметричность купола. Одновременно с этим несколько неверно определены температурный диапазон купола расслоения и положение максимума, однако, это может быть вызвано сильным неравновесными эффектами, связанными с большой скоростью МД охлаждения. Тем не менее, использование DeePMD-потенциалов может оказаться эффективным инструментом для прогнозирования расслоения и в более сложных системах.

– Структура расплавов системы Bi-Ga была исследована при помощи многогранников Вороного. Отмечено, что в расплавах чистых компонент усредненные топологические индексы MB ведут себя различным образом с изменением температуры: те индексы, что растут для Bi с увеличением температуры, убывают для Ga , и наоборот. Энергия расплавов была связана двумя способами со структурными характеристиками: через парциальные координационные числа (координационная модель) и через топологические индексы MB (топологическая модель). Показано, что для описания энергии расплавов Bi-Ga недостаточно использовать координационную модель, так как вклад в энергию от различных пар атомов зависит в том числе и от количества сторон грани MB, соединяющей атомы в паре: наиболее отрицательный вклад вносят 4- и 6-угольные грани для пар Ga-Ga и Bi-Bi , что и обеспечивает расслоение в данной системе. При этом грани для пар Bi-Bi вносят больший отрицательный вклад, чем для Ga-Ga , обеспечивая смещение купола расслоения в область малых концентраций висмута.

3. МД моделирование системы SiO_2 при помощи параметризованного DeePMD-потенциала показало:

– DeePMD-потенциалы, обученные на неупорядоченных конфигурациях, соответствующих высокотемпературному расплаву, способны воспроизводить структуру стеклообразного состояния. Однако, что является наиболее важным, данные потенциалы способны с *ab initio* точностью описывать уравнения состояния и колебательные спектры всех исследованных в данной работе кристаллических фаз: 9 тетраэдрических (α – β –кристобалиты, тридимиты и кварцы, могоанит, коэзит, кеатит) и 2 октаэдрических (сейферит, стишовит). Что указывает на глубокую связь между сетепобразующей жидкостью SiO_2 и кристаллическими фазами SiO_2 . Следует отметить также, что описать октаэдрические фазы удалось только при включении в обучающий набор конфигураций расплава высокого давления. Поскольку в тренировочном наборе присутствовали конфигурации только расплава, то вообще говоря полученный DeePMD-потенциал наряду с известными и исследованными фазами вероятно может описывать и метастабильные фазы и фазовые переходы между кристаллическими фазами.

– Использование DeePMD-потенциалов, обученных на жидкости, в комбинации с эволюционным алгоритмом USPEX в случае SiO_2 позволяет успешно прогнозировать устойчивые кристаллические фазы. Так, при

эволюционном поиске стабильных кристаллических фаз для SiO_2 при давлении 0 ГПа среди стабильных обнаруживается, например, β -кristобалит. А эволюционный поиск стабильных кристаллических структур SiO_2 при давлении 10 ГПа и вовсе показывает стишовит наиболее стабильной фазой диоксида кремния при данном давлении, что соответствует эксперименту. При этом все определенные стабильные структуры для низкого давления – тетраэдрические, для высокого – октаэдрические. Таким образом, использование DeePMD-потенциалов в комбинации алгоритмом USPEX может быть эффективным средством для быстрого прогнозирования возможных кристаллических фаз в системах, для которых они неизвестны, или известны не все.

4. МД моделирование системы TiZrHfNbTa-H с параметризованным DeePMD-потенциалом показало:

– DeePMD-потенциалы могут быть применены к системам с высокой размерностью композиционного пространства, к примеру шестикомпонентной системе TiZrHfNbTa-H . Производительность, обеспечиваемая данными потенциалами достаточна, чтобы к примеру исследовать диффузию водорода в кристаллической решетке ВЭС в широком диапазоне температур. Исследованная температурная зависимость коэффициента диффузии водорода в решетке ВЭС продемонстрировала слабые отклонения от закона Аррениуса, при этом энергия активации составила 0.27 эВ.

– Разброс по энергии системы «ВЭС + атом водорода» в зависимости от того, в тетраэдрическое междуузлие какого состава помещен атом водорода оказался довольно существенным – около 1 эВ. При этом самые глубокие уровни обеспечиваются междуузлиями, образованными в основном атомами титана – Ti_4 и Ti_3X . Использование простой формулы, учитывающий Больцмановскую вероятность и частоту встречи междуузлия того или иного состава позволило довольно точно объяснить наблюдаемую в расчете зависимость парциальных координационных чисел «Водород - металл». Также показано, что разброс по энергиям даже для междуузлия одного состава может составлять порядка 0.5 эВ – это может быть связано как с различными относительными положениями атомов в междуузлиях, так и с влиянием второй координационной сферы. Следует отметить, что такое распределение по энергиям в зависимости от состава междуузлия не может быть вычислено аддитивно: вычисленные энергии смешения водорода и чистых металлов не поддаются той же тенденции, что вычисленные для ВЭС.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы состоят в следующем:

– Использование параметризованных потенциалов для дальнейших исследований рассмотренных в работе систем;

- Расширение созданных *ab initio* баз данных новыми температурными, барическими, концентрационными областями, а также возможное увеличение размерности композиционных пространств (то есть добавление новых компонент к уже присутствующим в тренировочном наборе);
- Применение DeePMD-потенциалов к задаче прогнозирования расщепления новых, малоизученных многокомпонентных расплавах;
- Исследование явления переносимости по типу «жидкость – кристалл» для других (отличных от SiO_2) сетеобразующих систем;
- Исследование поведения водорода в кристаллической решетке ГЦК и ГПУ ВЭСов при помощи DeePMD-потенциалов. А также изучение влияния дефектов кристаллической структуры ВЭС на поведение водорода в таких системах.

Основные публикации автора по теме диссертации

Статьи автора по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Balyakin I.A.** Partial pair correlation functions of liquid TiZrHfNbTa high-entropy alloy / **I.A. Balyakin**, A.A. Yuryev, B.R. Gelchinski, A.A. Rempel // AIP Conference proceedings. Physics, Technologies and Innovation, PTI 2019. Proceedings of the VI International Young Researchers Conference. – 2019. – Vol. 2174. – 020082; 0.31 п.л./0.08 п.л. (*Web of Science, Scopus*).
2. **Balyakin I.A.** Ab initio molecular dynamics study of TiZrHfNbTa and VZrMoHfW liquid alloys / **I.A. Balyakin**, B.R. Gelchinski, A.A. Rempel // Materials Today Communications. – 2019. – Vol. 21. – 100627; 0.31 п.л./0.10 п.л. (*Web of Science, Scopus*).
3. **Balyakin I.A.** Machine learning interatomic potential for molten TiZrHfNb / **I.A. Balyakin**, A.A. Rempel // AIP Conference proceedings. Physics, Technologies and Innovation, PTI 2020. Proceedings of the VII International Young Researchers Conference. – 2020. – Vol. 2313. – 030037; 0.38 п.л./0.19 п.л. (*Web of Science, Scopus*).
4. **Balyakin I.A.** Ab initio molecular dynamics and high dimensional neural network potential study of VZrNbHfTa melt / **I.A. Balyakin**, A.A. Yuryev, B.R. Gelchinski, A.A. Rempel // Journal of Physics Condensed Matter. – 2020. – Vol. 32. – 214006; 0.69 п.л./0.17 п.л. (*Web of Science, Scopus*).
5. **Balyakin I.A.** Deep machine learning interatomic potential for liquid silica / **I.A. Balyakin**, S.V. Rempel, R.E. Ryltsev, A.A. Rempel // Physical Review E. – 2020. – Vol. 102. – 052125; 0.44 п.л./0.11 п.л. (*Web of Science, Scopus*).

6. Uporov S.A. Pressure effects on electronic structure and electrical conductivity of TiZrHfNb high-entropy alloy / S.A. Uporov, R.E. Ryltsev, V.A. Sidorov, S.Kh. Estemirova, E.V. Sterkhov, **I.A. Balyakin**, N.M. Chtchelkatchev // *Intermetallics*. – 2022. – Vol. 140. – 107394; 0.50 п.л./0.07 п.л. (*Web of Science, Scopus*).

7. **Balyakin I.A.** Deep learning potential for superionic phase of Ag₂S / **I.A. Balyakin**, S.I. Sadovnikov // *Computational Materials Science*. – 2022. – Vol. 202. – 110963; 0.50 п.л./0.25 п.л. (*Web of Science, Scopus*).

8. **Balyakin I.A.** Atomistic Calculation of the Melting Point of the High-Entropy Cantor Alloy CoCrFeMnNi / **I.A. Balyakin**, A.A. Rempel // *Doklady Physical Chemistry*. – 2022. – Vol. 502, № 1. – PP. 11-17; 0.44 п.л./0.22 п.л. (*Web of Science, Scopus*).

9. **Balyakin I.A.** Viscosity of liquid gallium: Neural network potential molecular dynamics and experimental study / **I.A. Balyakin**, A.A. Yuryev, V.V. Filippov, B.R. Gelchinski // *Computational Materials Science*. – 2022. – Vol. 215. – 111802; 0.38 п.л./0.09 п.л. (*Web of Science, Scopus*).

10. **Balyakin I.A.** Liquid-crystal Inheritance in Machine Learning Potentials for Network-Forming Systems / **I.A. Balyakin**, R.E. Ryltsev, N.M. Chtchelkatchev // *JETP Letters*. – 2023. – Vol. 117, № 5. – PP. 370-376; 0.44 п.л./0.15 п.л. (*Web of Science, Scopus*).

Кроме того, имеются 11 публикаций в сборниках трудов и тезисов докладов международных и всероссийских конференций.

Балякин Илья Александрович

Потенциалы глубокого машинного обучения для неупорядоченных систем:
применимость, переносимость, предсказательная способность

Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук

Подписано в печать _____._____._____. Заказ № _____

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж ____ экз.

Типография _____