

УДК 538.91

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАССЛОЕНИЯ
В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Bi–Ga**© 2023 г. И. А. Балякин^{а, *}, А. А. Юрьев^а, Б. Р. Гельчинский^а^аИнститут металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: i.a.balyakin@gmail.com

Поступила в редакцию 19.03.2023 г.

После доработки 02.04.2023 г.

Принята к публикации 12.04.2023 г.

В данной работе впервые методом молекулярно-динамического моделирования был рассмотрен процесс расслоения в расплавах системы Bi–Ga. Взаимодействие между атомами задавалось при помощи параметризованного по *ab initio* данным нейросетевого потенциала (модель DeePMD). Параметризация DeePMD-потенциала была выполнена с использованием алгоритма активного машинного обучения. В ходе молекулярно-динамического моделирования расплавы составов $\text{Ga}_x\text{Bi}_{100-x}$ где $x = 0, 10, \dots, 90, 100$ были охлаждены от 800 до 300 К. Расслоение регистрировалось по характеру изменения парциальной радиальной функции распределения для пары Ga–Bi. Установлено, что DeePMD-потенциал, в исходный тренировочный набор которого не было введено конфигураций, соответствующих расслоенному состоянию, все равно способен воспроизводить расслоение в системе Bi–Ga. При этом, концентрационный диапазон расслоения, определяемый по молекулярно-динамическому моделированию с DeePMD-потенциалом совпадает с экспериментом. Также удалось верно определить смещение максимума купола расслоения в сторону расплавов, богатых галлием. Тем не менее максимум купола расслоения определен недостаточно точно, как $\text{Ga}_{80}\text{Bi}_{20}$, вместо экспериментального $\text{Ga}_{70}\text{Bi}_{30}$. Помимо этого, определенный температурный диапазон купола расслоения шире, чем в эксперименте. Несмотря на это, использование нейросетевых потенциалов в атомистическом моделировании, как это показано в настоящей работе, может быть эффективно использовано для прогнозирования расслоения в бинарных металлических системах.

Ключевые слова: молекулярная динамика, расслоение, потенциалы машинного обучения, жидкие металлы

DOI: 10.31857/S0235010623040096, EDN: ZAQSLF

ВВЕДЕНИЕ

Галлий и висмут — металлы с нетривиальной структурой в жидком состоянии. Они обладают низкой температурой плавления, 303 и 545 К соответственно для Ga и Bi [1, 2]. Низкие температуры плавления обоих компонентов обеспечивают применимость соединений на основе данной системы в жидком состоянии, например, расплавы системы Bi–Ga могут использоваться в литий-ионных батареях на основе жидких металлов [3]. Поскольку жидкость — традиционно сложный объект для описания методами теоретической физики, то при ее рассмотрении целесообразно пользоваться методами компьютерного моделирования, в частности молекулярной динамикой.

Для бинарной системы Bi–Ga характерны особенности на температурных и концентрационных зависимостях некоторых свойств, обусловленные существованием

области расслоения [4]. Прогнозирование расслоения в бинарных и многокомпонентных системах является важной прикладной задачей при проектировании расплавов с заданными свойствами, поскольку свойства расслоенной системы существенно отличаются от свойств нерасслоенной. Так, в работе [5] продемонстрировано, что температурная зависимость вязкости для расплава $\text{Ga}_{70}\text{Bi}_{30}$ по мере приближения к 262°C испытывает существенные отклонения от закона Аррениуса. В работах [6, 7] продемонстрировано, что концентрационная зависимость адиабатической сжимаемости системы Bi-Ga при 300°C немонотонна в диапазоне 40–90 ат. % галлия. В этом же концентрационном диапазоне, согласно упомянутым работам, наблюдаются особенности в концентрационных зависимостях скорости и коэффициента поглощения ультразвука.

Сам факт наличия расслоения в бинарных металлических системах может быть спрогнозирован используя относительно простые критерии предложенные Хильдебрандом [8] и модифицированные Моттом [9]. Эти критерии основываются на довольно простых свойствах компонентов бинарной системы – энергии когезии, атомном объеме и электроотрицательности. Тем не менее количественная оценка температурного и концентрационного диапазона, равно, как и расчет разницы в свойствах расслоенного и нерасслоенного расплава могут, вероятнее всего, быть выполнены только в рамках атомистического моделирования.

Одним из наиболее надежных подходов к описанию взаимодействия между атомами является теория функционала плотности (ТФП) [10]. Однако, к сожалению, молекулярная динамика, основанная на ТФП (или *ab initio* молекулярная динамика) обладает недостаточной для ряда задач производительностью. Одной из таких задач, к примеру, является вычисление вязкости – задача, требующая сверх-ячеек с большим количеством атомов и одновременно с этим больших времен моделирования.

Существенно увеличить производительность атомистических расчетов, при этом практически не потеряв в точности, возможно за счет использования потенциалов машинного обучения [11], наиболее гибкими из которых являются потенциалы на основе искусственных нейронных сетей (ИНС-потенциалы) [12]. Существует несколько программных реализаций такого вида потенциалов, например *n2p2* [13], *AisNet* [14], *DeePMD* [15] и др. Наиболее перспективной, на взгляд авторов, является модель *DeePMD* (Deep Potential Molecular Dynamics), одним из ключевых преимуществ которой является то, что при конструкции такого потенциала требуется минимум человеческого вмешательства. Авторами данной работы ранее был параметризован *DeePMD*-потенциал для жидкого галлия и при помощи данного потенциала удалось с высокой точностью определить температурную зависимость вязкости жидкого галлия в диапазоне от температуры плавления до 1000 К [16].

Таким образом, классическая молекулярная динамика с *DeePMD*-потенциалом обладает достаточной производительностью и точностью, чтобы описывать сложные коллективные свойства в жидкостях (например, вязкость). В то же время неизвестно, насколько хорошо при помощи данного потенциала возможно прогнозировать расслоение в бинарных металлических расплавах. В данной работе впервые при помощи активного машинного обучения, реализованного в программном пакете *DPGEN* [17], был параметризован *DeePMD*-потенциал для бинарной системы Bi-Ga . Проведено молекулярно-динамическое охлаждение 11 составов: Ga_{100} , $\text{Ga}_{90}\text{Bi}_{10}$, ..., $\text{Ga}_{10}\text{Bi}_{90}$, Bi_{100} . Путем анализа парциальной радиальной функции распределения $g_{\text{Bi-Ga}}(r)$ установлен прогнозируемый данным потенциалом купол расслоения, проведено сравнение с экспериментальным результатом.

Таблица 1. Параметры активного обучения DeePMD-потенциала для системы Bi–Ga

Этап training			
Радиус обрезки, Å	7	Радиус сглаживания, Å	4
Архитектура ИНС погружения	[50, 100]	Архитектура атомной ИНС	[250, 250, 250]
Число параллельно обучаемых моделей	4	Вес энергий в штрафной функции	0.2
Вес компонент сил в штрафной функции	500	Вес вириалов в штрафной функции	0.2
Число эпох	10^5		
Этап exploration			
Температуры, К	300 : 200 : 1300	Давление, атм	1
Нижняя граница включения в базу данных, мэВ/Å	25	Верхняя граница включения в базу данных, мэВ	100
Этап labeling			
Энергия обрезки плосково- нового базиса, эВ	300	<i>k</i> -сетка	Г-точка
Алгоритм размытия электронных уровней	Метфесселя–Пакстона 1 порядка	Параметр размытия электронных уровней, эВ	0.05
Обменно-корреляционный функционал	GGA	Псевдопотенциалы	PAW PBE GGA

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходный тренировочный набор ТФП-данных для системы Bi–Ga был получен методом *ab initio* МД в NpГ-ансамбле ($N = 500$, $p = 1$ атм, $T = 1200$ К) в программном пакете VASP [18] для составов Ga₁₀₀, Ga₈₅Bi₁₅, Ga₇₀Bi₃₀, Ga₅₀Bi₅₀, Bi₁₀₀. Для создания конечного тренировочного набора был использован алгоритм активного машинного обучения, реализованный в программном пакете DPGEN. Параметры активного обучения приведены в табл. 1. Полное описание метода активного обучения представлено в работе [17].

По достижении 5000 конфигураций в тренировочном наборе, цикл активного обучения был завершен. После этого, на созданной базе данных был обучен итоговый DeePMD-потенциал. Следует отметить, что вся база данных, сгенерированная в ходе активного обучения, была разделена на тренировочный и тестовый набор, тренировочный набор использовался при параметризации потенциала, в то время как тестовый – нет. Тестовый же набор использовался для контроля за переобучением – если среднеквадратичное отклонение целевых величин (энергий, сил, вириалов) в тестовом и тренировочном примерно совпадают, значит модель действительно аппроксимирует поверхность потенциальной энергии системы, а не интерполирует ее.

Далее, с параметризованным DeePMD-потенциалом в программном пакете LAMMPS [19] был проведен МД расчет по охлаждению от 800 до 300 К составов Ga_{*x*}Bi_{100–*x*} где *x* менялся от 0 до 100 с шагом 10. Расчеты были проведены в NpГ-ансамбле при $p = 1$ атм и $N = 13500$. Число шагов – $2 \cdot 10^6$, длина МД шага – 2.5 фс. Температура расслоения при заданном *x* определялась как максимум на зависимости $g_{\text{Bi-Ga}}^x(r)$ (в случае если эти зависимости были не монотонными). Идея такого способа определения состоит

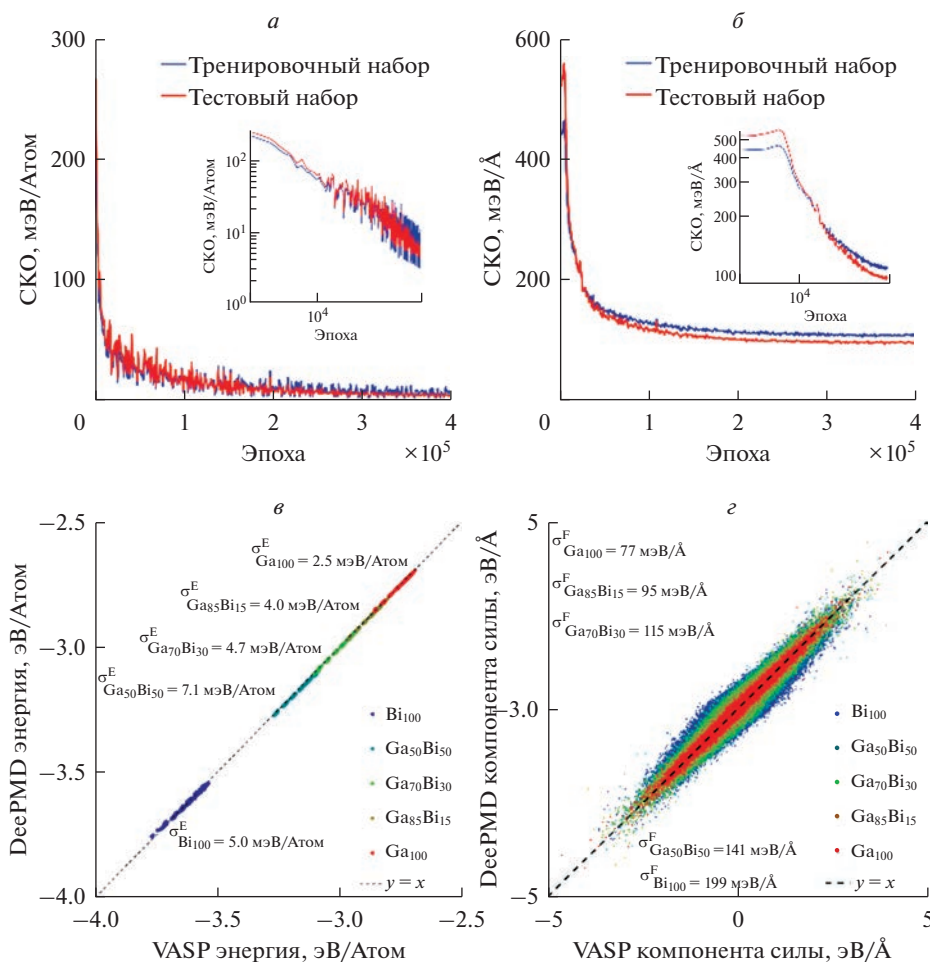


Рис. 1. Кривые обучения потенциала для энергии (а) и компонент сил (б), корреляционные зависимости для энергии (в) и компонент сил (г).

в том, что в нераслоенной системе при охлаждении максимум парциальной радиальной функции для пары Ga–Bi растет, за счет этого ее первый пик становится менее широким. Однако, как только начинается процесс расслоения, число ближайших пар Ga–Bi начнет уменьшаться, вместе с этим числом начинает уменьшаться высота первого пика, а соответственно и максимума, на $g_{\text{Bi-Ga}}^x(r)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены кривые обучения DeePMD-потенциала для энергий, на рис. 1б – для компонент сил. Из рисунка видно, что, во-первых, кривые обучения выходят на насыщение, во-вторых – характер изменения среднеквадратических отклонений (СКО) для тренировочного и тестового наборов совпадают, что свидетельствует об отсутствии переобучения. На рис. 1в и 1г представлены корреляционные зависимости для энергии и компонент сил – по оси абсцисс отложены *ab initio* значения для

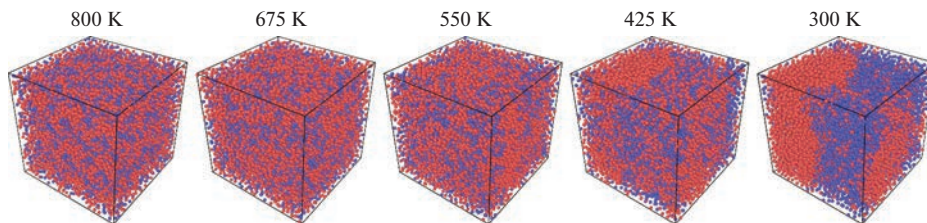


Рис. 2. Эволюция суперячейки $\text{Ga}_{70}\text{Bi}_{30}$ в ходе МД охлаждения.

конфигураций из тренировочного набора, по оси ординат – DeePMD-значения для тех же конфигураций.

Несмотря на большую по меркам эксперимента скорость охлаждения (10^{11} К/с), в системе удалось пронаблюдать расслоение, так, на рис. 2 показана эволюция суперячейки состава $\text{Ga}_{70}\text{Bi}_{30}$ в ходе описанного выше охлаждения.

Следует отметить, что никаких конфигураций, соответствующих расслоенному состоянию, не было включено в исходную базу данных. Несмотря на это, судя по рис. 2, данное явление воспроизводится. Результаты количественного анализа при помощи $g_{\text{Bi-Ga}}(r)$ приведены на рис. 3. Видно, что концентрационный диапазон описывается достаточно точно. Также правильной оказывается тенденция смещения максимума купола расслоения в сторону малых концентраций висмута. Тем не менее, неверно определен максимум купола расслоения и его температурный диапазон. Данные проблемы могут быть связаны с: не совсем корректным описанием взаимодействия в рамках ТФП; эффектами переохлаждения ввиду высокой (по меркам эксперимента) скорости охлаждения в расчетах; способом определения точки начала расслоения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом активного машинного обучения для системы Bi-Ga был параметризован DeePMD-потенциал во всем концентрационном диапазоне. Показано, что он способен хорошо воспроизводить ТФП энергии и силы.

В ходе молекулярно-динамического моделирования удалось воспроизвести явление расслоения в данной системе. При этом корректно воспроизводится концентрационный диапазон купола расслоения. В то же время некоторые особенности купола расслоения воспроизвести не удалось, это может быть вызвано как недостаточно корректным описанием взаимодействий в рамках ТФП, так и сильными неравновесными эффектами при молекулярно-динамическом охлаждении.

Таким образом, использование DeePMD-потенциалов для бинарных расплавов может быть эффективно применено к задаче прогнозирования расслоения в таких системах, позволяя корректно воспроизводить некоторые параметры купола расслоения. Полученный потенциал в дальнейшем может быть использован для расчета различных свойств расплавов системы Bi-Ga . Сгенерированную базу данных можно будет расширить, дополнив ее, к примеру кристаллическими конфигурациями, конфигурациями более высоких давлений, получив тем самым универсальный межатомный потенциал системы Bi-Ga , позволяющий описывать жидкие и кристаллические фазы в широком температурном и барическом диапазоне. Помимо этого, базу данных можно расширить, добавив туда расплавы других составов, и исследовать расслоение уже в многокомпонентных системах.

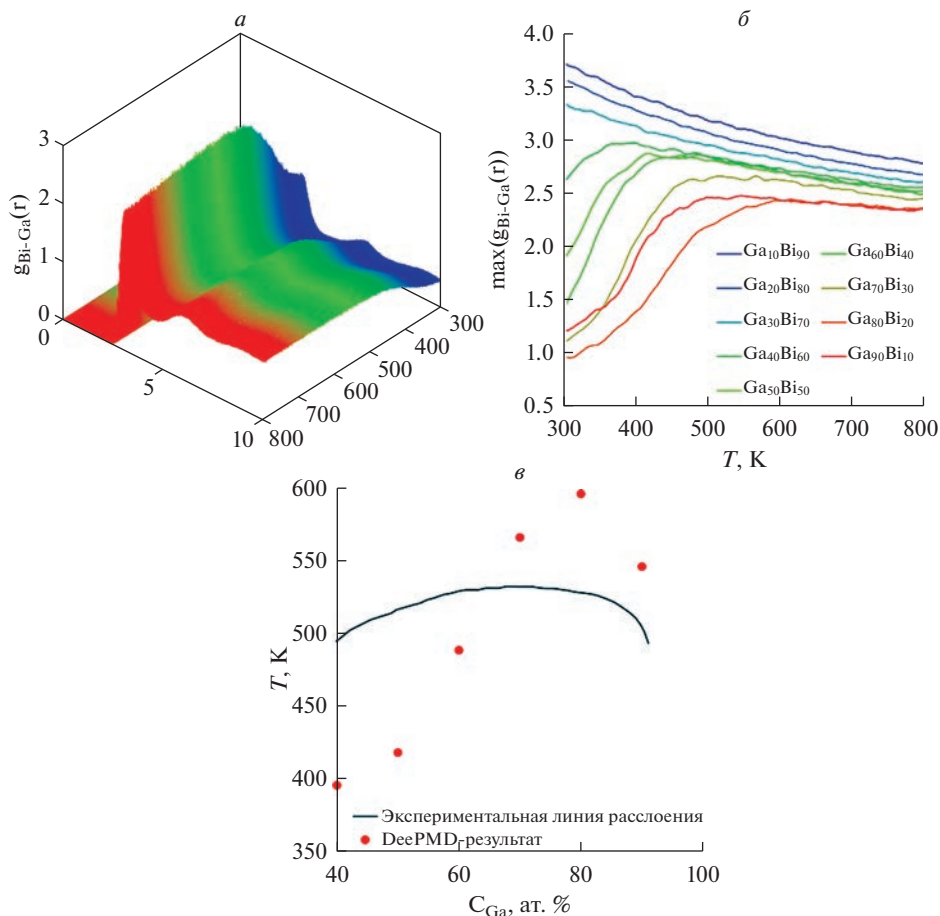


Рис. 3. Эволюция радиальной функции распределения Bi-Ga в зависимости от температуры (а), температурные зависимости максимумов $g_{\text{Bi-Ga}}(r)$ (б), купол расслоения в системе Bi-Ga (в).

Работа была выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thornton D.D. The Gallium Melting-Point Standard: A Determination of the Liquid-Solid Equilibrium Temperature of Pure Gallium on the International Practical Temperature Scale of 1968 // Clin. Chem. Oxford Academic. 1977. **23**. № 4. P. 719–724.
2. Cahill J.A., Kirshenbaum A.D. The density of liquid bismuth from its melting point to its normal boiling point and an estimate of its critical constants // J. Inorg. Nucl. Chem. Pergamon. 1963. **25**. № 5. P. 501–506.
3. Xie H., Zhao H., Wang J., Chu P., Yang Z., Han C., Zhang Y. High-performance bismuth-gallium positive electrode for liquid metal battery // J. Power Sources. Elsevier. 2020. **472**. P. 228634.
4. Okamoto H. Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Bi-Ga, Bi-Y, Ca-H, Cd-Fe, Cd-Mn, Cr-La, Ge-Ru, H-Li, Mn-Sr, Ni-Sr, Sm-Sn, and Sr-Ti // J. Phase Equilibria Diffus. Springer New York LLC. 2015. **36**. № 3. P. 292–303.
5. Taylor L., Rusack E., Zemleris V., Sklyarchuk V., Mudry S., Yakymovych A. Viscosity of Bi-Ga liquid alloys // J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing. 2008. **98**. № 6. P. 062021.

6. Yagodin D.A., Filippov V.V., Popel P.S., Sidorov V.E., Son L.D. Density and ultrasound velocity in Ga-Bi melts // *J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing*. 2008. **98**. № 6. P. 062019.
7. Inui M., Takeda S., Uechi T. // *The Physical Society of Japan*. 2013. **61**. № 9. P. 3203–3208. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.61.3203>
8. Hildebrand J.H., Scott R.L. Solutions of Nonelectrolytes // *Annual Reviews* 4139 El Camino Way, P.O. Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA. 2003. **1**. № 1. P. 75–92. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.01.100150.000451>
9. Mott B.W. Immiscibility in liquid metal systems // *J. Mater. Sci. Kluwer Academic Publishers*. 1968. **3**. № 4. P. 424–435.
10. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev. American Physical Society*. 1965. **140**. № 4A. P. A1133.
11. Mishin Y. Machine-learning interatomic potentials for materials science // *Acta Mater. Pergamon*. 2021. **214**. P. 116980.
12. Behler J., Parrinello M. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2007. **98**. № 14. P. 146401.
13. Singraber A., Behler J., Dellago C. Library-Based LAMMPS Implementation of High-Dimensional Neural Network Potentials // *J. Chem. Theory Comput. American Chemical Society*. 2019. **15**. № 3. P. 1827–1840.
14. Behler J., Parrinello M. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*. 2007. **98**. № 14. P. 146401.
15. Wang H., Zhang L., Han J., E.W. DeePMD-kit: A deep learning package for many-body potential energy representation and molecular dynamics // *Comput. Phys. Commun. North-Holland*. 2018. **228**. P. 178–184.
16. Balyakin I.A., Yuryev A.A., Filippov V.V., Gelchinski B.R. Viscosity of liquid gallium: Neural network potential molecular dynamics and experimental study // *Comput. Mater. Sci. Elsevier*. 2022. **215**. P. 111802.
17. Zhang Y., Wang H., Chen W., Zeng J., Zhang L., Wang H., E W. DP-GEN: A concurrent learning platform for the generation of reliable deep learning based potential energy models // *Comput. Phys. Commun. Elsevier B.V.* 2019. **253**. P. 107206.
18. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B. American Physical Society*. 1996. **54**. № 16. P. 11169.
19. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., Bolintineanu D.S., Brown W.M., Crozier P.S., in 't Veld P.J., Kohlmeyer A., Moore S.G., Nguyen T.D., Shan R., Stevens M.J., Tranchida J., Trott C., Plimpton S.J. LAMMPS – a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales // *Comput. Phys. Commun. North-Holland*. 2022. **271**. P. 108171.

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF STRATIFICATION IN Bi–Ga MELTS

I. A. Balyakin¹, A. A. Yuryev¹, B. R. Gelchinski¹

¹*Institute of Metallurgy UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

In present work, the process of stratification in melts of the Bi–Ga system was simulated using molecular dynamics method. The interaction between atoms was specified using a neural network potential parameterized on *ab initio* data (DeePMD model). The parameterization of the DeePMD potential was performed using an active machine learning algorithm. During molecular dynamics simulation, melts with the compositions $\text{Ga}_x\text{Bi}_{100-x}$ where $x = 0, 10, \dots, 90, 100$ were cooled from 800 to 300 K. The phase separation was registered by changes in the temperature behavior of the partial radial distribution function for the Ga–Bi pair. It has been established that the DeePMD potential, in the initial training set of which no configurations corresponding to the phase separated state were introduced, is still able to reproduce the stratification in the Bi-Ga system. The concentration range of separation determined by molecular dynamics modeling with the DeePMD potential coincides with the experiment. It was also possible to correctly determine the shift of the maximum of the stratification dome towards melts rich in gallium. However, the stratification dome maximum was incorrectly defined as $\text{Ga}_{80}\text{Bi}_{20}$ instead of the experimental $\text{Ga}_{70}\text{Bi}_{30}$. In addition, a certain temperature range of the delamination dome is wider than in the experiment. Despite this, the use of neural network potentials in atomistic simulations, as shown in present work, can be effectively used to predict delamination in binary metallic systems.

Keywords: molecular dynamics, stratification, machine learning potentials, liquid metals

REFERENCES

1. Thornton D.D. The Gallium Melting-Point Standard: A Determination of the Liquid–Solid Equilibrium Temperature of Pure Gallium on the International Practical Temperature Scale of 1968 // Clin. Chem. Oxford Academic. 1977. **23**. № 4. P. 719–724.
2. Cahill J.A., Kirshenbaum A.D. The density of liquid bismuth from its melting point to its normal boiling point and an estimate of its critical constants // J. Inorg. Nucl. Chem. Pergamon. 1963. **25**. № 5. P. 501–506.
3. Xie H., Zhao H., Wang J., Chu P., Yang Z., Han C., Zhang Y. High-performance bismuth-gallium positive electrode for liquid metal battery // J. Power Sources. Elsevier. 2020. **472**. P. 228634.
4. Okamoto H. Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Bi–Ga, Bi–Y, Ca–H, Cd–Fe, Cd–Mn, Cr–La, Ge–Ru, H–Li, Mn–Sr, Ni–Sr, Sm–Sn, and Sr–Ti // J. Phase Equilibria Diffus. Springer New York LLC. 2015. **36**. № 3. P. 292–303.
5. Taylor L., Rusack E., Zemleris V., Sklyarchuk V., Mudry S., Yakymovych A. Viscosity of Bi–Ga liquid alloys // J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing. 2008. **98**. № 6. P. 062021.
6. Yagodin D.A., Filippov V.V., Popel P.S., Sidorov V.E., Son L.D. Density and ultrasound velocity in Ga–Bi melts // J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing. 2008. **98**. № 6. P. 062019.
7. Inui M., Takeda S., Uechi T. // The Physical Society of Japan. 2013. **61**. № 9. P. 3203–3208. <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.61.3203>
8. Hildebrand J.H., Scott R.L. Solutions of Nonelectrolytes // Annual Reviews 4139 El Camino Way, P.O. Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA. 2003. **1**. № 1. P. 75–92. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.01.100150.000451>.
9. Mott B.W. Immiscibility in liquid metal systems // J. Mater. Sci. Kluwer Academic Publishers. 1968. **3**. № 4. P. 424–435.
10. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys. Rev. American Physical Society. 1965. **140**. № 4A. P. A1133.
11. Mishin Y. Machine-learning interatomic potentials for materials science // Acta Mater. Pergamon. 2021. **214**. P. 116980.
12. Behler J., Parrinello M. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces // Phys. Rev. Lett. 2007. **98**. № 14. P. 146401.
13. Singraber A., Behler J., Dellago C. Library-Based LAMMPS Implementation of High-Dimensional Neural Network Potentials // J. Chem. Theory Comput. American Chemical Society. 2019. **15**. № 3. P. 1827–1840.
14. Behler J., Parrinello M. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces // Phys. Rev. Lett. American Physical Society. 2007. **98**. № 14. P. 146401.
15. Wang H., Zhang L., Han J., E W. DeePMD-kit: A deep learning package for many-body potential energy representation and molecular dynamics // Comput. Phys. Commun. North-Holland. 2018. **228**. P. 178–184.
16. Balyakin I.A., Yuryev A.A., Filippov V.V., Gelchinski B.R. Viscosity of liquid gallium: Neural network potential molecular dynamics and experimental study // Comput. Mater. Sci. Elsevier. 2022. **215**. P. 111802.
17. Zhang Y., Wang H., Chen W., Zeng J., Zhang L., Wang H., E W. DP-GEN: A concurrent learning platform for the generation of reliable deep learning based potential energy models // Comput. Phys. Commun. Elsevier B.V. 2019. **253**. P. 107206.
18. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. American Physical Society. 1996. **54**. № 16. P. 11169.
19. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., Bolintineanu D.S., Brown W.M., Crozier P.S., in 't Veld P.J., Kohlmeyer A., Moore S.G., Nguyen T.D., Shan R., Stevens M.J., Tranchida J., Trott C., Plimpton S.J. LAMMPS – a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales // Comput. Phys. Commun. North-Holland. 2022. **271**. P. 108171.