

Моделирование теплопроводности черного фосфорена с использованием глубокого обучения

© Д.В. Завьялов,¹ Д.Н. Жариков,¹ В.И. Конченков,^{1,2¶} Д.В. Шеин¹

¹Волгоградский государственный технический университет,
400005 Волгоград, Россия

²Волгоградский государственный социально-педагогический университет,
400005 Волгоград, Россия

¶e-mail: kontchenkov@yandex.ru

Поступило в Редакцию 23 октября 2024 г.

В окончательной редакции 23 октября 2024 г.

Принято к публикации 23 октября 2024 г.

При помощи сверточной нейронной сети с непрерывной фильтрацией SchNet, обученной на данных моделирования методом квантовой молекулярной динамики Кара–Парринелло, построен потенциал силового поля черного фосфорена, применимый для использования в рамках моделирования методом классической молекулярной динамики. Выявлены параметры нейронной сети и способов ее обучения, позволяющие построить наиболее реалистичское представление силового поля. С использованием силового поля, вычисляемого нейронной сетью, выполнено моделирование теплопроводности образца черного фосфорена в пакете LAMMPS. Вычисленные значения теплопроводности согласуются с данными, полученными другими группами экспериментально и в рамках расчетов.

Ключевые слова: сверточные нейронные сети, потенциал межатомного взаимодействия, классическая молекулярная динамика.

DOI: 10.61011/JTF.2025.03.59851.358-24

Введение

Черный фосфорен, открытый экспериментально в 2014 г., представляет собой двумерный материал, обладающий выраженной анизотропией электронных и транспортных свойств [1,2]. Черный фосфорен интересен также в ключе создания вертикальных гетероструктур, состоящих из нескольких слоев подобных двумерных кристаллов (графен, силицен, сульфид молибдена и др.) и удерживаемых силами Ван-дер-Ваальса. Одним из хорошо себя зарекомендовавших методов для исследования ван-дер-ваальсовых материалов является моделирование методом молекулярной динамики (см., например, [3–7]). Методы квантовой молекулярной динамики (наиболее употребительны методы Борна–Оппенгеймера и Кара–Парринелло, [8]) позволяют построить физически обоснованные модели движения атомов в рассматриваемых структурах, но дают возможность рассматривать не слишком большие системы, содержащие несколько десятков атомов, на временах порядка сотен фемтосекунд. Методы классической молекулярной динамики позволяют эффективно рассчитывать движение миллионов частиц на временах порядка наносекунд, но основной сложностью является адекватное представление силового поля в образце. В последнее время развивается подход, основанный на использовании нейронных сетей для вычисления потенциала межатомного взаимодействия (силового поля), который затем используется при расчете траекторий частиц в рамках классической молекулярной динамики [3,9,10].

Поскольку обучающая выборка формируется на основе моделирования изучаемых молекул методами квантовой молекулярной динамики (англ. *ab initio* molecular dynamics, AIMD), такой подход в принципе позволяет предсказывать силовое поле с точностью, доступной методам теории функционала плотности.

В настоящее время широкое развитие получило использование полносвязных [11,12], графовых [13–16], сверточных [17–19], генеративных [20–21] нейронных сетей в задаче восстановления потенциала межатомного взаимодействия. Столь широкий охват используемых методов глубокого обучения обусловлен, во-первых, испытанием различных типов описания материала, архитектур и методов обучения нейронных сетей, наиболее точно представляющих силовое поле. Во-вторых, использование широкой номенклатуры сетей связано с особенностями строения исследуемых веществ, приводящих к тому, что сети определенного типа удовлетворительно описывают силовое поле одних материалов, но плохо справляются с представлением потенциала взаимодействия в других материалах. Так, в [22] проведено исследование применимости нейронной сети с прямой связью, реализованной в пакете DeePMD [11], для вычисления потенциала межатомного взаимодействия черного фосфорена, представляющего собой двумерный кристалл, и полифениленсульфида, являющегося полимером. Было установлено, что используемая в [22] нейронная сеть плохо учитывает особенности силового поля полифениленсульфида, что

связано с большим количеством конфигураций полимера (по сравнению с кристаллическим веществом), которые должны быть представлены в обучающей выборке.

В настоящей работе предпринята попытка представить силовое поле в образце при помощи нейронной сети с архитектурой, отличной от DeePMD. Нами выбрана сеть SchNet, носящая название сверточной сети с непрерывной фильтрацией (англ. continuous-filter convolutional neural network) и входящая в состав пакета SchNetPack [19]. В ряде работ эту сеть классифицируют как графовую (см., например, [16]), что связано с особенностями представления списка соседей выбранного атома. В качестве исследуемого образца в настоящей работе рассматривается, как и в [22–24], черный фосфорен. С одной стороны, это достаточно новый материал, особенности электронного и фононного транспорта которого остаются предметом пристального внимания исследователей. С другой стороны, уже опубликованы результаты ряда работ, касающихся представления потенциала межатомного взаимодействия в этом материале, поэтому есть возможность сравнить получаемые здесь результаты с результатами других авторов.

Собственно сравнение полученных силовых полей является только первым этапом оценки применимости нейронных сетей для моделирования рассматриваемого материала. Необходимо вычислить какую-то физическую величину, чтобы сравнить ее со значениями, получаемыми в эксперименте. В работах [23,24] выполнен расчет плотности и теплопроводности черного фосфорена при помощи силового поля, построенного нейронной сетью пакета DeePMD. Получены следующие значения: теплопроводность черного фосфорена $\kappa_{\text{armchair}} = 1.685 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ вдоль направления „кресло“ (англ. armchair) и $\kappa_{\text{zigzag}} = 2.552 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ вдоль направления „зигзаг“ (англ. zigzag), плотность $2.72 \text{ g}/\text{cm}^3$ (экспериментальное значение плотности $2.69 \text{ g}/\text{cm}^3$). В [23,24] при вычислении объемной плотности считали, что размер образца вдоль направления, перпендикулярного плоскости фосфорена, равен расстоянию между слоями черного фосфора $d \approx 5.455 \text{ \AA}$ [25] в составе объемного образца. В настоящей работе в качестве тестовой задачи рассмотрим вычисление теплопроводности фосфорена, что позволит провести сравнение с результатами [23,24]. В перспективе планируется испытать сеть SchNet для моделирования полимерных материалов. Ожидается, что, подобно тому, как сверточные нейронные сети выполняют агрегацию большого числа пикселей при обработке изображений, так и сверточная сеть с непрерывной фильтрацией SchNet позволит учесть информацию об особенностях конфигурации полимеров, недоступную для сети с прямой связью. Следует отметить, что большинство работ, посвященных сети SchNet, основаны на использовании датасетов QM9 и MD17 (см. ссылки в [17]), содержащих данные для сравнительно небольших органических молекул. Исследование кристаллических веществ при помощи этой

сети, насколько нам известно, не проводилось. В работе [16] проводится сравнение точности вычисления силовых полей нейронными сетями различных типов, в том числе сетью SchNet. Авторы [16] выполнили собственную реализацию сети SchNet в соответствии с описанием [18], что дало возможность более тонкой конфигурации этой сети. В [16] описаны систематические ошибки в представлении силовых полей графовыми нейронными сетями и предложены пути для снижения этих ошибок.

Теплопроводность черного фосфора и, в частности, черного фосфорена, изучалась в ряде работ теоретически и экспериментально. В работе [6] методом молекулярной динамики исследована термостабильность фосфорена в составе гетероструктуры графен–фосфорен. Показано, что заключенный между двумя листами графена образец фосфорена приобретает значительно большую стабильность по сравнению со свободным образцом этого материала. Теплопроводность фосфорена в составе такой гетероструктуры также значительно увеличивается. Для моделирования взаимодействий между атомами фосфора в [6] использовался потенциал Стиллингера–Вебера (англ. Stillinger–Weber potential [26]), параметризованный в работе [27]. Для моделирования взаимодействия между листами фосфорена и графена в [6] используется потенциал Леннард–Джонса. В [6] получены значения теплопроводности черного фосфорена $\kappa_{\text{armchair}} = 2.5–4.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ вдоль направления „кресло“ (англ. armchair) и $\kappa_{\text{zigzag}} = 10–22 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ вдоль направления „зигзаг“ (англ. zigzag). Потенциал Стиллингера–Вебера использовался также в работах [7,28–30] для моделирования свойств черного фосфорена. В работе [29], как и в [6], описано моделирование методом классической молекулярной динамики гетероструктуры графен–фосфорен и вычислена теплопроводность этой структуры. Работа [7] посвящена исследованию термостабильности гетероструктуры, представляющей собой лист фосфорена с расположенной на нем нанотрубкой из фосфора. В статье [30] исследовано влияние границ на электронные и фононные свойства нанолента из фосфорена. Работа [31] посвящена исследованию теплового транспорта в черном фосфорене из первых принципов, при этом методы теории функционала плотности используются для вычисления дисперсии фононов, а собственно вычисление коэффициента теплопроводности осуществляется на основе решения кинетического уравнения Больцмана для фононов. В [31] приведены значения теплопроводности черного фосфорена: $\kappa_{\text{armchair}} = 0.15–5.24 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ и $\kappa_{\text{zigzag}} = 0.51–30.48 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Такой большой разброс значений обусловлен тем, что для оптимизации структуры и последующих расчетов фононного спектра методами теории функционала плотности использовались различные модели псевдопотенциалов и функционалов обменно-корреляционного взаимодействия. В статье [32] подробно рассматривается построение потенциала межатомного взаимодействия для фосфора в форме потенциала гауссовой аппроксимации (англ. Gaussian

approximation potential, GAP) [33], основанного на использовании машинного обучения. В работе [34] для исследования процессов переноса тепла в различных модификациях фосфорена (черный, синий и фиолетовый) использовалось моделирование методом классической молекулярной динамики с потенциалом, полученным с использованием методов машинного обучения (так называемый нейроэволюционный потенциал, англ. neuroevolutional potential, NEP [35]). Для черного фосфорена в [32] получены следующие значения коэффициента теплопроводности: $\kappa_{\text{armchair}} = 12.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ и $\kappa_{\text{zigzag}} = 78.4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. В работе [34] для реализации молекулярной динамики использовался пакет GPUMD, поддерживающий потенциал NEP, приведено сравнение точности и эффективности расчетов с реализацией молекулярной динамики в пакете LAMMPS с использованием потенциала GAP. В работе [25] экспериментально исследовалась теплопроводность тонкослойных образцов черного фосфора методом рамановской спектроскопии. В [36] приведено сравнение данных экспериментов и различных вариантов моделирования по определению теплопроводности черного фосфорена.

На основе приведенных выше литературных данных следует сделать вывод о том, что, во-первых, теплопроводность черного фосфорена обладает выраженной анизотропией, во-вторых, числовые значения теплопроводности сильно разнятся в работах разных авторов и зависят от методики моделирования. Двумерные модификации фосфора обладают достаточно сложной кристаллической структурой, и их фононные спектры значительно отличаются от спектров объемных образцов. Учет различных аспектов динамики фононов — в рамках моделирования методами теории функционала плотности с последующим решением кинетического уравнения Больцмана для фононов либо подбор потенциала межатомного взаимодействия с последующим выполнением моделирования методом классической молекулярной динамики — приводит к различным оценкам коэффициента теплопроводности.

Вообще говоря, при рассматриваемых нами температурах (около 300 К) следует ожидать, что для вычисления теплоемкости и теплопроводности фосфорена справедливо гармоническое приближение для описания колебаний кристаллической решетки, и фонон-фононным взаимодействием следует пренебречь. В этом случае, как известно из курса общей физики, решеточная теплопроводность определяется выражением

$$\kappa = \frac{1}{3} C u \langle \lambda \rangle, \quad (1)$$

где C — теплоемкость фононного газа на единицу объема, u — скорость звука, $\langle \lambda \rangle$ — средняя длина свободного пробега фононов. Скорость звука в фосфорене определялась в ряде работ, в частности, в [23], на основе данных моделирования методом классической молекулярной динамики. В гармоническом приближении, когда не учитываются механизмы, которые приводили бы к столкнове-

ниям между различными фононами, средняя длина свободного пробега определяется исключительно столкновениями фононов с граничными поверхностями кристалла и с дефектами решетки. Определение условий, при которых может быть применено последнее приближение для двумерного кристалла черного фосфорена, требует дополнительных исследований. Косвенно средняя длина свободного пробега может быть определена на основе данных о решении кинетического уравнения Больцмана для фононов (см., например, [31]). С другой стороны, в ряде работ (например, в [5]) сообщается о проявлении ангармонических взаимодействий решетки фосфорена уже при температурах около 300 К. Моделирование методом классической молекулярной динамики позволяет, не вводя заранее модельных представлений о динамике фононов, исследовать теплопроводность образца и получить сведения о колебаниях кристаллической решетки, исходя из статистических данных. Точность результата сильно зависит от адекватности представления силового поля в материале. Поэтому основной целью настоящей работы является оценка применимости потенциала, вычисляемого сверточной нейронной сетью SchNet, для представления межатомного взаимодействия в кристалле черного фосфорена, при решении задачи о вычислении теплопроводности.

1. Моделирование силового поля черного фосфорена сетью SchNet

В настоящей работе рассматривается черный фосфорен, фрагмент кристаллической решетки которого представлен на рис. 1, а. Данные для обучения получены в результате моделирования ячейки, содержащей 16 атомов, при помощи AIMD Кара–Парринелло, реализованной в пакете Quantum ESPRESSO. При проведении моделирования методом Кара–Парринелло используется термостат Ноуза. Частота осцилляции термостата должна быть по порядку равна фононной частоте (заданное значение частоты равно 100 THz). Температура термостата — 300 К. Для обучения использовались два датасета, содержащие 2000 записей и 10 000 записей. Запись содержит сведения о 16 атомах: координаты каждого атома в трехмерном пространстве, три проекции силы, действующих на каждый из атомов, и энергию всей конфигурации атомов.

Пакет SchNetPack содержит саму нейронную сеть SchNet, доступ к которой осуществляется либо через ASE-интерфейс, либо через интерфейс командной строки. Использование ASE-интерфейса является предпочтительным, поскольку позволяет организовать работу с данными, обучение нейронной сети и использование обученных моделей в рамках кода на языке Python. В состав пакета также входит собственный модуль классической молекулярной динамики, также основанный на ASE. В настоящей работе этот модуль не используется, моделирование методом классической молекулярной

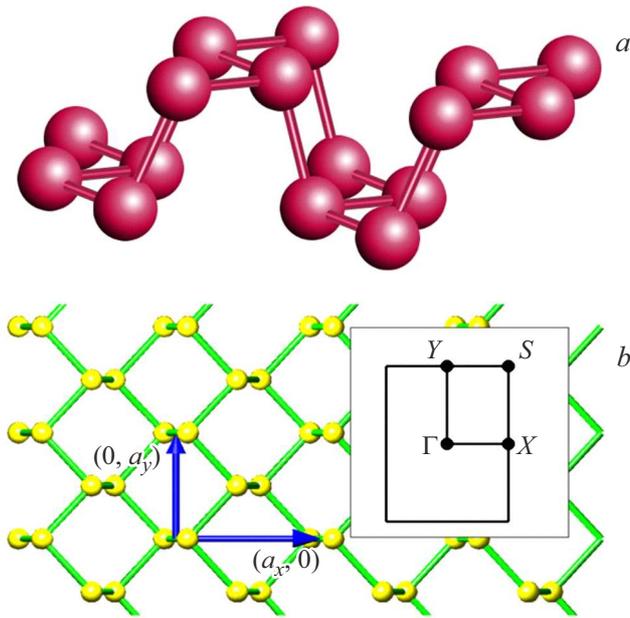


Рис. 1. Кристаллическая структура черного фосфорена: a — ячейка, используемая для моделирования; b — трансляционные векторы решетки: $a_x = 4.376 \text{ \AA}$, $a_y = 3.314 \text{ \AA}$ [1].

динамики проводится в пакете LAMMPS. Для этого приходится выполнять сборку LAMMPS из исходного кода с использованием дополнений, реализующих „оберточный“ код для представления стиля силового поля LAMMPS через файл модели, формируемый в результате обучения нейронной сети SchNet. Такой подход позволяет непосредственно сравнить работу сетей SchNet и DeePMD, поскольку отличие во входных файлах LAMMPS в этом случае сводится к замене указания на файл, содержащий модель потенциала межатомного взаимодействия, сформированную обученной нейронной сетью.

Архитектура сети SchNet представлена на рис. 2. На каждом из слоев этой сети молекула представляется поатомно. Вектор признаков $X_l = (x_1^l, x_2^l, \dots, x_n^l)$ формируется из комбинации координат всех атомов $R = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ и их зарядов чисел $Z = (Z_1, Z_2, \dots, Z_n)$, n — количество атомов в исследуемой молекуле, l — номер слоя нейронной сети. Величина x_i^l представляет собой, в свою очередь, вектор длиной F , где F определяется параметром n_atom_basis класса `representation.SchNet`.

На начальном этапе ($l = 0$) векторы признаков x_i^0 формируются на основе так называемого погружения (англ. *embedding*), выполняемого над списком зарядов чисел. Далее в слоях взаимодействия (англ. *interaction*) к x_i^l добавляется информация о координатах атомов. Собственно, в этих слоях и выполняется операция свертки. Условно можно сказать, что набор x_i^l из F чисел хранит информацию о расположении i -го атома относительно остальных атомов.

Используя SchNetPack, можно варьировать следующие параметры:

- n_atom_basis (F) — количество элементов карты объектов (англ. *number of feature map*);
- количество „слоев взаимодействия“ ($n_interactions$) — фактически, количество сверточных слоев;
- тип используемых радиально-базисных функций и их количество n_rbf (рис. 2, слой `rbf`, блок `sfconv`);
- радиус „обрезки“ `cutoff`, определяющий количество учитываемых соседних атомов;
- алгоритм построения списка соседей.

На основе проведенных вычислительных экспериментов и анализа кривых обучения выбраны $n_atom_basis = 256$, $n_interactions = 9$, $n_rbf = 300$, `cutoff` = 5.0 \AA , алгоритм построения списка соседей `ASENeighborList`, позволяющий учитывать периодические граничные условия. Тип и количество используемых радиальных базисных функций были выбраны в соответствии с рекомендациями разработчиков сети SchNet. Значение параметра `cutoff` выбрано несколько больше постоянной решетки черного фосфорена ($a_x = 4.376 \text{ \AA}$, $a_y = 3.314 \text{ \AA}$ [1], рис. 1, b). Использование указанного типа формирования списка соседей и значения радиуса обрезки накладывает ограничения на размер батча (параметр `batch_size`), который при расчетах на видеокарте NVIDIA GeForce RTX 3060 полагали равным 100–200 (при больших значениях `batch_size` возникало переполнение памяти видеокарты). В качестве входных параметров обученная нейронная сеть получает координаты атомов, на выходе формируются значения векторов сил, действующих на каждый атом, а также значение полной энергии системы. Поскольку рассматривается периодическая структура и предполагается в дальнейшем проводить моделирование методом классической молекулярной динамики, весовые коэффициенты при вычислении функции потерь на валидационной выборке выбраны равными 0.99 и 0.01 для сил и энергий соответственно. В качестве функции потерь используется среднеквадратическая ошибка.

На рис. 3 приведены графики `val_loss` — функции потерь на валидационной выборке для двух вариантов обучения сети: 1 — датасет DS1, содержит 2000 записей, размеры обучающей, валидационной и тестовой выборки соответственно, `num_train` = 1200, `num_val` = 600 и `num_test` = 200, периодические граничные условия не вводятся; 2 — датасет DS2, содержит 10 000 записей, `num_train` = 80 000, `num_val` = 15 000, `num_test` = 5000, учитываются периодические граничные условия на границах области кристалла, показанной на рис. 1, a).

Из рис. 3 видно, что в обоих случаях функция потерь выходит на плато, причем в случае большей по объему выборки и использования периодических граничных условий установившееся значение `val_loss` ниже (как и ожидалось).

Для сравнения качества предсказания силовых полей на рис. 4, 5 показаны гистограммы распределения абсо-

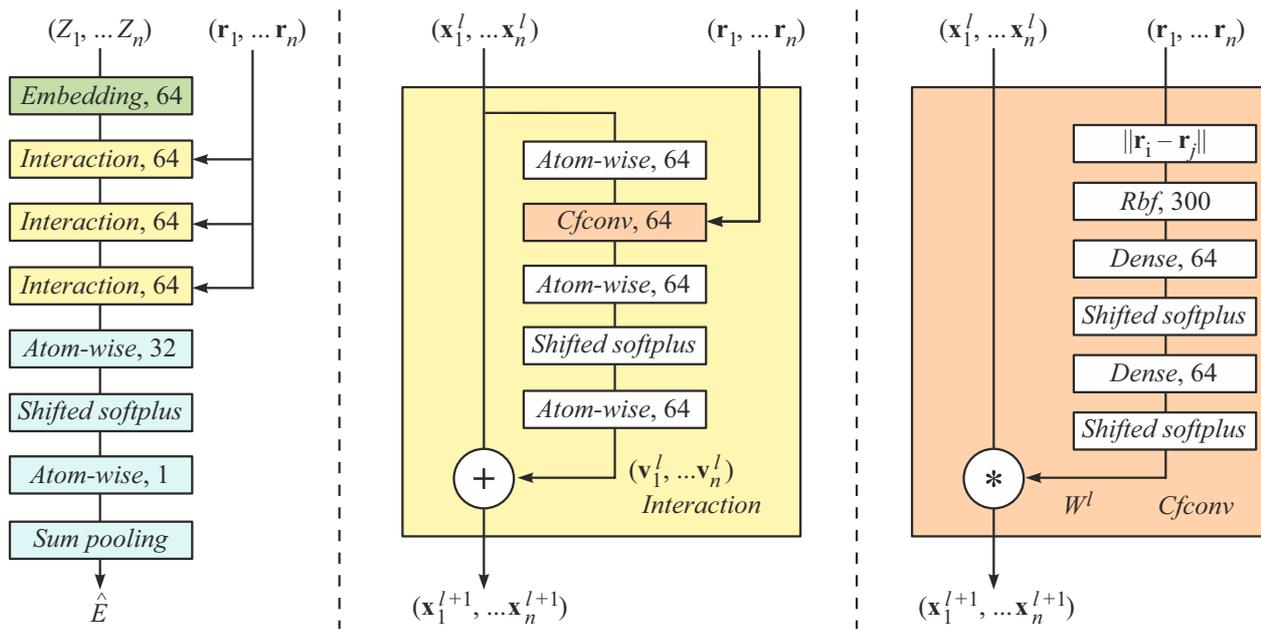


Рис. 2. Архитектура сети SchNet [17].

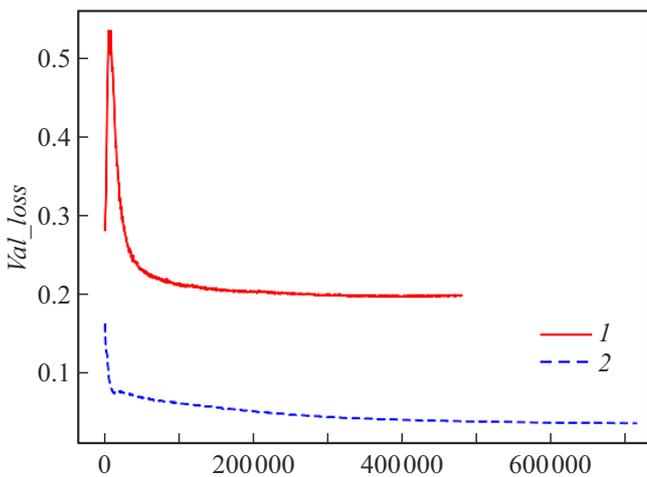


Рис. 3. Функция потерь на валидационной выборке: 1 — датасет DS1 (2000 записей), 2 — датасет DS2 (100 000 записей). По горизонтальной оси отложено количество итераций обучения нейронной сети.

лютных величин силы, действующей на каждый из атомов фосфора, входящий в элементарную ячейку моделирования (рис. 1). На рис. 6 приведено распределение абсолютных величин сил, действующих на атом фосфора, полученное путем объединения данных о распределении модулей силы, действующих на каждый из атомов, представленных на рис. 4, 5. На рис. 4–6 по горизонтальной оси отложены значения модуля силы в единицах $eV/\text{Å}$, по вертикальной оси — количество значений модуля силы, попадающих в заданный промежуток $(F, F + \Delta F)$. Представленные зависимости нормированы таким образом, что площадь под кривой распределения модулей

сил, действующих на атом фосфора, равна единице. На рис. 4, 5 для части атомов видно хорошее совпадение гистограмм распределения модулей силы, соответствующих исходным данным, полученным на основе AIMD, и данным, формируемым обеими моделями силового поля, в то время как для остальных атомов распределения значений модулей сил, даваемые нейросетевыми моделями, смещены в сторону уменьшения. Из рис. 6 видно, что в среднем обе модели несколько занижают модуль силы. Следует отметить, что при приведении к термодинамическому равновесию образца фосфорена в ходе молекулярной динамики лучшие результаты показывает модель, обученная на меньшем по объему датасете DS1. В литературе (например, [37]) встречаются сообщения о том, что сеть SchNet дает более точные результаты при использовании обучающих выборок в несколько тысяч записей по сравнению с обучающими выборками, содержащими сотни тысяч записей. В представленном на рис. 6 случае распределение абсолютных величин сил, действующей на атом, полученных с использованием машинного обучения на выборке из 100 000 записей, ближе к распределению модулей сил, полученных по исходным данным AIMD-моделирования (по сравнению с распределением модулей сил, полученных при помощи обучения на выборке из 2000 записей).

2. Моделирование теплопроводности

В настоящей работе используется методика вычисления теплопроводности, описанная в руководстве к пакету LAMMPS (команда `fix heat`). При вычислении теплопроводности вдоль направления „кресло“ рассматривается образец, полученный повторением области

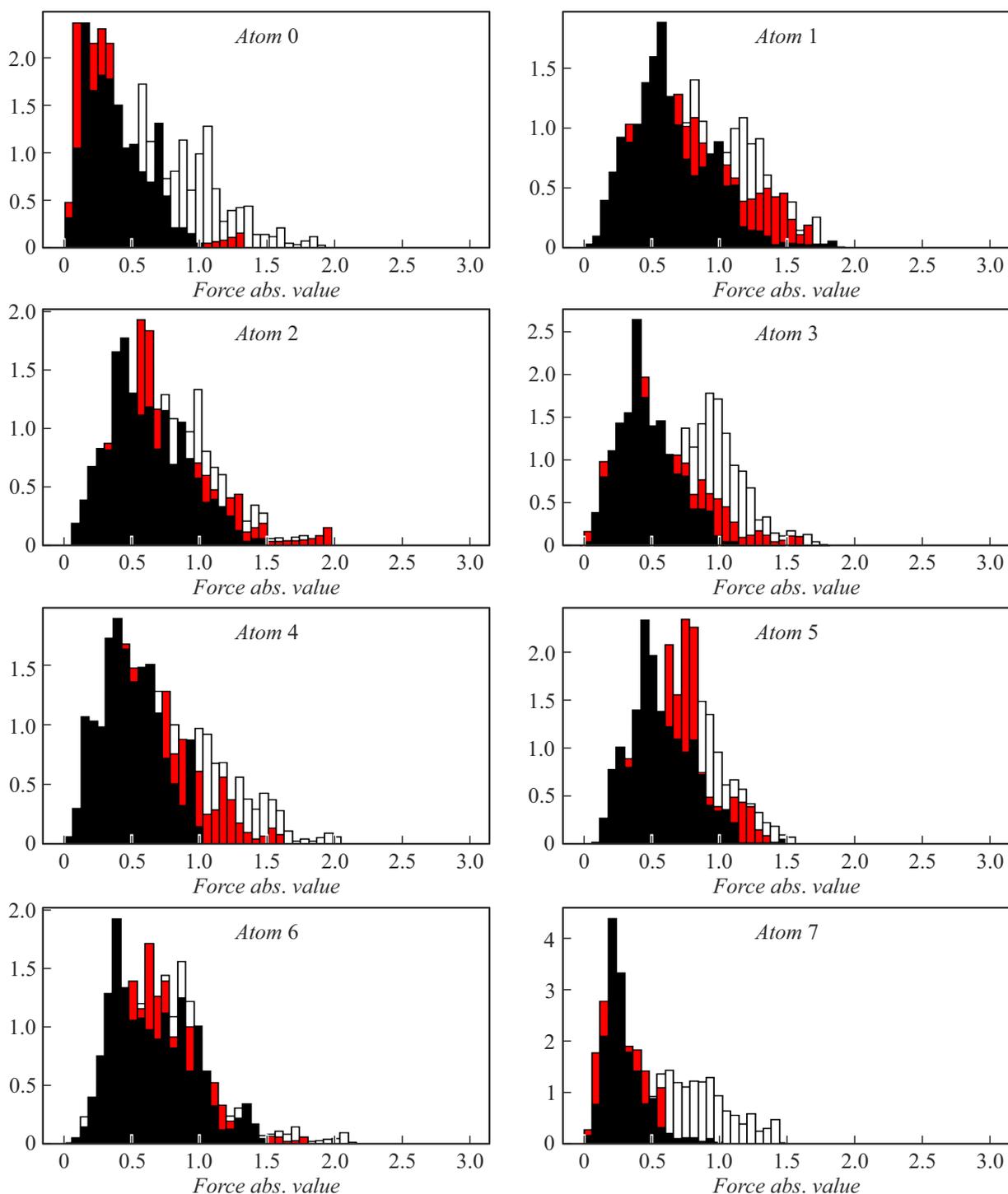


Рис. 4. Сравнение гистограмм распределения абсолютных величин сил, действующих на атом, по каждому из атомов модели (атомы 0–7). Гистограмма белого цвета — данные AIMD, гистограмма черного цвета — силовое поле, вычисленное сетью, обученной на датасете DS1, гистограмма красного цвета — силовое поле, вычисленное сетью, обученной на датасете DS2.

кристалла, изображенной на рис. 1, *a*, 23 раза вдоль оси X (вдоль границы типа *armchair*) и 16 раз вдоль оси Y (вдоль границы типа *zigzag*). Общее число атомов фосфора составляет 5888. Длина образца вдоль оси X составляет $l_x = 202.5 \text{ \AA}$, длина образца вдоль оси Y $l_y = 105.3 \text{ \AA}$ (рис. 7). Ширина области источника и при-

емника тепла $\Delta l = 10 \text{ \AA}$. Поскольку мы используем периодические граничные условия, располагаем источник тепла на краю образца, а приемник тепла — в середине образца. Аналогично, при вычислении теплопроводности вдоль направления „зигзаг“ рассматривается образец, полученный повторением области кристалла, изобра-

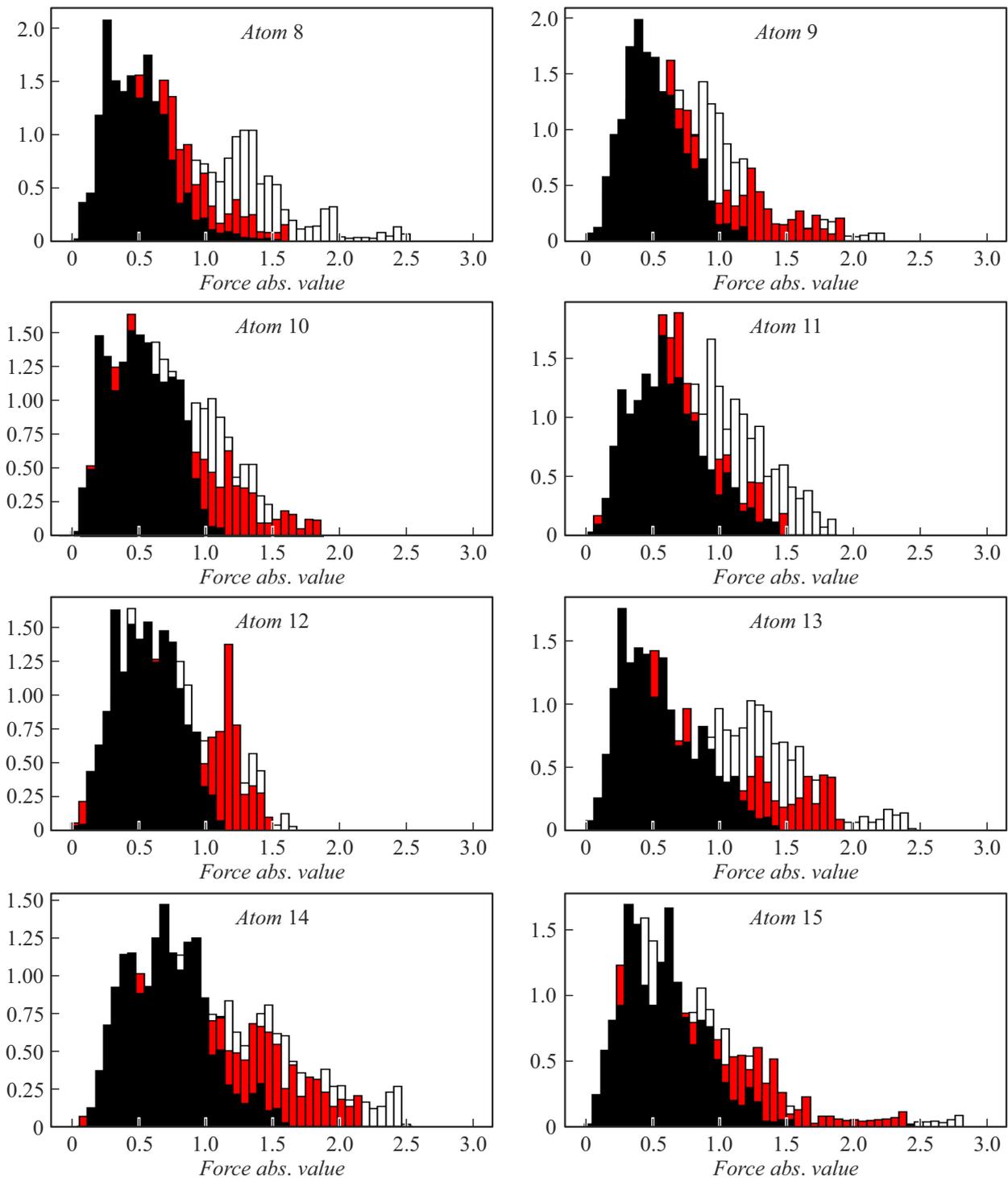


Рис. 5. Сравнение гистограмм распределения абсолютных величин сил, действующих на атом, по каждому из атомов модели (атомы 8–15). Гистограмма белого цвета — данные AIMD, гистограмма черного цвета — силовое поле, вычисленное сетью, обученной на датасете DS1, гистограмма красного цвета — силовое поле, вычисленное сетью, обученной на датасете DS2.

женной на рис. 1, *a*, 12 раз вдоль оси X и 31 раз вдоль оси Y . В этом случае $l_x = 105.7 \text{ \AA}$, $l_y = 204 \text{ \AA}$, общее количество атомов составляет 5952.

Коэффициент теплопроводности κ определяется, как коэффициент пропорциональности между тепловым по-

током J и градиентом температуры ∇T :

$$\mathbf{J} = -\kappa \nabla T. \quad (2)$$

В представленной на рис. 7 конфигурации рассматривается поток тепловой энергии вдоль оси X , поэтому

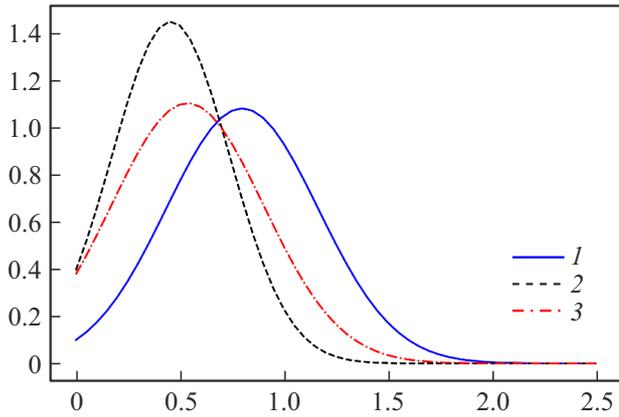


Рис. 6. Сравнение распределений абсолютных величин сил, действующих на атом, построенных по всем атомам модели. Синяя сплошная линия 1 — данные AIMD, черная пунктирная линия 2 — силовое поле, вычисленное сетью, обученной на датасете DS1, красная штрихпунктирная линия 3 — силовое поле, вычисленное сетью, обученной на датасете DS2.

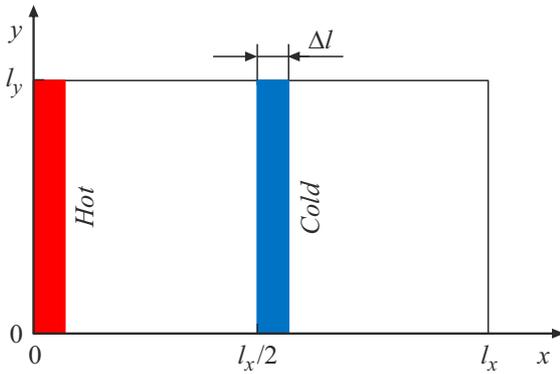


Рис. 7. Расположение областей источника (Hot) и приемника (Cold) тепла при моделировании теплопроводности образца вдоль оси X .

в (2) переходим к одномерному случаю:

$$J = -\kappa(\nabla T)_x = -\kappa \frac{dT}{dx} \approx -\kappa \cdot \Delta T / \left(\frac{l_x}{2}\right), \quad (3)$$

где ΔT — разность температур между источником и приемником тепла, $l_x/2$ — расстояние между ними.

Тепловой поток определяется как количество теплоты, прошедшее через поперечное сечение образца в единицу времени:

$$J = \frac{\Delta Q}{\Delta t \cdot S}. \quad (4)$$

Комбинируя (3) и (4), получаем

$$\kappa = \frac{\Delta Q}{\Delta t \cdot S} \frac{l_x}{2} \frac{1}{\Delta T}. \quad (5)$$

Значения теплопроводности вычисляются в среде LAMMPS на основе усреднения по времени разности температур между источником и приемником тепла.

Поскольку мы имеем дело с двумерным образцом, в качестве размера вдоль оси Z возьмем расстояние между слоями фосфорена $d \approx 5.455 \text{ \AA}$ [25] в составе объемного образца, так что $S = d \cdot l_y$. Таким образом, теплопроводность образца черного фосфорена в направлении „кресло“ определяется выражением

$$\kappa_{\text{armchair}} = \kappa_x = \frac{\Delta Q}{\Delta t \cdot l_y \cdot d} \frac{l_x}{2} \frac{1}{\Delta T}, \quad (6)$$

теплопроводность вдоль направления „зигзаг“ — выражением

$$\kappa_{\text{zigzag}} = \kappa_y = \frac{\Delta Q}{\Delta t \cdot l_x \cdot d} \frac{l_y}{2} \frac{1}{\Delta T}. \quad (7)$$

Моделирование теплопроводности в среде LAMMPS проводится в два этапа. На первом этапе система приводится к равновесию при температуре 273 К: 10 000 шагов при „нагревании“ от 0 до 20 К с использованием ансамбля NVE и термостата Берендсена с корректировкой скоростей на каждом временном шаге, 20 000 шагов — при нагревании от 20 до 273 К с использованием ансамбля NVE и термостата Берендсена с корректировкой скоростей каждые 100 шагов, 10 000 шагов при поддержании температуры 273 К с использованием ансамбля NVT с корректировкой скоростей каждые 100 шагов. Один шаг по времени соответствует 1 fs. На втором этапе задаем положение „горячего“ и „холодного“ блоков (источника и приемника тепла), используем ансамбль NVT с корректировкой скоростей каждые 100 шагов (всего 10 000 шагов) и вычисляем среднее значение разности температур между блоками. Усреднение проводится через каждые 200 временных шагов, исходные данные обновляются каждые 20 шагов, при усреднении используются 6 предыдущих значений, соответствующих моментам обновления исходных данных.

Моделирование дает значения теплопроводности при распространении тепла вдоль направления границы „кресло“ $\kappa_{\text{armchair}} \approx 3 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, при распространении тепла вдоль границы „зигзаг“ $\kappa_{\text{zigzag}} \approx 11 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. С одной стороны, выражена анизотропия теплопроводности, о которой сообщается в ряде экспериментальных и теоретических исследований черного фосфорена. С другой стороны, в предыдущих работах [23,24] получены значения, кратно отличающиеся в меньшую сторону. Такой результат связан, скорее всего, с меньшей точностью потенциала межатомного взаимодействия, формируемого сетью SchNet, по сравнению с потенциалом, формируемым сетью DeePMD.

3. Обсуждение результатов

Из рис. 4–6 видно, что, хотя в обоих случаях модель потенциала, представленная нейронной сетью, в среднем занижает значения сил, действующих на атомы, модель, обученная на выборке, содержащей 2000 записей, в целом показывает схожие результаты по сравнению с

моделью, обученной на выборке, содержащей 100 000 записей. Связано это, скорее всего, с особенностями реализации пакета SchNetPack. Расчеты организованы так, что скорость обучения меняется только после прохождения полной эпохи, когда на вход нейронной сети подаются все значения из обучающей выборки. Для черного фосфора, являющегося кристаллическим веществом, количество различных конфигураций, которые должны быть учтены, невелико по сравнению с аморфными материалами. Обучение сети происходит методом градиентного спуска, и скорость обучения, определяющую длину шага при движении к минимуму функции потерь, желательно пересчитывать, как только учет новых данных перестает существенно менять значение функции потерь. Если же функция потерь почти не меняется уже после предъявления нейронной сети первых нескольких тысяч записей, а пересчет скорости обучения производится только после предъявления нейронной сети нескольких десятков тысяч записей, то выполняется много лишней вычислительной работы, не приводящей к существенному увеличению точности предсказания силового поля формируемой моделью. В работе [16] систематически рассмотрен вопрос о точности предсказания потенциала межатомного взаимодействия графовыми нейронными сетями, к которым относится и SchNet. Авторы [16], среди прочих методов снижения ошибок предсказания силового поля, предлагают использовать ансамбли нейронных сетей с разными архитектурами или разными настройками, обученными на одних и тех же данных, затем предсказания сетей определенным образом усреднить. Другим вариантом может быть обучение нейронной сети на различных подвыборках из обучающей выборки и обработка результатов подобно тому, как используется множество деревьев в алгоритме случайного леса.

Вычисленные значения теплопроводности черного фосфора коррелируют с результатами других исследовательских групп. Однако для черного фосфора потенциал межатомного взаимодействия сеть DeePMD подбирает точнее, чем сеть SchNet. Разработчики SchNetPack в последнее время расширили пакет, добавив сети FieldSchNet, PaiNN, SO3net [19], построенные на несколько других принципах, чем сеть SchNet. Предварительные исследования на примере задачи приведения образца фосфора к равновесию, выполненные с использованием модуля классической молекулярной динамики пакета SchNetPack с потенциалом, вычисленным сетью PaiNN, показали, что образец остается стабильным, сохраняется дальний порядок, амплитуда колебаний температуры значительно меньше, чем в случае потенциала, вычисляемого сетью SchNet. Кроме того, в настоящей работе используется самый простой метод вычисления теплопроводности, предоставляемый пакетом LAMMPS. Использование других методик позволит уточнить теплопроводность фосфора.

Заключение

В рамках работы были выполнены конфигурация и обучение сети SchNet для получения потенциала межатомного взаимодействия черного фосфора, проведено сравнение гистограмм распределения модулей сил, действующих на атом, для разных наборов данных и способов обучения. При помощи молекулярной динамики, реализованной в пакете LAMMPS, выполнено приведение системы к равновесию и вычислена теплопроводность образца вдоль направлений границ „кресло“ и „зигзаг“. По сравнению с данными, полученными при помощи потенциала, вычисленного пакетом DeePMD, используемый в настоящей работе подход приводит к завышенному значению теплопроводности в обоих направлениях. Основным результатом: показано, что сеть SchNet, ранее использовавшаяся в основном для моделирования энергии и сил межатомного взаимодействия небольших органических молекул, применима для моделирования силового поля черного фосфора — двумерного кристаллического материала, однако точность полученной модели ниже, чем модели, основанной на сети DeePMD.

Благодарности

В рамках работы использовался вычислительный кластер Волгоградского государственного технического университета. Авторы благодарят заведующего кафедрой „Электронно-вычислительные машины и системы“ ВолгГТУ А.Е. Андреева и преподавателя кафедры „Электронно-вычислительные машины и системы“ ВолгГТУ Д.Л. Абдрахманова за содействие в настройке вычислительных пакетов на кластере.

Финансирование работы

Работа поддержана грантом РФФ 23-22-00461 „Исследование тепловых свойств упорядоченных и неупорядоченных низкоразмерных материалов методом молекулярного моделирования с потенциалами, полученными при помощи глубокого машинного обучения“ (конкурс 2022 года „Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований малыми отдельными научными группами“).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Li, I. Appelbaum. Phys. Rev. B, **90**, 115439 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.90.115439
- [2] M. Galluzzi, Y. Zhang, X.-F. Yu. J. Appl. Phys., **128**, 230903 (2020). DOI: 10.1063/5.0034893
- [3] Zh. Fan, Y. Xiao, Y. Wang, P. Ying, Sh. Chen, H. Dong. J. Phys.: Condens. Matter, **36** (24), 245901 (2024). DOI: 10.1088/1361-648X/ad31c2

- [4] K.A. Крылова, Л.Р. Сафина, Р.Т. Мурзаев, С.А. Щербинин, Ю.А. Баймова, Р.Р. Мулюков. ФТТ, **65** (9), 1579 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.09.56256.101
- [5] P. Anees. J. Phys.: Condens. Matter, **32** (33), 335402 (2020). DOI: 10.1088/1361-648X/ab8761
- [6] Q.-X. Pei, X. Zhang, Zh. Ding, Y.-Y. Zhang, Y.-W. Zhang. Phys. Chem. Chem. Phys., **19**, 17180 (2017). DOI: 10.1039/C7CP02553J
- [7] J. Wu, S. Chen, Ch. Chen, Y. Ma, Y. Tian. arXiv:2010.11414 (2020). DOI: 10.48550/arXiv.2010.11414
- [8] M.E. Tuckerman. J. Phys.: Condens. Matter, **14**, R1297 (2002). DOI: 10.1088/0953-8984/14/50/202
- [9] J. Han, L. Zhang, R. Car, W. E. Commun. Comput. Phys., **23** (3), 629 (2018). DOI: 10.4208/cicp.OA-2017-0213
- [10] L. Zhang, J. Han, H. Wang, R. Car, W. E. Phys. Rev. Lett., **120**, 143001 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.143001
- [11] J. Zeng, D. Zhang, D. Lu, P. Mo, Z. Li, Y. Chen, M. Rynik, L. Huang, Z. Li, Sh. Shi, Y. Wang, H. Ye, P. Tuo, J. Yang, Y. Ding, Y. Li, D. Tisi, Q. Zeng, H. Bao, Y. Xia, J. Huang, K. Muraoka, Y. Wang, J. Chang, F. Yuan, S.L. Bore, Ch. Cai, Y. Lin, B. Wang, J. Xu, J.-X. Zhu, Ch. Luo, Y. Zhang, R.E.A. Goodall, W. Liang, A.K. Singh, S. Yao, J. Zhang, R. Wentzcovitch, J. Han, J. Liu, W. Jia, D.M. York, W.E.R. Car, L. Zhang, H. Wang. J. Chem. Phys., **159** (5), 054801 (2023). DOI: 10.1063/5.0155600
- [12] D. Lu, H. Wang, M. Chen, L. Lin, R. Car, W. E, W. Jia, L. Zhang. Comput. Phys. Commun., **259**, 107624 (2021). DOI: 10.1016/j.cpc.2020.107624
- [13] I. Batatia, Ph. Benner, Y. Chiang, A.M. Elena, D.P. Kovács, J. Riebesell, X.R. Advincula, M. Asta, M. Avaylon, W.J. Baldwin, F. Berger, N. Bernstein, A. Bhowmik, S.M. Blau, V. Cărare, J.P. Darby, S. De, F.D. Pia, V.L. Deringer, R. Elijošius, Z. El-Machachi, F. Falcioni, E. Fako, A.C. Ferrari, A. Genreith-Schriever, J. George, R.E.A. Goodall, C.P. Grey, P. Grigorev, Sh. Han, W. Handley, H.H. Heenen, K. Hermansson, C. Holm, J. Jaafar, S. Hofmann, K.S. Jakob, H. Jung, V. Kapil, A.D. Kaplan, N. Karimitari, J.R. Kermode, N. Kroupa, J. Kullgren, M.C. Kuner, D. Kuryla, G. Liepuoniute, J.T. Margraf, I.-B. Magdău, A. Michaelides, J. Harry Moore, A.A. Naik, S.P. Niblett, S.W. Norwood, N. O'Neill, C. Ortner, K.A. Persson, K. Reuter, A.S. Rosen, L.L. Schaaf, C. Schran, B.X. Shi, E. Sivonxay, T.K. Stenczel, V. Svahn, C. Sutton, T.D. Swinburne, J. Tilly, C. van der Oord, E. Varga-Umbrich, T. Vegge, M. Vondrák, Y. Wang, W.C. Witt, F. Zills, G. Csányi. arXiv:2401.00096 (2024). DOI: 10.48550/arXiv.2401.00096
- [14] B. Deng, P. Zhong, K. Jun, J. Riebesell, K. Han, C.J. Bartel, G. Ceder. Nat. Mach. Intell., **5**, 1031 (2023). DOI: 10.1038/s42256-023-00716-3
- [15] C. Chen, S.P. Ong. Nature Comput. Sci., **2**, 748 (2022). DOI: 10.1038/s43588-022-00349-3
- [16] T. Wollschläger, N. Gao, B. Charpentier, M.A. Ketata, S. Günnemann. ICML'23: *Proceedings of the 40th International Conference on Machine Learning* (Honolulu, Hawaii, USA, 2023), Art. № 1547, p. 37133–37156 (2023). <https://dl.acm.org/doi/10.5555/3618408.3619955> [arXiv:2306.14916 (2023). DOI: 10.48550/arXiv.2306.14916]
- [17] K.T. Schütt, H.E. Sauceda, P.-J. Kindermans, A. Tkatchenko, K.-R. Müller. J. Chem. Phys., **148**, 241722 (2018). DOI: 10.1063/1.5019779
- [18] K.T. Schütt, P. Kessel, M. Gastegger, K.A. Nicoli, A. Tkatchenko, K.-R. Müller. J. Chem. Theory Comput., **15** (1), 448 (2019). DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00908
- [19] K.T. Schütt, S.S.P. Hessmann, N.W.A. Gebauer, J. Lederer, M. Gastegger. J. Chem. Phys., **158** (14), 144801 (2023). DOI: 10.1063/5.0138367
- [20] N.W.A. Gebauer, M. Gastegger, K.T. Schütt. Adv. Neural Information Process. Systems, **32** (2019). https://proceedings.neurips.cc/paper_files/paper/2019/file/a4d8e2a7e0d0c102339f97716d2fd6b6-Paper.pdf [arXiv:1906.00957 (2020). DOI: 10.48550/arXiv.1906.00957]
- [21] N.W.A. Gebauer, M. Gastegger, S.S.P. Hessmann, K.-R. Müller, K.T. Schütt. Nat. Commun., **13**, 973 (2022). DOI: 10.1038/s41467-022-28526-y
- [22] Д.В. Шейн, Д.В. Завьялов, В.И. Конченков. ЖТФ, **93** (12), 1732 (2023). DOI: 10.61011/JTF.2023.12.56806.f242-23
- [23] D. Shein, D. Zav'yalov. Eur. Phys. J. Plus, **139**, 863 (2024). DOI: 10.1140/epjp/s13360-024-05685-z
- [24] Д.В. Шейн, Д.В. Завьялов, Д.Н. Жариков. Тез. докл. IX Междунар. молодеж. науч. конф. „Физика. Технологии. Инновации“ (г. Екатеринбург, Россия, 2022), с. 330.
- [25] Zh. Luo, J. Maassen, Y. Deng, Y. Du, R.P. Garrelts, M.S. Lundstrom, P.D. Ye, X. Xu. Nat. Commun., **6**, 8572 (2015). DOI: 10.1038/ncomms9572
- [26] F.H. Stillinger, T.A. Weber. Phys. Rev. B, **31**, 5262 (1985). DOI: 10.1103/physrevb.31.5262
- [27] J.-W. Jiang. Nanotechnology, **26**, 315706 (2015). DOI: 10.1088/0957-4484/26/31/315706
- [28] J.-W. Jiang, T. Rabczuk, H.S. Park. Nanoscale, **7**, 6059 (2015). DOI: 10.1039/c4nr07341j
- [29] T. Liang, P. Zhang, P. Yuan, S. Zhai. Phys. Chem. Chem. Phys., **20**, 21151 (2018). DOI: 10.1039/C8CP02831A
- [30] S.-Q. LI, X. Liu, X. Wang, H. Liu, G. Zhang, J. Zhao, J. Gao. Small, **18**, 2105130 (2022). DOI: 10.1002/sml.202105130
- [31] F. Zhang, X. Zheng, H. Wang, L. Ding, G. Qin. Mater. Adv., **3**, 5108 (2022). DOI: 10.1039/D2MA00407K
- [32] V.L. Deringer, M.A. Caro, G. Csanyi. Nat. Commun., **11**, 5461 (2020). DOI: 10.1038/s41467-020-19168-z
- [33] A.P. Bartok, M.C. Payne, R. Kondor, G. Csanyi. Phys. Rev. Lett., **104**, 136403 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.136403
- [34] P. Ying, T. Liang, K. Xu, J. Xu, Zh. Fan, T. Ala-Nissila, Zh. Zhong. Int. J. Heat Mass Transf., **202**, 123681 (2023). DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.123681
- [35] Z. Fan, Z. Zeng, C. Zhang, Y. Wang, K. Song, H. Dong, Y. Chen, T. Ala-Nissila. Phys. Rev. B, **104**, 104309 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.104.104309
- [36] G. Qin, X. Zhang, Sh.-Y. Yue, Zh. Qin, H. Wang, Y. Han, M. Hu. Phys. Rev. B, **94**, 165445 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.94.165445
- [37] K. Khrabrov, I. Shenbin, A. Ryabov, A. Tsypin, A. Telepov, A. Alekseev, A. Grishin, P. Strashnov, P. Zhilyaev, S. Nikolenko, A. Kadurin. Phys. Chem. Chem. Phys., **24**, 25853 (2022). DOI: 10.1039/d2cp03966d