

Механические свойства композита Al_2Ni_3 , армированного углеродной нанотрубкой, при одноосной деформации растяжения*

А.С. Нарсеев, П.В. Захаров, У.И. Янковская

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

В работе произведено моделирование металлматричного композита Al_2Ni_3 с армированием углеродными нанотрубками (УНТ). Интерес к таким материалам обусловлен, зачастую, уникальными свойствами композитов по сравнению с обычными металлами и сплавами. В данной работе моделирование произведено методом молекулярной динамики с последующими вычислениями на суперкомпьютере СПбПУ. Качественное описание взаимодействия обеспечено применением гибридной функции к межатомным потенциалам, полученным методом погруженного атома. Получены результаты для чистого интерметаллида Al_2Ni_3 и для Al_2Ni_3 -УНТ с различным количеством трубок в единице объема металла. Основными параметрами, которые оценивались в работе являются: предел упругости, предел прочности, деформация разрушения и нагрузка разрушения. Все параметры изучались в широком диапазоне температур от 300 до 1500 К. Это позволило отследить в динамике роль температурного фактора на параметры композита. Деформация прикладывалась к направлению кристалла, соответствующего [100] в индексах Миллера. Ось нанотрубки также располагалась вдоль этого направления. Полученные результаты показали ухудшение механических свойств композита по сравнению с чистым сплавом Al_2Ni_3 . «Нетипичная» ситуация обусловлена рядом факторов. В первую очередь это слоистая структура сплава вдоль этого направления. Внедрение нанотрубки привело к ослаблению связей между слоями разных типов атомов. Важную роль внесли и условия эксперимента в виде периодических граничных условий, накладываемых на модель. Данные результаты говорят о том, что вклад металлической матрицы и формирование дефектов в ней при внедрении нанотрубки в результирующие свойства композита являются решающими.

Ключевые слова: металлматричный композит, УНТ, метод молекулярной динамики, механические свойства композита, углеродные наноструктуры.

1. Введение

Композиты в наше время пользуются огромным интересом в качестве конструкционных материалов в различных сферах промышленности и науки. Их свойства, в отличие от чистых материалов, бывают более сбалансированы и эффективны [1]. Отдельный интерес представляют металлматричные композиты на основе интерметаллидов и низкоразмерных углеродных наноструктур. Такие материалы позволяют снизить плотность и повысить функциональные свойства. В данной статье мы рассмотрим характеристики композита Al_2Ni_3 -УНТ, его механические и структурные характеристики при одноосной деформации при различных температурах, ниже температуры плавления, и различной объемной доле нанотрубок. Металлматричные композиты являются активно развивающейся и перспективной отраслью благодаря своему набору свойств. Нанотрубки, а в частности углеродные нанотрубки, являются наиболее распространенным армирующим материалом, применяющимся для упрочнения. Сплавы на основе соединения Al_2Ni_3 нашли промышленное применение. Прежде всего они известны благодаря своим высокотемпературным свойствам (высокое сопротивление

* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-22-20038 (<https://rscf.ru/project/24-22-20038/>) и гранта Санкт-Петербургского научного фонда № 24-22-20038. Часть результатов работы была получена с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютерного центра Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (www.scc.spbstu.ru).

ползучести, сохранение прочностных характеристик при повышенных температурах, хорошая стойкость к окислению) Сплавы на основе алюминидов никеля применяют для изготовления литейных форм (в производстве стекла), штампов, валков для прокатки стальных заготовок, направляющих роликов при реализации процесса непрерывного литья, элементов муфельных печей и др.

Интерес к соединениям с Al очевиден, поскольку алюминиевые сплавы широко используются в различных технических устройствах: от бытовых до космических. Так, например, твердость композита Al/УНТ значительно возрастает в зависимости от массовой доли УНТ в нем. В работе [2] определили процентное содержание УНТ для максимальной твердости материала – 1,5 %. Полученный показатель в три раза выше, чем твердость чистого алюминия. Такие результаты обусловлены, помимо прочих факторов, хорошей адгезией Al-УНТ. По результатам исследований [3] видно, что чем больше плотность УНТ в композите, тем выше его жесткость и ниже масса.

Не менее важна такая характеристика как теплопроводность, она измеряется до и после испытаний на растяжение, позволяя выявить зависимость деформации от теплопроводности. Механизм разрушения при растяжении заключается в образовании трещин в металлической матрице и затем их последующее расширение до пустот. Этот вопрос разобран в работе [4].

Существует ряд проблем, связанных с получением композитов металл-углерод [1–5]. В частности трудности, связанные с контролем механических свойств, низкой адгезией металлов и нанотрубок, слабой дисперсностью УНТ в металлической матрице. Часть вопросов рассмотрена в нашей работе.

Распределение УНТ не менее важно, чем объемная доля УНТ. Так например, качественное диспергирование УНТ в слоистом композите Cu/УНТ позволило ему достичь высокой прочности. Слоистая структура обеспечила пластичность композита [5]. Также наличие УНТ позволяет контролировать размер зерен металлической матрицы, позволяет увеличить стабильность, закрепляя границы зерен.

Механические свойства никель-алюминиевого сплава рассмотрены нами при различных объемных долях нанотрубок (от 1,01 % до 5,06 %, радиус трубок равен 3,31 Å, количество варьируется от 1 до 4) при одноосном растяжении (вдоль оси трубок) методами молекулярной динамики. Моделирование деформации проводилось при различных температурах (300, 500, 700, 900, 1100 и 1500 K). В сравнении с чистым металлом прочность армированного композита снижается. При сравнении результатов видно, что прочность образцов уменьшается и при повышении температуры. Это связано со слоистой структурой композита и невысокой силой взаимодействия атомов Al-Ni, что не дает осевой прочности УНТ укрепить композит.

Экспериментальные методы исследования часто требуют много времени и усилий, и они не раскрывают кинетику процессов на атомном уровне. С появлением суперкомпьютеров и высокопроизводительных численных методов изучение многих явлений перешло в виртуальный мир. Методы молекулярно динамического моделирования в настоящее время являются общепринятым дополнением к экспериментам. Численные методы широко используются в качестве вспомогательных инструментов для прогнозирования и оценки лабораторных измерений.

В данной работе мы впервые рассчитали эти характеристики для данного материала. При этом следует сказать, что УНТ не всегда может быть эффективным армирующим материалом для металлматричных композитов при растяжении. Применение суперкомпьютерной техники позволило произвести достаточно число итераций для получения достоверного результата.

2. Методы и средства

Метод молекулярной динамики способен оперировать сотнями тысяч частиц, что удобно для понимания механизмов поведения материалов в наномасштабе и оценки механических свойств нанокompозитов.

Молекулярная динамика хорошо подходит для расчета взаимодействия металл-углерод на уровне частиц. Этой теме посвящено большое количество публикаций, в которых основное внимание уделяется компьютерному моделированию, например [6]. Благодаря атомному разрешению МД также используется для разработки и тестирования новых композитных

наноструктур с улучшенной межфазной адгезией и/или дисперсией нанонаполнителей. Например, авторы работы [7] с помощью МД протестировали новые конструкции матриц в композитах УНТ-Al и УНТ-Ni. Кроме того, в работе [8] метод МД был использован для углубленного изучения морфологии взаимодействия алюминия и графена. В работе [9] графен был использован в качестве нанонаполнителя для композитов на основе Cu с целью изучения влияния пористости на межфазную адгезию. Кроме того, в работе [10] провели МД-моделирование для изучения влияния никелевого покрытия на механическое поведение одностенных УНТ и композитов со алюминиевой матрицей. В результате оказалось, что в композите УНТ-Al с никелевым покрытием модуль Юнга значительно выше, чем в чистом композите УНТ-Al, несмотря на то, что модуль Юнга для УНТ с никелевым покрытием значительно ниже, чем для УНТ без покрытия. Они отметили, что передача возрастающей нагрузки между УНТ и алюминиевой матрицей в композите через никелевое покрытие может быть достаточно эффективной. Результаты также показывают, что Ni-покрытие нанотрубок резко увеличивает их межфазное соединение с алюминиевой матрицей. В работе [11] с помощью метода МД-моделирования оценивается механическое поведение композитного материала УНТ-Al при сжатии.

Данное исследование будет полезно при разработке композитов Al_2Ni_3 -УНТ, поскольку в нем представлена модель, способная прогнозировать жесткость.

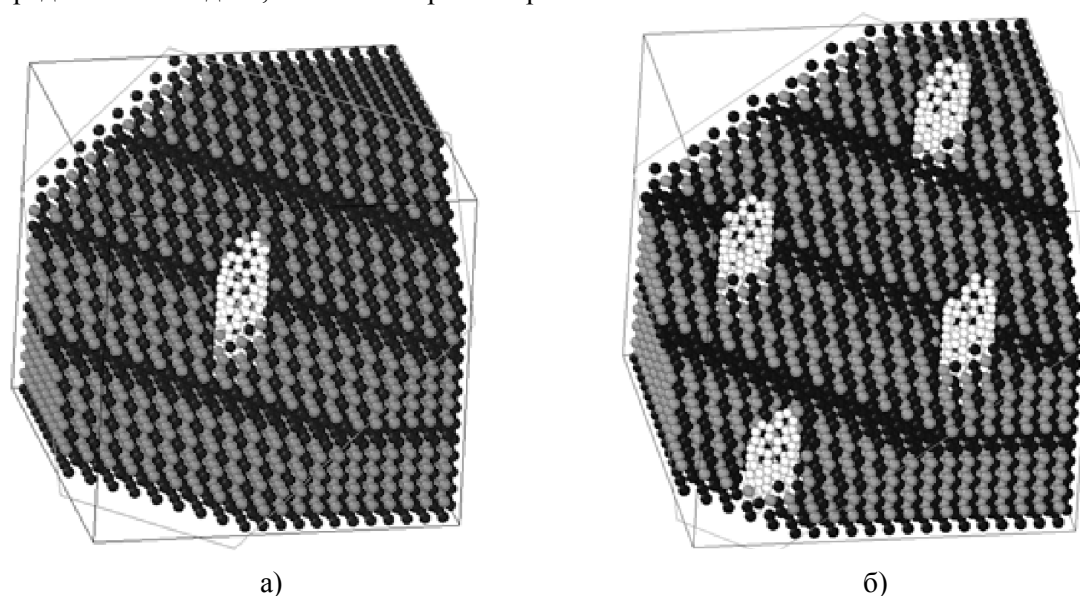


Рис. 1. Модели композита, армированного одной (а) и четырьмя (б) УНТ

В основе модели лежит гранецентрированный кубический кристалл интерметаллида Al_2Ni_3 постоянной решетки $a = 2,87 \text{ \AA}$. Линейные размеры составляют $58.3216 \text{ \AA} \times 58.3216 \text{ \AA} \times 58.3216 \text{ \AA}$. Оси X, Y и Z расположены вдоль кристаллографических направлений [100], [010], [001]. Периодические граничные условия накладывались на все трехмерные направления. Общее количество частиц варьировалось от 15984 до 16000 в зависимости от размера УНТ и их количества. Для изучения влияния температуры в монокристаллический металлический блок была интегрирована однослойная углеродная нанотрубка типа «зигзаг» вдоль оси Z (рис. 1а) с хиральными индексами (0,8), длиной $L = 58,32 \text{ \AA}$ и диаметром $D = 6,62$, количество трубок изменялось от 1 до 4, цилиндрическое отверстие было ориентировано по оси Z и по всей высоте Al_2Ni_3 , и все атомы металла внутри заданного цилиндрического пространства были удалены. Затем отверстие заполнялось УНТ, таким образом, обеспечивалось расстояние $3 \text{ \AA}$ между атомами C и Al_2Ni_3 вдоль границы раздела поликристалла. Эти параметры взаимной конфигурации показали минимум энергии.

Рассматривалась система с одной, двумя или четырьмя УНТ. Это было сделано для оценки вклада массовой и объемной доли в механические свойства кристаллов. В модели нанокompозита Al_2Ni_3 -УНТ с разным количеством нанотрубок использовались УНТ одинакового диаметра и хиральности (0,16). В таблице 1 приведены объемные и массовые доли углеродных нанотрубок

для всех моделей, использованных в данном исследовании. Периодические граничные условия применялись во всех направлениях, чтобы получить объемные свойства без эффектов краевой поверхности композита Al_2Ni_3 -УНТ. Основные структурные конструкции для моделирования были выполнены по программе AtomsK [12]. В качестве программного пакета для расчетов методом молекулярной динамики использовался «LAMMPS» [13]. Он обладает необходимым функционалом для данной работы и дальнейшего анализа деформации композитов. Ранее он показал себя как эффективный инструмент для анализа различных аспектов трансформации структуры кристаллических решеток в результате внешних воздействий, включая исследование дефектов динамических и топологических, устойчивости к нагреву кристаллов, армированных углеродными нанотрубками [14], анализ деформации. Для описания взаимодействия Al-Ni, Al-УНТ, Ni-УНТ был выбран потенциал EAM (модель погруженного атома). На начальном этапе была проведена минимизация энергии модели с последующей релаксацией 1 нс при заданной температуре и нулевом давлении. Это помогло избавиться от напряжения и достичь более стабильного состояния кристаллической структуры. Для визуализации результатов расчетов и их графического представления, последующего анализа использовалась программа OVITO [15]. На рис. 2 приведен пример модели композита Al_2Ni_3 -УНТ после первичной релаксации.

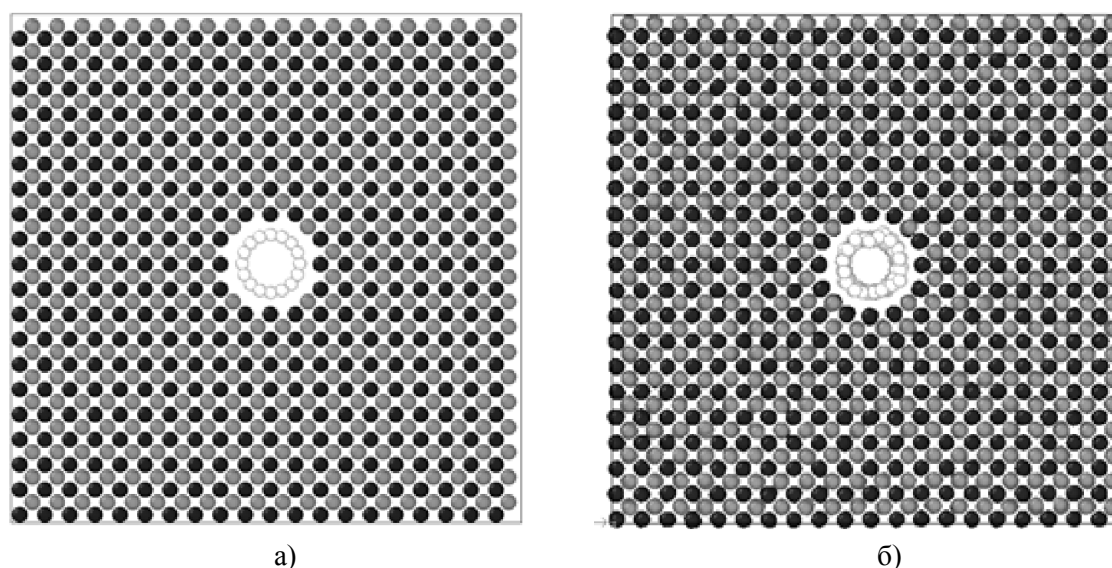


Рис. 2. Модель композита Al_2Ni_3 -УНТ до (а) и после (б) первичной релаксации

Механические напряжения рассчитываются на основе уравнения (1):

$$\sigma(r) = \frac{1}{\Omega} \sum_i \left(-m_i \dot{u}_i \otimes \dot{u}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} r_{ij} \otimes f_{ij} \right), \quad (1)$$

где Ω – общий объем; m_i – масса атома i ; u_i – скорость i -го атома; r_{ij} – расстояние между векторами положения r_i и r_j атомов i и j , соответственно; f_{ij} – межатомная сила, действующая на атом i со стороны атома j [16]. Ω рассчитывается в равновесном состоянии, а общий объем композита Al_2Ni_3 -УНТ рассчитывается как сумма объемов интерметаллида с отверстием и УНТ. Моделирование растяжения проводилось до тех пор, пока деформация ϵ не достигнет предельных значений (около 70 %). Расчеты проводились в рамках канонического ансамбля NVT в диапазоне температур 300–1500 К, с шагом по времени 0,5 фс. Также было проведено моделирование растяжения интерметаллида, армированного в другой плоскости, вдоль слоев Al, с теми же параметрами.

Для проведения описанной методики расчета применялись ресурсы суперкомпьютерного центра «Политехнический». Расчет таких задач является достаточно трудоемким процессом в силу большого количества частиц в модели и необходимости моделирования процесса растяжения/сжатия с учетом реальных скоростей деформации материалов. Для реализации

поставленных задач по расчету кривых деформации использовалось 3 вычислительных узла гетерогенного вычислительного кластера «Торнадо», каждый по 56 ядер. Данные вычислительные ресурсы позволили рассчитать каждую кривую деформации за 10 часов, что является приемлемым при решении такого масштаба задач.

3. Результаты и обсуждение

Количество УНТ и их объемная доля в металломатричных композитах оказывают большое влияние на их механические свойства. Большинство исследований показывает, что УНТ оказывают упрочняющее действие на металломатричные композиты. Считается, что хороший армирующий эффект углеродных нанотрубок в металломатричных композитах связан с высокой несущей способностью УНТ, обусловленной их высокой прочностью. Но в данном исследовании УНТ наоборот, сделали материал более хрупким. Мы можем предположить, что это связано со слоистой структурой композита и меньшими силами взаимодействия Al-Ni по сравнению с Al-C и Ni-C.

Объемная доля УНТ является одним из факторов, влияющих на механические свойства композитных материалов. На рис. 3 представлена зависимость напряжения от деформации композита Al_2Ni_3 -УНТ для моделей с различными объемными долями УНТ при различных температурах, а также для чистого композита. Все эти кривые имеют линейный участок в начале, представляющий собой упругую область. Переход в пластическую область почти незаметен, но вывод о его существовании можно сделать из характера изменения наклона прямой, она плавно становится более «пологой». Отмечено, что наклоны кривых напряжение-деформация для моделей с различными объемными долями УНТ незначительно уменьшаются с ростом температуры. Это связано с тепловыми флуктуациями, которые увеличивают скорости атомов при высоких температурах и делают нанокompозиты гораздо мягче [17]. При более высоких температурах, близких к температурам плавления, эти изменения практически исчезают.

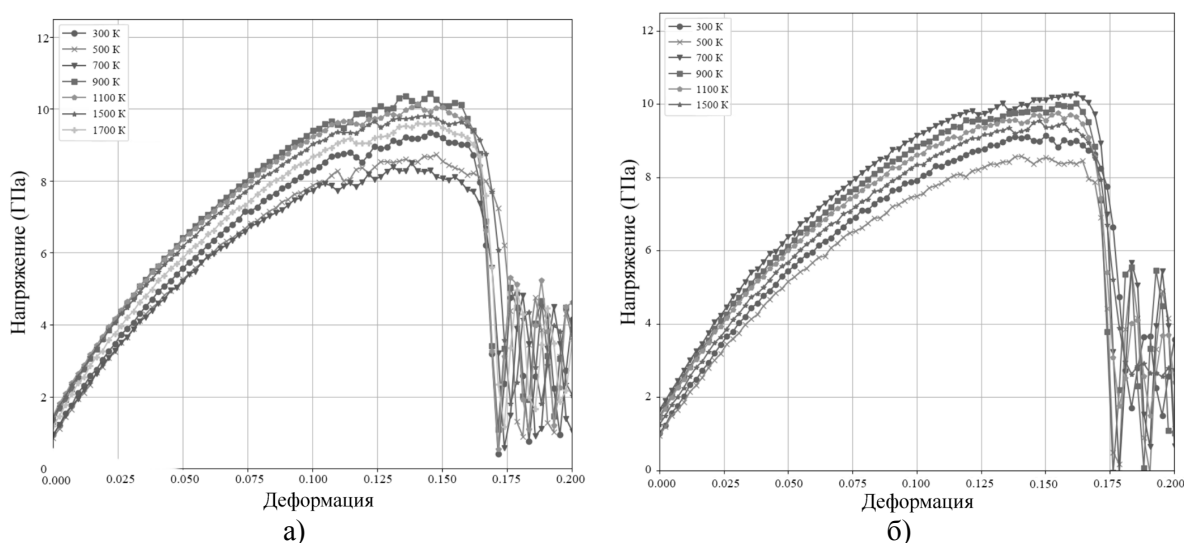


Рис. 3. Зависимости напряжения от деформации для моделей с 1 (а) и 2 (б) УНТ в качестве армирующих элементов при разных температурах

Тенденция на всех графиках имеет общий характер. Оценка результатов моделирования происходила согласно ГОСТу 1497-84.

Для наглядного понимания влияния температуры и объемной доли углеродных нанотрубок на механические свойства композита Al_2Ni_3 -УНТ были измерены значения модуля Юнга, предела прочности, деформации разрушения и предела текучести для исследуемой модели композита при растяжении. Они представлены в таблице 1. Результаты измерения модуля Юнга, предела прочности, деформации разрушения и предела текучести композита Al_2Ni_3 -УНТ при различных температурах представлены на рис. 4. Авторы работы [7] установили, что существует оптимальная объемная доля УНТ для композита. Если диаметр УНТ слишком мал, то большого

эффекта от армирования не будет. Если диаметр слишком велик, стабильность композитной системы снижается, и композит становится нестабильным при деформации. Наибольшее значение модуля Юнга при растяжении, равное 57,8 ГПа, измерено при 1 нанотрубке (с массовой долей 6,96 %) и температуре 300 К. От количества нанотрубок модуль Юнга не зависит напрямую исходя из графиков, но зависит от температуры. При ее увеличении модуль Юнга уменьшается.

Таблица 1. Механические характеристики металломатричных композитов Al_2Ni_3 -УНТ

Кол-во трубок	T, К	Предел упругости	Предел прочности	Деформация разрушения	Нагрузка разрушения
0	300	41,5	120,5	0,165	117,9
	500	44,2	116,4	0,160	115,2
	700	40,4	112,7	0,158	111,3
	900	44,7	108,0	0,162	108,0
	1100	44,8	104,6	0,155	104,3
	1500	44,0	98,5	0,154	97,2
1	300	57,8	105,8	0,168	100,3
	500	52,9	103,3	0,167	99,7
	700	52,4	99,2	0,166	86,9
	900	48,2	96,0	0,165	85,4
	1100	45,6	93,1	0,164	83,1
	1500	37,6	87,7	0,160	76,6
2	300	54,5	102,3	0,177	97,4
	500	47,8	99,7	0,169	95,3
	700	47,1	9,67	0,167	94,1
	900	41,5	9,38	0,170	89,5
	1100	37,1	90,5	0,174	86,2
	1500	35,7	84,4	0,171	78,6
4	300	40,3	88,4	0,178	83,1
	500	36,1	86,8	0,179	71,5
	700	39,4	84,5	0,171	77,1
	900	34,5	81,8	0,173	72,8
	1100	32,2	80,3	0,172	70,4
	1500	28,1	72,0	0,174	60,8

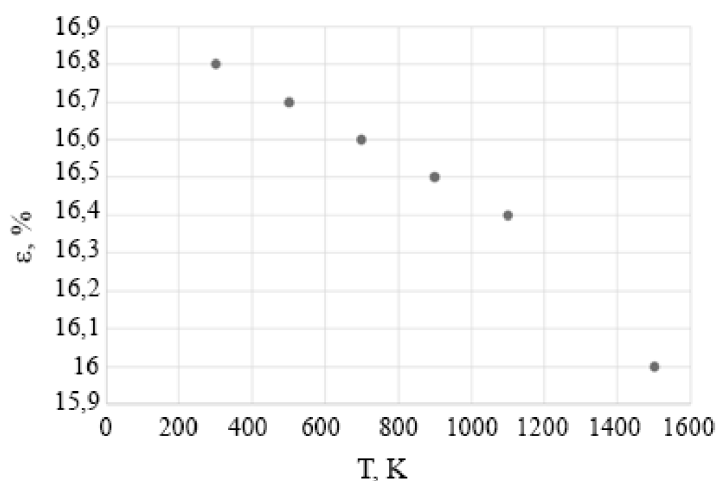


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения от температуры, при которой происходит разрушение УНТ

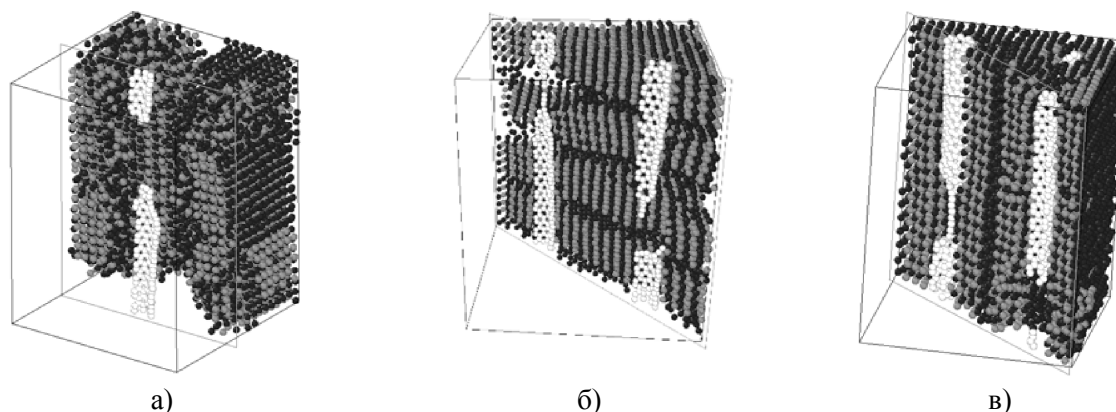


Рис. 5. Визуализация разрушения композита, содержащего 1 (а), 2 (б) и 4 (в) УНТ

Разрушение композита, армированного вдоль рассматриваемого направления, сопровождается формированием дислокационных петель. При этом само разрушение металлической матрицы происходит путем ее расслоения на стыке слоев Al и Ni.

4. Выводы

Таким образом, в данной работе методом молекулярной динамики исследованы механические свойства композита Al_2Ni_3 , армированного углеродными нанотрубками, при одноосном растяжении. Результаты показывают, что добавление углеродных нанотрубок незначительно влияют на модуль Юнга, изменяя его приблизительно на 11 % и уменьшает прочностные характеристики материала на величину порядка 40 %. Можно предположить, что это связано со структурой композита. Слои Al и Ni связаны друг с другом меньшей силой, чем атомы Al или Ni с УНТ, из-за этого происходит расслоение и образование дефектов, данное явление можно увидеть на рисунках выше. Предел текучести и деформация текучести композита Al_2Ni_3 -УНТ также не увеличиваются по сравнению с чистым композитом. Плотность нанотрубок играет важную роль, поскольку более высокая плотность УНТ приводит к еще большему снижению прочности. Температура при растяжении оказывает влияние на относительное удлинение и может вызвать разрыв УНТ, что приводит к уменьшению относительного удлинения почти на 12 %.

В целом, результаты данного исследования позволяют получить ценные сведения о механических свойствах композиционных материалов, армированных углеродными нанотрубками, что может помочь в разработке новых высокоэффективных материалов для различных областей применения. Значимость исследования заключается в возможности оптимизации свойств материала путем подбора соответствующей плотности и объемной доли углеродных нанотрубок, ориентации армирования, а также контроля температуры при растяжении, что приведет к созданию новых композитных материалов с заданными механическими свойствами.

Литература

1. Brigante D. New Composite Materials Selection, Design, and Application. Springer International Publishing Cham, 2014. 179 p. DOI: 10.1007/978-3-319-01637-5.
2. Abdullahi U., Maleque M.A., Ali M.Y. Hardness behaviour of carbon nanotube-aluminium nanocomposite using nanoindentation technique // Mater. Today Proc. 2019. Vol. 46. P. 6097–6101. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.03.333.
3. Rao P.K.V., RaghuKumar B., Veera Sai Chandh Y., Teja A. Finite element analysis of CNT reinforced aluminium composite subjected to mechanical loading // Mater. Today Proc. 2019. Vol. 16. P. 308–313. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.05.095.

4. Mansoor M., Shahid M. Fractographic evaluation of crack initiation and growth in Al-CNTs nanocomposite fabricated by induction melting // *Acta Phys. Pol. A*. 2015. Vol. 128. P. 276–278. DOI: 10.12693/APhysPolA.128.B-276.
5. Wang M., Yang X., Tao J. et al. Achieving high ductility in layered carbon nanotube/copper composite prepared by composite electrodeposition // *Diam. Relat. Mater.* 2020. Vol. 108. P. 107992. DOI: 10.1016/j.diamond.2020.107992.
6. Lee W., Jang S., Kim M.J., Myoung J.M. Interfacial interactions and dispersion relations in carbon-aluminum nanocomposite systems // *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19. P. 285701. DOI: 10.1088/0957-4484/19/28/285701.
7. Yazdandoost F., Boroujeni A.Y., Mirzaeifa R. Nanocrystalline nickel-graphene nanoplatelets composite: Superior mechanical properties and mechanics of properties enhancement at the atomistic level // *Phys. Rev. Mat.* 2017. Vol. 1. P. 076001. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.076001.
8. Roman R., Cranford S. Strength and Toughness of Graphdiyne/Copper Nanocomposites // *Adv. Eng. Mater.* 2014. Vol. 16. P. 862–871. DOI: 10.1002/adem.201400160.
9. Song H.Y., Zha X.W. Influence of nickel coating on the interfacial bonding characteristics of carbon nanotube-aluminum composites // *Comput. Mater Sci.* 2010. Vol. 49. P. 899–903. DOI: 10.1016/j.commatsci.2010.06.044.
10. Silvestre N., Faria B., Canongia Lopes J.N. Compressive behavior of CNT-reinforced aluminum composites using molecular dynamics // *Compos. Sci. Technol.* 2014. Vol. 90. P. 16–24. DOI: 10.1016/j.compscitech.2013.09.027.
11. Hirel P. Atomsk: A tool for manipulating and converting atomic data files Pierre Hirel // *Comput. Phys. Comm.* 2015. Vol. 197. P. 212–219. DOI: 10.1016/j.cpc.2015.07.012.
12. LAMMPS: Molecular Dynamics Simulator. URL: <http://lammps.sandia.gov/> (дата обращения: 17.08.2022).
13. Shelepev I.A., Bayazitov A.M., Korznikova E.A. Modeling of supersonic crowdion clusters in FCC lattice: Effect of the interatomic potential // *J. Micromechanics Mol. Phys.* 2021. Vol. 6. P. 2050019. DOI: 10.1142/S2424913020500198.
14. Янковская У.И., Захаров П.В. Устойчивость к нагреву кристалла платины, армированного углеродными нанотрубками // *Materials. Technologies. Design*. 2021. Т. 3, № 6. С. 64–67. DOI: 10.54708/26587572_2021_34664.
15. Stukowski A. Computational analysis methods in atomistic modeling of crystals // *J. Min. Met. Mat. Soc.* 2013. Vol. 66. P. 399–407. DOI: 10.1007/s11837-013-0827-5.
16. Yoon E.J., Stelson A.C., Orloff N.D. et al. The Effect of Annealing Thin Film Parylene C-Platinum Interfaces Characterized by Broadband Dielectric Spectroscopy // *Proceedings of the 21st International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Transducers 2021, Orlando, FL, USA, 20-24 June 2021*. P. 884–887. DOI: 10.1109/Transducers50396.2021.9495440.
17. Tiwari S.K., Singh H., Midathada A. et al. Study of Fabrication Processes and Properties of Al-CNT Composites Reinforced by Carbon Nano tubes-A Review // *Mater. Today Proc.* 2018. Vol. 5. P. 28262–28270. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.10.109.

Особенности выбора параметров для нейронной сети Бехлера—Парринелло на примере кристалла лития

А.Г. Потапов, А.В. Романов

Воронежский государственный университет

С момента публикации в 2011 году статьи Й. Бехлера о симметричных атомно-центрированных функциях для нейронных сетей было предпринято несколько успешных попыток разработать на их основе программы для поиска машинно-обучаемых межатомных потенциалов. Тем не менее, несмотря на очевидный прогресс в этой области, все еще существует проблема выбора параметров к функциям Бехлера—Парринелло для описания конкретных систем. В статье обсуждаются особенности подбора этих параметров на примере кристалла лития. Для тренировки нейросети был выполнен отжиг квантовой молекулярной динамикой с последующим обучением на полученных результатах.

Ключевые слова: нейросеть, межатомный потенциал, молекулярная динамика, функции Бехлера-Парринелло.

1. Введение

Являясь мощным инструментом теоретической химии, метод классической молекулярной динамики, тем не менее, имеет существенный недостаток. Для его использования необходимо знать межатомный потенциал, конструирование которого представляет известную сложность и требует больших временных затрат. С другой стороны, квантовая молекулярная динамика [1, 2] не имеет таких трудностей, однако необходимость больших вычислительных ресурсов делает этот метод малоприменимым для исследования больших структур.

Долгое время связующим звеном между этими двумя методиками было построение межатомных потенциалов по результатам квантово-химической модели. Однако с развитием аппаратных средств и программного обеспечения для нейронных сетей [3, 4] стало возможным «перекинуть мост» от квантовой молекулярной динамики к классической без значительных сложностей.

Важной вехой во внедрении нейронных сетей в молекулярную динамику стоит считать разработку специальных функций, описывающих ближнее окружение конкретного атома, например, полиномов Чебышева [5, 6] или функций Бехлера—Парринелло [7, 8]. Они позволили перейти от декартовой системы координат к описанию системы, допускающей трансляционную симметрию и, как следствие, неограниченное масштабирование. В последние несколько лет появился ряд программных пакетов, позволяющих обучать нейронные сети по результатам квантово-химической молекулярной динамики с использованием как центральных процессоров, так и связки процессора с графическими сопроцессорами. Одним из таких пакетов является нейронная сеть Fortnet [9].

Тем не менее, неразрешенными остаются сложности с подбором входных параметров для обучения нейронной сети. Выяснилось, что ожидаемый результат может быть получен за приемлемое время при наличии качественных исходных данных, однако эффективность обучения нейросети напрямую зависит от количества нейронов в скрытых слоях, вида и числа симметричных функций, их собственных параметров, а также от радиуса отсечки, сужающего диапазон рассматриваемых атомов в окружении. Недостаточное число нейронов приводит к невозможности точной аппроксимации даже при точно подобранных функциях, в то время как ширина и сдвиг центра гауссиан, угловое разрешение и другие дополнительные параметры, влияющие на эффективность их использования, также нуждаются в вычислении. Следует отметить, что в современных пакетных реализациях нейронных сетей, как правило, предложены собственные способы их расчета, однако полученные формулы на данный момент выводятся эмпирическим путем.

2. Теоретическая часть

Перед тем, как использовать функции Бехлера—Парринелло на реальных задачах, необходимо ознакомиться с их формулами и базовыми свойствами. Их проверка на простых тестовых примерах [10] показала наличие важных особенностей, связанных, в том числе, с порядком получаемой величины, которые нужно будет учитывать при дальнейшей работе.

2.1 Функции Бехлера—Парринелло

Ниже в (2)–(6) приведено математическое описание каждой из симметричных функций. Формула (1) содержит функцию отсечки, используемую для определения атомов, входящих в атомное окружение заданного атома.

$$f_c(R_{ij}) = \begin{cases} 0,5 \cdot \left[\cos\left(\frac{\pi R_{ij}}{R_c}\right) + 1 \right] & \text{для } R_{ij} \leq R_c \\ 0 & \text{для } R_{ij} > R_c \end{cases} \quad (1)$$

$$G_i^1 = \sum_j f_c(R_{ij}) \quad (2)$$

$$G_i^2 = \sum_j e^{-\eta(R_{ij}-R_s)^2} \cdot f_c(R_{ij}) \quad (3)$$

$$G_i^3 = \sum_j \cos(\kappa R_{ij}) \cdot f_c(R_{ij}) \quad (4)$$

$$G_i^4 = 2^{1-\zeta} \sum_{j,k \neq i}^{all} (1 + \lambda \cos \theta_{ijk})^\zeta e^{-\eta(R_{ij}^2 + R_{ik}^2 + R_{jk}^2)} f_c(R_{ij}) f_c(R_{ik}) f_c(R_{jk}) \quad (5)$$

$$G_i^5 = 2^{1-\zeta} \sum_{j,k \neq i}^{all} (1 + \lambda \cos \theta_{ijk})^\zeta \cdot e^{-\eta(R_{ij}^2 + R_{ik}^2)} \cdot f_c(R_{ij}) \cdot f_c(R_{ik}) \quad (6)$$

Здесь η – ширина гауссиан, регулирующая эффективное радиальное расширение функций симметрии; R_s – сдвиг центра гауссиан на определенный радиус; κ – параметр, определяющий период функции косинуса; θ – угол между всеми комбинациями из трех атомов, содержащих заданный атом; λ – параметр, отвечающий за ориентацию графика $G(\theta)$; ζ – параметр, регулирующий угловое разрешение, то есть плавность изменения значения функции G .

Функции G^1 , G^2 , G^3 относятся к группе радиальных и учитывают только взаимные меж-атомные расстояния. Функции G^4 , G^5 являются угловыми и учитывают более сложные изменения атомных конфигураций. Поскольку функции внутри одной группы обладают довольно схожими свойствами, в сети Fortnet по умолчанию используются только две из них, относящихся к разным категориям: G^2 и G^5 .

2.2 Необходимость нормализации

Для предварительного анализа свойств симметричных функций было осуществлено моделирование химической системы, состоящей из 4 атомов меди, расположенных в ГЦК-решетке, методом молекулярной динамики. Атомы были нагреты до 733 К. Предполагалось, что относительно высокое число степеней свободы в движущейся системе позволит наглядно продемонстрировать влияние не только радиальных, но и угловых функций на возможность аппроксимации ее энергии, график изменения которой с течением времени представлен на рис. 1.

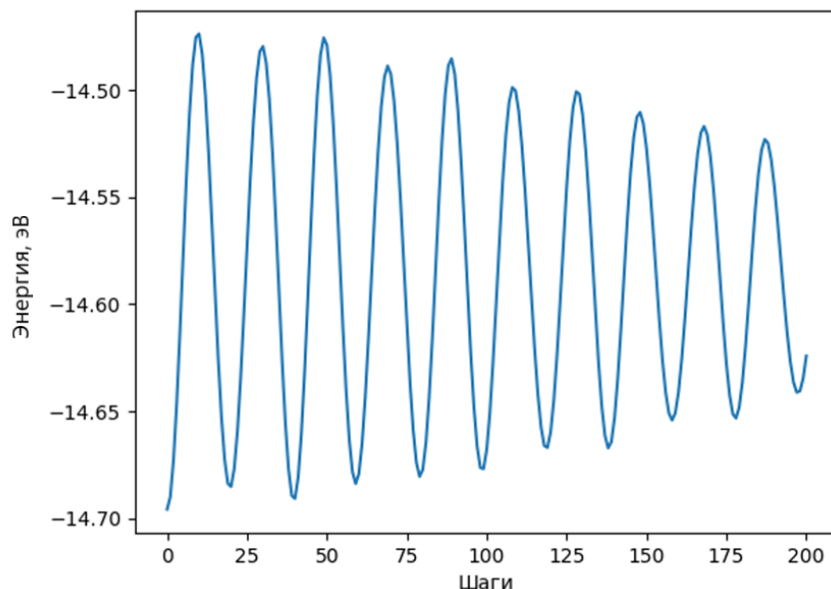


Рис. 1. Колебания энергии в ходе эксперимента с Cu_4

Для тестирования зависимости энергии от функций Бехлера—Парринелло были рассчитаны все возможные их линейные комбинации с единичными параметрами. Поскольку в данной системе невозможно выделить единственный неподвижный атом, относительно которого было бы удобнее всего рассматривать изменение всей конфигурации, было решено использовать сумму значений функций для каждого из 4 атомов. Некоторые из полученных графиков зависимости энергии системы от симметричных функций $E(G)$ представлены на рис. 2.

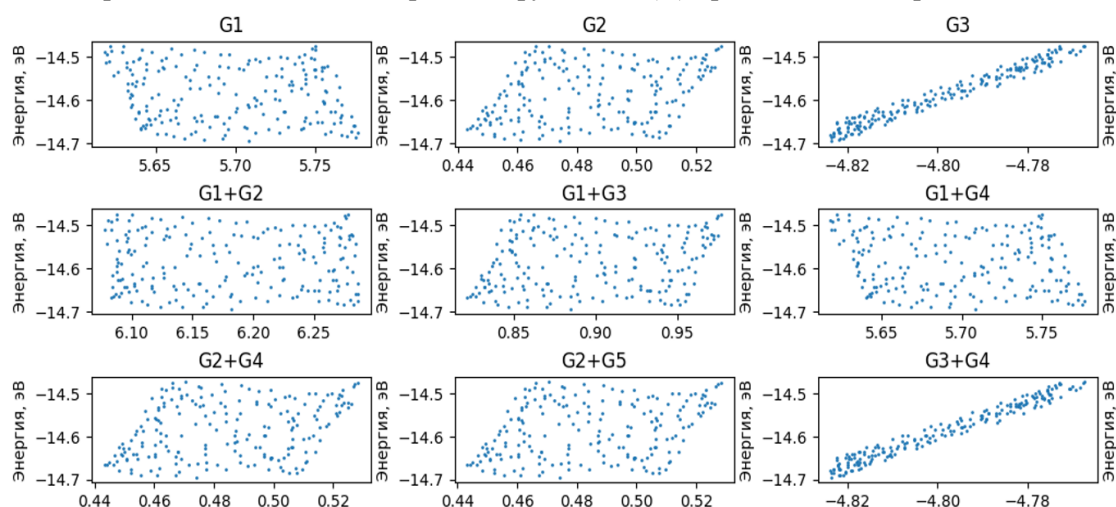


Рис. 2. Графики $E(G)$ для некоторых возможных линейных комбинаций G^1 – G^5

На рисунке видно, что некоторые из полученных графиков почти полностью совпадают, из чего был сделан вывод о наличии внутри симметричных функций определенной иерархии порядка: модули значений некоторых из них существенно превышают модули значений других ($|G^1| > |G^3| > |G^2| \gg |G^5| > |G^4|$), что приводит к несбалансированному их влиянию на конечный результат. Следовательно, необходимо использовать нормализацию при дальнейшей работе для компенсации данного эффекта.

Кроме того, наименьший разброс демонстрируют G^3 -подобные графики, что может быть связано с наличием в ее структуре формулы косинуса, хорошо описывающей затухающие периодические колебания энергии.

3. Практическая часть

В ходе исследования было проведено моделирование кристалла лития с ячейкой на 27 атомов в рамках квантовой молекулярной динамики. С помощью калькулятора ASE[11] / GPAW [12–13] были рассчитаны траектории движения атомов моделируемых систем, а также получены их потенциальная и полная энергии в каждый момент времени. На основании полученных данных было проведено обучение нейросети Fortnet с различными гиперпараметрами, в числе которых количество радиальных и угловых симметричных функций, число нейронов в скрытых слоях и радиус отсечки. Кроме того, были сопоставлены полученные значения G и полная энергия $E(G)$.

3.1 Величина датасета

В первом эксперименте было взято 27 атомов лития, был выполнен молекулярно-динамический отжиг с использованием динамики Langevin. В качестве начального распределения атомов по скоростям было выбрано распределение Максвелла-Больцмана при температуре в 300 К. Сходимость по температуре достигнута спустя 35000 шагов.

Полный объем полученных данных оказался не слишком удобным для первоначального тестирования влияния входных параметров модели Fortnet по причине высокой ресурсоемкости, в связи с чем были взяты лишь 372 точки расчета с шагом в 64 точки (для охвата значительной доли области анализа). Было использовано два скрытых слоя BPNN с 2 нейронами в каждом из них, 10 радиальных и 10 угловых симметричных функций. Радиус отсечки составил 20 Å (достаточно, чтобы захватить все 27 атомов). Обучение происходило в течение 5000 итераций. Сравнение исходной (DFT) и предсказанной (NN) энергий представлено на рис. 3.

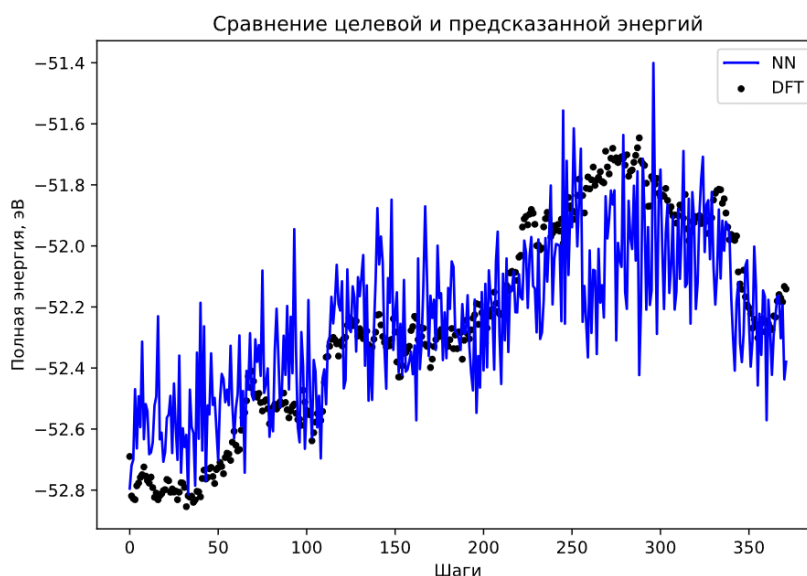


Рис. 3. Результаты работы сети Fortnet для 372 точек и 20 симметричных функций

Как видно, точность предсказания полученной модели крайне низка, она описывает лишь общую тенденцию изменения энергии и демонстрирует слишком большой процент выбросов. На рис. 4 представлен график изменения энергии в зависимости от суммы полученных значений функций Бехлера—Парринелло. Видно, что одним и тем же значениям G соответствует слишком широкий спектр значений E , что может свидетельствовать о том, что данный набор входных параметров не подходит для описания заданной системы.

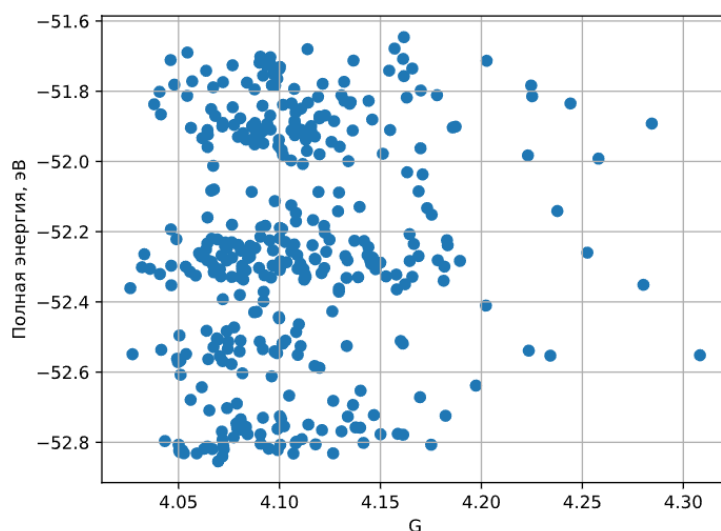


Рис. 4. График $E(G)$ для 372 точек и 20 симметричных функций

На втором этапе тестирования было взято большее количество шагов для предыдущего расчета, были внесены изменения в способ формирования входных данных: вместо охвата всего временного отрезка были взяты лишь первые 2000 значений подряд, что позволило работать с данными, скорость изменения которых приближена к реальной. Было существенно увеличено число нейронов в скрытых слоях: по 27 в каждом из двух слоев BPNN. Кроме того, результаты предыдущего эксперимента дали основание полагать, что число симметричных функций также нуждается в увеличении, поэтому для новой модели было взято 25 радиальных и 25 угловых функций. Для обучения оказалось достаточно 4283 итерации, после чего средняя ошибка MSE составила порядка $5,95 \cdot 10^{-6}$, что меньше целевого значения. Время обучения на 12 ядрах процессора Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2680 v3 @ 2.50GHz составило 12,2 минут. Итоговый график сравнения исходной и предсказанной энергий можно видеть на рис. 5.

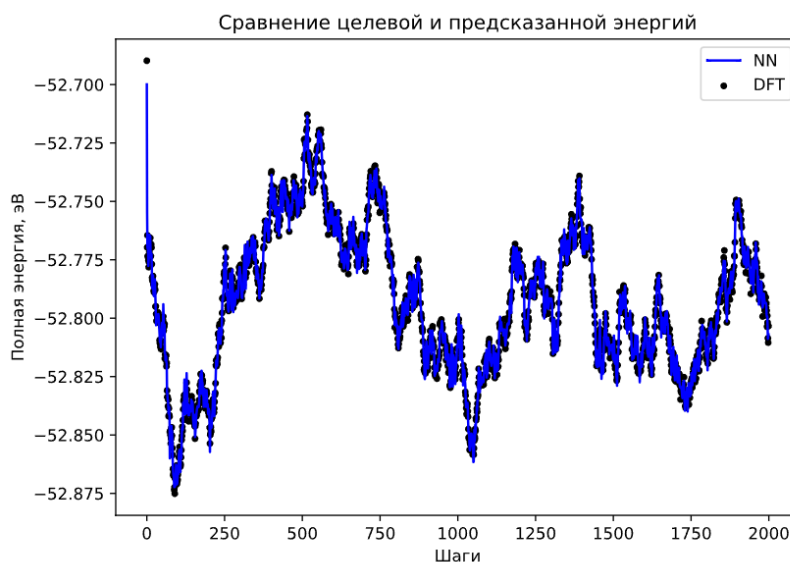


Рис. 5. Результаты работы сети Fortnet для 2000 точек и 50 симметричных функций

На графике видно, что первая точка сильно выделяется из общего диапазона. Она связана с начальным приближением и не имеет значения для последующих расчетов. Кроме того, особое внимание стоит уделить графику $E(G)$, изображенному на рис. 6. Видно, что для одного и того же значения суммы значений всех 50 функций Бехлера—Парринелло относительно нулевого атома степень изменчивости энергии заметно меньше, чем на рис. 4. Тем не менее, она все еще гораздо больше, чем можно наблюдать на рис. 5, что было бы невозможно при использовании

сетью Fortnet линейной комбинации значений G для аппроксимации энергии. Следовательно, полученные 50 значений следует рассматривать как отдельные переменные, которые нельзя информативно изобразить на двумерном графике.

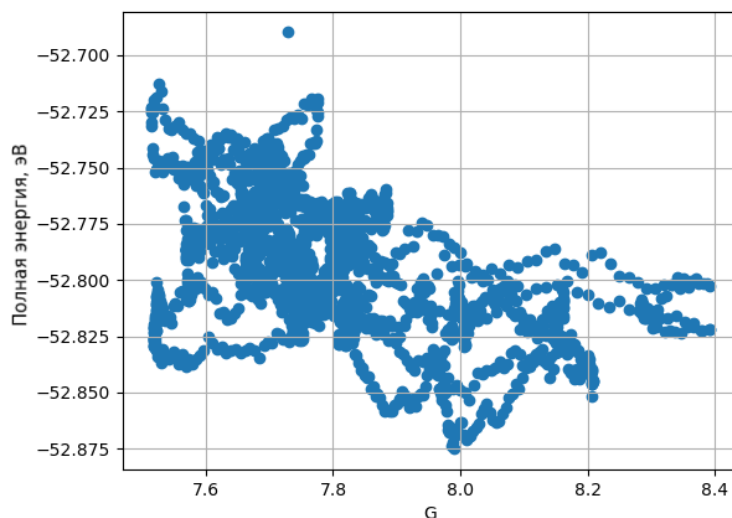


Рис. 6. График $E(G)$ для 2000 точек и 50 симметричных функций

3.2 Влияние радиуса отсечки

Изменение задаваемого радиуса отсечки при сохранении величины датасета, числа нейронов в скрытых слоях и самих симметричных функций способно оказать видимое влияние на результат. С одной стороны, его уменьшение способно упростить формат входных данных и ускорить обучение (450 сек. для $R_c = 8 \text{ \AA}$ против 715 сек. для $R_c = 20 \text{ \AA}$ для 12 нейронов в каждом из 2 скрытых слоев). Однако при детальном рассмотрении можно заметить появление лишних всплесков на графике предсказанной энергии, что свидетельствует о недостаточной точности обучения (ср. рис. 5 и рис. 7).

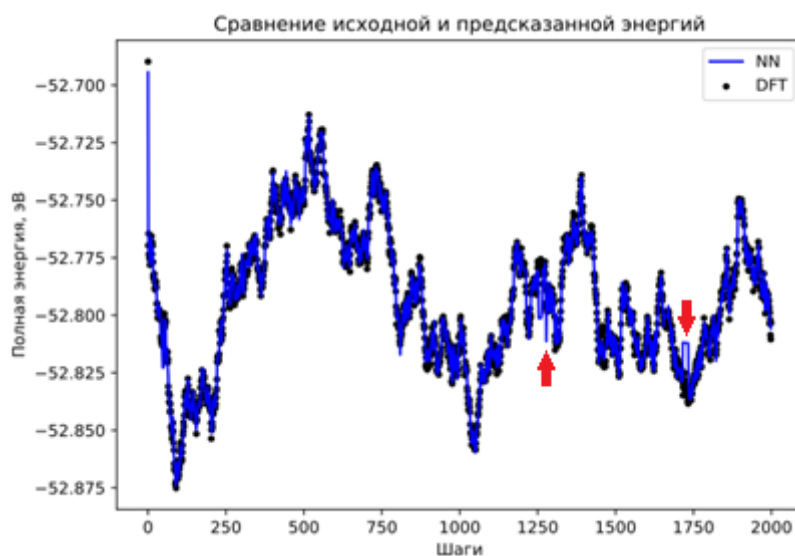


Рис. 7. Результаты работы сети Fortnet для 27 и 27 нейронов, 50 функций, $R_c = 8 \text{ \AA}$

3.3 Вид симметричных функций

Ручное задание разнообразных сочетаний используемых симметричных функций при их общем неизменном числе, равном 24, и радиусе отсечки $R_c = 8 \text{ \AA}$ позволило сделать некоторые выводы касательно их собственной эффективности. Были рассмотрены комбинации $12G^1 + 12G^4$,

$12G^1+12G^5$, $12G^2+12G^4$, $12G^2+12G^5$, $6G^1+6G^2+12G^4$, $6G^1+6G^2+12G^5$, $12G^1+6G^4+6G^5$, $12G^2+6G^4+6G^5$, $6G^1+6G^2+6G^4+6G^5$. Наименее удачной стала комбинация $12G^1+12G^4$ (см. рис. 8). Наиболее эффективной — комбинация $12G^2+6G^4+6G^5$ (см. рис. 9).

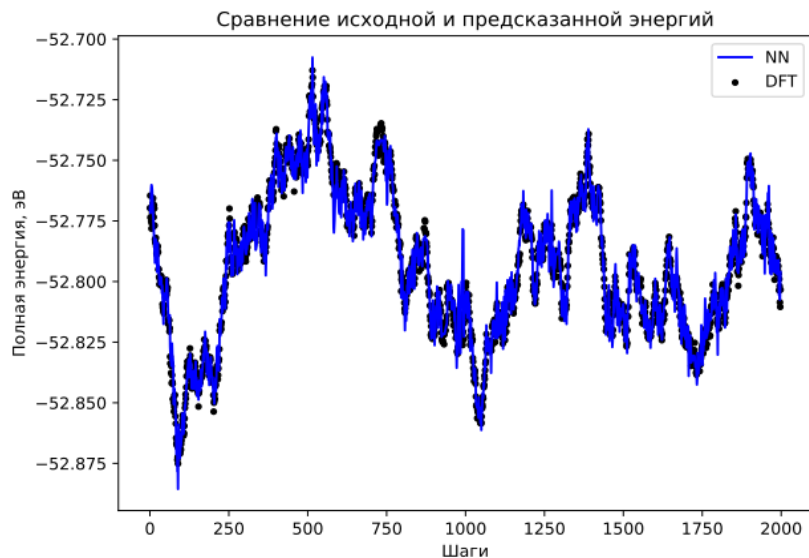


Рис. 8. Результаты работы сети Fortnet для $12G^1+12G^4$, $R_c = 8 \text{ \AA}$

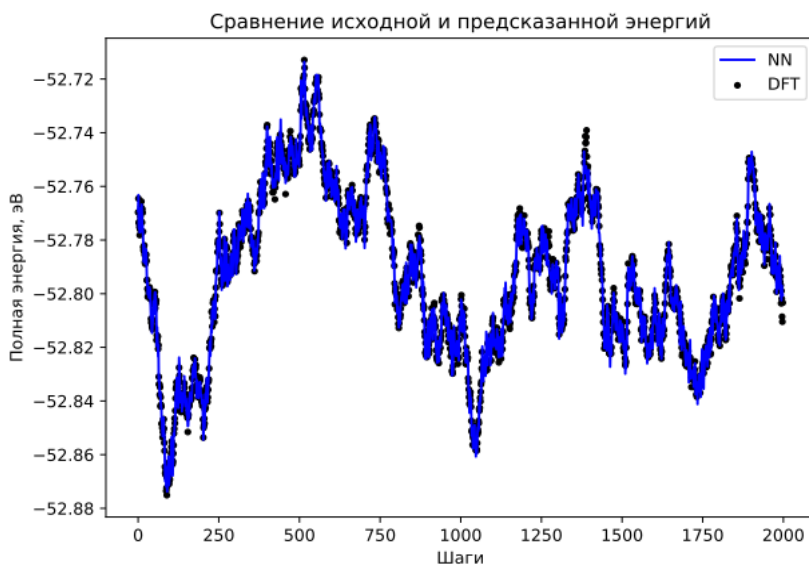


Рис. 9. Результаты работы сети Fortnet для $12G^2+6G^4+6G^5$, $R_c = 8 \text{ \AA}$

3.4 Число симметричных функций

Помимо описанных ранее моделей были опробованы другие варианты изменения гиперпараметров с целью выявления наиболее эффективных сочетаний. В частности, уменьшение числа симметричных функций с 50 до 12 привело, с одной стороны, к значительному замедлению обучения (потребовалось 16507 итераций и 32,9 минут), но, с другой стороны, несколько снизило процент шумовых осцилляций, что могло положительно сказаться на обобщающей способности модели. Результирующий график можно наблюдать на рис. 10.

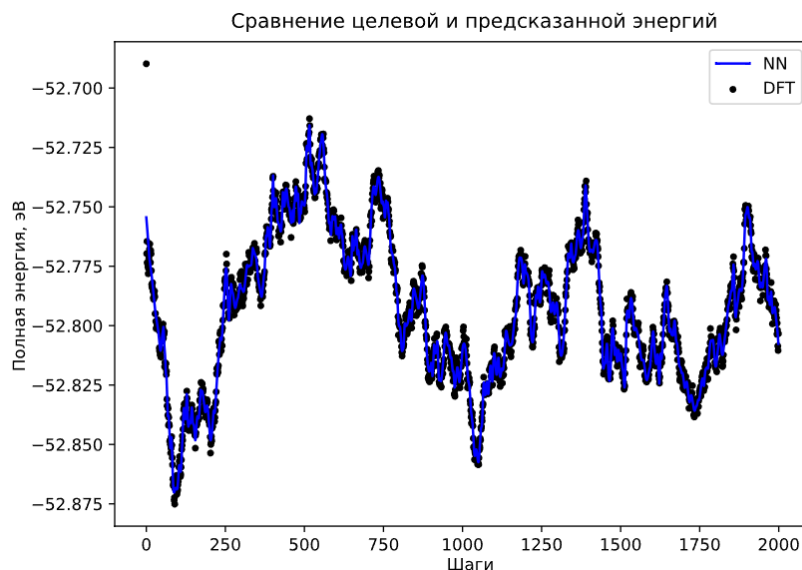


Рис. 10. Результаты работы сети Fortnet для 2000 точек и 12 симметричных функций

Кроме того, попытка уменьшить число нейронов до 13 в каждом из двух скрытых слоев привела к чуть менее точным результатам ($MSE = 1,43 \cdot 10^{-5}$) при практически неизменной скорости обучения (около 11 минут).

4. Заключение

На основе датасета для кристалла лития, полученного методом квантовой молекулярной динамики, показано, что с помощью нейронной сети возможно аппроксимировать значение полной энергии системы в каждый момент времени, основываясь только на данных о взаимных межатомных расстояниях и валентных углах. Переводя декартовы координаты атомов в базисный набор симметричных функций Бехлера—Парринелло, программа учитывает трансляционную и вращательную симметрию получающихся атомных конфигураций, что делает возможным использование результатов обучения нейросетевой модели в классической молекулярной динамике.

Тем не менее, существует набор параметров, оказывающих непосредственное влияние на степень совпадения исходной и предсказанной энергий. В частности, большое значение имеет выбор качественных и достаточно полных исходных данных. Чем более детальным и плавно меняющимся является массив расстояний, углов и энергий, тем более корректными получаются результирующие графики.

Еще одним важным фактором является число нейронов в скрытых слоях нейронной сети. Близкое к числу атомов число нейронов в проведенных экспериментах являлось минимально необходимым, поскольку с его уменьшением точность обучения начинала неизменно падать, а время обучения — расти.

Наконец, количество выбираемых радиальных и угловых симметричных функций напрямую зависит от самой рассматриваемой системы. Чем больше это число, тем более многомерным становится признаковое пространство, подаваемое на вход нейронной сети, задача которой заключается в установлении функциональной зависимости между ним и одномерным целевым вектором энергий. По этой причине становится крайне затруднительно (а при большом числе функций невозможно) оценить возможность нахождения такой связи, исходя из графического отображения зависимости $E(G)$. Увеличивается число параметров нейронной сети, а вместе с ним и вероятность переобучения.

В то же время работа с относительно небольшим числом симметричных функций может быть более эффективной в плане перспективного применения нейросети для оценки новых данных, но занимать больше времени, поскольку гибкость процесса обучения, связанная с быстрой и масштабной коррекцией весовых коэффициентов модели, снижается. Так или иначе,

получаемые модели способны выдать корректные результаты для самых разных входных параметров, причем лучше всего показало себя сочетание функций $G^2+G^4+G^5$.

В дальнейшем планируется расширить набор исследуемых систем, чтобы выявить новые закономерности в использовании различных параметров нейронной сети и функций Бехлер—Парринелло.

Литература

1. Marx D., Hutter J. Ab initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods // Cambridge University Press. 2009. Vol. 63, no. 3. 567 p. DOI: 10.1017/CBO9780511609633.
2. Kirchner B., di Dio P.J., Hutter J. Real-World Predictions from Ab Initio Molecular Dynamics Simulations // Topics in Current Chemistry. 2011. Vol. 307. P. 109–153. DOI: 10.1007/128_2011_195.
3. Kyuhyun L., Dongsun Y., Wonseok J. et al. SIMPLE-NN: An efficient package for training and executing neural-network interatomic potentials // Computer Physics Communications. 2019. Vol. 242. P. 95–103. DOI: 10.1016/j.cpc.2019.04.014.
4. Blank T.B., Brown S.D., Calhoun A.W. et al. Neural network models of potential energy surfaces // The Journal of Chemical Physics. 1995. Vol. 103, no. 10. P. 4129–4137. DOI: 10.1063/1.469597.
5. Lindsey R.K., Fried L.E., Goldman N. ChIMES: A force matched potential with explicit three body interactions for molten carbon // Journal of Chemical Theory and Computation. 2017. Vol. 13, no. 12. 8 p. DOI: 10.1021/acs.jctc.7b00867.
6. Lindsey R.K., Fried L.E., Goldman N. et al. Active learning for robust, high-complexity reactive atomistic simulations // The Journal of Chemical Physics. 2020. Vol. 153, no. 13. 16 p. DOI: 10.1063/5.0021965.
7. Behler J. Constructing High-Dimensional Neural Network Potentials: A Tutorial Review // International Journal of Quantum Chemistry. 2015. Vol. 115, no. 16. 19 p. DOI: 10.1002/qua.24890.
8. Behler J. Atom-centered symmetry functions for constructing high-dimensional neural network potentials // The Journal of Chemical Physics. 2011. Vol. 134, no. 3. 14 p. DOI: 10.1063/1.3553717.
9. van der Heide T., Kullgren J., Broqvist P. et al. Fortnet, a software package for training Behler Parrinello neural networks // Computer Physics Communications. 2023. Vol. 284. 13 p. DOI: 10.5281/zenodo.5969907.
10. Потапов А.Г., Романов А.В. Моделирование межатомного потенциала по результатам квантово-химического расчета с использованием симметричных функций Бехлера-Парринелло // Труды молодых ученых факультета компьютерных наук ВГУ. 2024. № 4. С. 215–222.
11. Larsen A.H., Mortensen J.J., Blomqvist J. et al. The Atomic Simulation Environment – A Python library for working with atoms // J. Phys.: Condens. 2017. Vol. 29, no. 27. 31 p. DOI: 10.1088/1361-648X/aa680e.
12. Mortensen J.J., Larsen A.H., Kuisma M. et al. GPAW: An open Python package for electronic structure calculations featured // J. Chem. Phys. 2024. Vol. 160, no. 9. 42 p. DOI: 10.1063/5.0182685.
13. Mortensen J.J., Hansen L.B., Jacobsen K.W. Real-space grid implementation of the projector augmented wave method // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71, no. 3. 11 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.035109.