

Постановка задачи

Даны силы, действующие на атомы $F_i(r_i)$, энергии атомных конфигураций E_i и компоненты тензора напряжений σ_{ij} .

Требуется для сложной потенциальной формы ADP (Angular Dependent Potential) найти такие коэффициенты, при которых физические параметры в молекулярно-динамических расчетах с потенциальной формой при данных коэффициентах находятся в соответствии с DFT-расчетами (DFT, англ. Density Functional Theory).

Особенности задачи

Обучающая выборка для данной задачи создается с помощью программ DFT-расчетов, таких как VASP, Siesta. В качестве оптимизатора используется Potfit, но рассматривается разработка собственного ПО. Potfit использует метод «сопоставления по силе» (force matching) с применением алгоритмов Powell и Simulated Annealing (симуляции отжига).

Angular dependent potential (ADP)

Основа – модель погруженного атома (Embedded atom model, EAM):

$$E_{\text{total}} = \frac{1}{2} \sum_{i < j}^N \Phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(n_i) \quad \text{where} \quad n_i = \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij})$$

Модификация в формате ADP – добавлены члены, описывающие нецентральные компоненты:


$$E_{\text{total}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j(j \neq i)}^N \Phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(n_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} (\mu_i^\alpha)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha,\beta} (\lambda_i^{\alpha\beta})^2 - \frac{1}{6} \sum_i v_i^2$$

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ КОМПОНЕНТОВ

$\frac{1}{2} \sum_{i < j}^N \Phi_{ij}(r_{ij})$ - парное (электростатическое) взаимодействие

$\sum_i F_i(n_i)$ - энергия взаимодействия электрона с локальной плотностью n_i других электронов

$\mu_i^\alpha = \sum_{j \neq i} u_{ij}(r_{ij}) r_{ij}^\alpha$ - мера дипольного вклада

$\lambda_i^{\alpha\beta} = \sum_{j \neq i} w_{ij}(r_{ij}) r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta$ - мера квадрупольного вклада

$\nu_i = \sum_\alpha \lambda_i^{\alpha\alpha}$ - след тензора λ

Потенциал базируется на теории функционала плотности (англ. density functional theory, DFT).

Основная цель теории функционала плотности — при описании электронной подсистемы заменить многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью. Это ведет к существенному упрощению задачи, поскольку многоэлектронная волновая функция зависит от $3N$ переменных — по 3 пространственных координаты на каждый из N электронов, в то время как плотность — функция лишь трёх пространственных координат.

Способы представления в табулированном виде

1. Potfit, табулированный формат:

Для описания системы с N типами атомов нужно $N(3N+7)/2$ потенциалов.

Порядок в файле потенциала для N типов атомов (в силу симметрии некоторые исключены):

$$\begin{aligned} &\Phi_{00}, \dots, \Phi_{0N}, \Phi_{11}, \dots, \Phi_{1N}, \dots, \Phi_{NN} \\ &\quad \rho_0, \dots, \rho_N \\ &\quad F_0, \dots, F_N \\ &\quad u_{00}, \dots, u_{0N}, u_{11}, \dots, u_{1N}, \dots, u_{NN} \\ &\quad w_{00}, \dots, w_{0N}, w_{11}, \dots, w_{1N}, \dots, w_{NN} \end{aligned}$$

2. LAMMPS, табулированный формат:

строки 1,2,3 = комментарии (игнорируются)

строка 4: Nelements Element1 Element2 ... ElementN

строка 5: Nrho, drho, Nr, dr, cutoff

Далее, для каждого элемента:

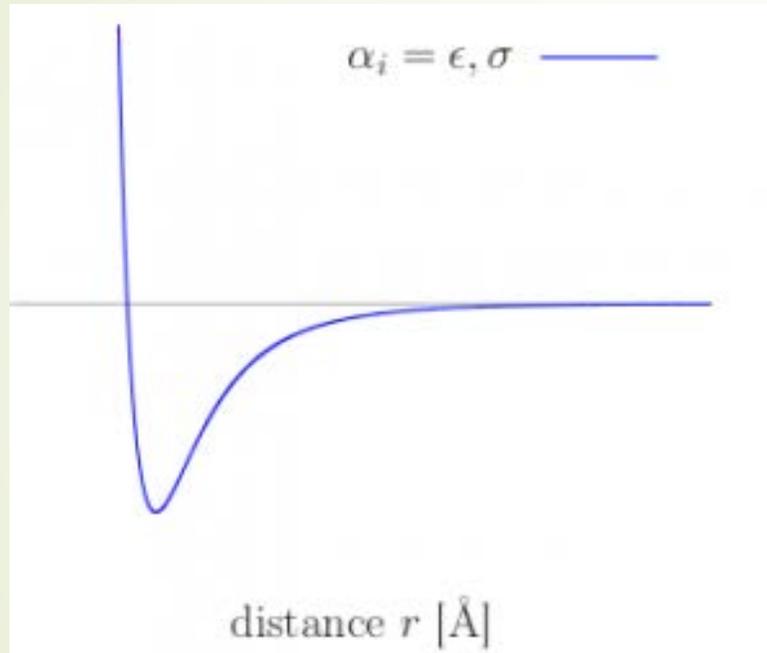
строка 1 = atomic number, mass, lattice constant, lattice type (e.g. FCC)

функция погружения $F(\rho)$ (Nrho значений)

Функция плотности $\rho(r)$ (Nr значений)

Далее табулируется $\phi(r)$ для всех пар с $i \geq j$ в порядке: $i, j = (1,1), (2,1), (2,2), (3,1), (3,2), (3,3), (4,1), \dots,$
(Nelements, Nelements), в единицах $r \cdot \phi$

Аналитический способ задания



Пример на Potfit (глоб. Параметры задаются строками вида name value min max):

```
#F 0 3
#C Mg Zn
#I 0 0 0
#E

global 2
glob1 1 0 2
glob2 2 0 5

type lj
cutoff 8
glob1!
glob2!

type lj
cutoff 8
glob2!
glob1!
```

DFT значения в сравнении с экспериментом

	Постоянная решетки	C11	C12	C44	B, Gpa	Poisson rate
DFT значения:	3.304528	250.2991	134.279	18.24723	172.9524	-
Experimental:	3.303	253	133	31	173	0.397

Результаты экспериментов с Potfit

Number	Число конфигураций	Число параметров	Диапазон	stress weight	eng_weight	Algorithm	Anneal Temp	Lattice const	Lattice const diff	C11, Гра	C11 разница с dft	C12, Гра	C12 разница с dft	C44, Гра	C44 разница с dft	B, Гра	B разница с dft
1	53	53	2 - 4.75	1	75	Simann + powell	1	3.328827398	0.024299398	260.5101	10.21099099	106.7108	-27.56815044	40.21555	21.96831248	157.977264	-14.97510297
2	53	53	2 - 4.75	1	100	Simann + powell	1	3.325491048	0.020963048	261.7942	11.49503076	107.1216	-27.15737926	39.59913	21.35189357	158.6791247	-14.27324225
3	53	53	2 - 4.75	1	30	Simann + powell	1	3.343752832	0.039224832	256.8056	6.506457795	106.5348	-27.74414269	43.10823	24.86099622	156.6250915	-16.32727553
4	53	53	2 - 4.75	5	1	Simann + powell	1	3.35249893	0.04797093	254.981	4.681868932	106.1206	-28.1583891	44.71073	26.46349529	155.7407309	-17.21163609
5	35	34	1 - 6.2	1000	1000	Powell	0	3.312	0.007472	-111.956	-362.2551591	-350.29	-484.5688578	52.63505	34.38781899	-270.8452576	-443.7976246
6	35	34	1 - 6.2	200	1000	Powell	0	3.2951603	-0.0093677	358.9595	108.6603947	225.2254	90.94637462	68.10765	49.86041794	269.8034153	96.85104832
7	35	34	1 - 6.2	1000	10000	Powell	0	3.3446	0.040072	130.6697	-119.6293893	50.5227	-83.75628423	64.16658	45.91934455	77.23838142	-95.71398558
8	35	34	2 - 6.2	1000	10	Powell	0	3.355	0.050472	142.4651	-107.8340619	17.09352	-117.1854609	23.50584	5.25860421	58.88403943	-114.0683276
9	35	34	2 - 6.2	100	1000	Simann + powell	auto	3.422	0.117472	65.04916	-185.2499781	57.89247	-76.3865123	21.44468	3.197444246	60.27803311	-112.6743339
10	35	34	2 - 6.2	1000	1000	Simann + powell	auto	3.337	0.032472	229.1877	-21.11141179	41.43198	-92.84700626	53.54167	35.29444011	104.0172259	-68.9351411
11	14	53	2 - 4.75	1	100	Simann + powell	1	3.305318665	0.000790665	277.7613	27.46218228	119.1705	-15.10852961	31.62321	13.37597475	172.034075	-0.918291978
12	15	53	2 - 4.75	1	75	Simann + powell	1	3.310307763	0.005779763	289.8586	39.5595094	147.0431	12.7641494	38.12694	19.87971176	194.6483034	21.6959364
13	15	53	2 - 4.75	1	100	Simann + powell	1	3.310150225	0.005622225	289.6388	39.33961953	146.6772	12.39822133	38.1344	19.88716216	194.3310547	21.37868773

Зависимость результирующего потенциала Potfit от настроек обучения

- ▶ Как правило, вес по энергии должен быть на 1-2 порядка выше, чем вес по стрессам. Это приводит к более качественному в целом потенциалу.
- ▶ Чем меньше температура симуляции отжига, тем быстрее сходимость (это следует из теор.предпосылок). Однако, слишком низкая температура отжига ликвидирует основное преимущество отжига – способность выбираться из локальных минимумов. Получено, что приемлемая для нашей задачи температура отжига – 1. Исследована зависимость качества потенциала от температуры отжига и получен минимально допустимый порог температуры – 0.1
- ▶ Симуляция отжига, дополненная Powell алгоритмом обязательна для получения качественного потенциала.

Зависимость результирующего потенциала Potfit от начального приближения точек сплайнов

- Результирующий потенциал взаимодействия не зависит от значений потенциальной функции в сплайн-точках, а только от их положения
- Положения сплайн-точек значительно влияют на результат и должны подбираться опытным путем (или итерационным алгоритмом).
- В функции погружения $F(\rho)$ могут возникать слишком большие значения при обучении. Это связано с нехваткой данных с низкой электронной плотностью. Для решения этой проблемы в обучающую выборку вводятся очень разряженные системы (3-4 атома) с расстоянием между атомами, большими чем радиус обрезки потенциала. Энергия таких систем устанавливается ноль и силы тоже нулевые. Это позволяет нам получить $F=0$ при $\rho=0$. Также были введены структуры из небольшого числа атомов (порядка 6) для заполнения иных промежутков по плотности.
- Количество сплайн-точек можно подобрать путем выделения в выборке обучающей и тестовой составляющей и анализе ошибок при разном количестве точек.

Зависимость потенциала от обучающего набора конфигураций

- ▶ Написан анализатор, позволяющий строить графики зависимости относительной ошибки от модуля силы по атомам и конфигурациям, выводить топ «плохих» конфигураций, то есть конфигураций, на которых потенциал после обучения дает наибольшую ошибку в сравнении с DFT-значениями.
- ▶ Хорошие результаты дает метод, связанный с удалением конфигураций с «выбросами».
- ▶ Маленькие силы дают наибольшую относительную ошибку.
- ▶ Обучающий набор конфигураций должен в обязательном порядке покрывать весь указанный в стартовом приближении точек сплайна промежуток для электронной плотности в случае отсутствия опции компиляции `rescale`

Результаты, полученные с помощью стандартного кода Potfit

- ▶ Получены физически достоверные потенциалы для чистого Ниобия при 15 конфигурациях и при 52-56 конфигурациях.

Метод с использованием обучения только по энергиям

- ▶ Используется очень большое число конфигураций.
- ▶ Для этих целей был модифицирован код Potfit и устранено использование realloc вместо malloc при выделении памяти для списка соседей каждого атома. Это позволяет Potfit загружать большое число конфигураций на порядок быстрее.
- ▶ Создание конфигураций происходит с использованием «мультиплицирования» набора из 15 конфигураций.
- ▶ Мультипликатор основан на использовании простейших физических принципов: атом сдвигается на небольшое расстояние и происходит расчет новой энергии по формуле $E_{\text{new}} = E_{\text{old}} - f_x \cdot dx$
- ▶ Часть обучающих конфигураций удаляется исходя из определенных критериев
- ▶ При таком подходе получаются очень большие ошибки в результатах. В планах проверка добавления конфигураций, рассчитанных по давлению: $E_{\text{new}} = E_{\text{old}} - p_x \cdot dV$

Метод с применением обучения на основе дифференциальной эволюции

- Написан код на Python для реализации алгоритмов обучения и вывода потенциала в формате lammps, который потом подается на вход lammps для проведения тестов физических параметров. Таким образом, целевая функция определяет разницу с dft значениями различных физических параметров.
- Параметры алгоритма дифференциальной эволюции – границы функций табулированного потенциала, а также сплайн-точки каждой функции
- Предстоит проверка алгоритма на тех же данных

План работы

- ▶ Разработка собственного программного обеспечения для создания классических межатомных потенциалов
- ▶ Исследование диффузии углерода в ниобий с помощью программ VASP, Siesta
- ▶ Поиск совершенных критериев для оценки достоверности полученных межатомных потенциалов
- ▶ Тестирование иных потенциальных форм (в частности, нейросетевых)