



БРИК

Тарас Михайлович — доктор фізико-математичних наук, директор Інституту фізики конденсованих систем НАН України

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ФІЗИЧНИХ ЯВИЩ І ПРОЦЕСІВ У КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМАХ: СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ

За матеріалами доповіді на засіданні
Президії НАН України 19 квітня 2023 року

У доповіді розглянуто сучасний стан та перспективи розвитку атомістичного комп'ютерного моделювання фізико-хімічних процесів. Основний акцент зроблено на результатах, отриманих в Інституті фізики конденсованих систем НАН України з використанням оригінальних алгоритмів, методів класичної молекулярної динаміки та ab initio молекулярної динаміки з явним урахуванням електронної підсистеми. Перспективи атомістичного комп'ютерного моделювання пов'язані з новими підходами машинного навчання, які дозволяють моделювати величезні системи атомарних частинок з точністю ab initio методик. Сфера застосування атомістичного комп'ютерного моделювання охоплює широке коло фізичних явищ, хімічних реакцій та біофізичних процесів, що дозволяє встановити їх мікроскопічні механізми на атомарному рівні.

Розвиток нанотехнологій був би неможливим без чіткого розуміння природи явищ і процесів, які відбуваються на атомарному та молекулярному рівнях. Важливу роль у пізнанні атомістичної та молекулярної структури й динаміки конденсованих систем відіграє комп'ютерне моделювання (computer simulations) фізико-хімічних процесів на мікроскопічному рівні.

Власне, атомістичне комп'ютерне моделювання принципово відрізняється від стандартного опису фізичних процесів за допомогою рівнянь суцільного середовища — традиційного підходу, в якому атомарна структура не береться до уваги. На відміну від підходу суцільного середовища в атомістичному комп'ютерному моделюванні стоїть завдання отримати траєкторію всіх атомів у певному об'ємі, їх швидкості та сил, що діють на атомарні частинки, і з цього величезного масиву інформації визначити фізичні характеристики мікроскопічної структури та динаміки цілої системи [1–3].

Існують принципові відмінності між двома основними рівнями атомістичного комп'ютерного моделювання. В тради-

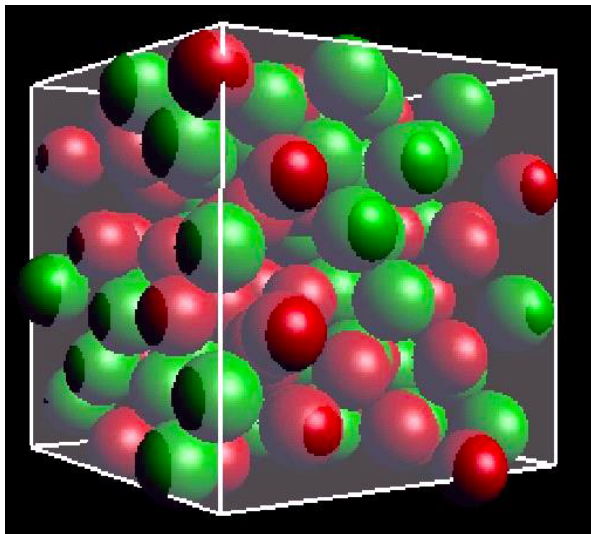


Рис. 1. Зображення модельної двокомпонентної рідини в об'ємі періодичності V в моделюванні методом молекулярної динаміки. Об'єм періодичності залежить від кількості частинок у моделюванні для відтворення реальної фізичної густини системи

ційному підході молекулярної динаміки [4] між частинками системи, які знаходяться в об'ємі періодичності V (рис. 1), необхідно задати ефективні потенціали міжчастинкової взаємодії як функції відстані. Ефективні, тому що враховують наявність середовища, в якому рухаються точкові частинки. Наприклад, існування делокалізованих електронів у металах та їх екранувальні властивості приводять до осцилюючої поведінки потенціалів взаємодії на великих відстанях.

Для кожного типу досліджуваної системи (чи це метал, чи рідина з атомів інертних елементів, чи іонні розплави, чи молекулярні утворення) є відома характерна поведінка їх ефективних потенціалів взаємодії, однак точну форму і параметри міжчастинкової взаємодії визначають додатково з квантово-хімічних розрахунків. Є цілі бібліотеки та бази даних для міжчастинкових взаємодій (force fields), тому немає необхідності перед початком моделювання кожної нової системи виконувати трудомісткі розрахунки конкретних ефективних взаємодій.

У такому підході атомістичного комп'ютерного моделювання електронна підсистема явно не враховується, електрони роблять внесок лише в міжчастинкові взаємодії. Як правило, в таких підходах електрони вважають замороженими, хоча в деяких моделях з'являються поляризаційні поправки до міжчастинкових взаємодій, які характеризують ефективну поляризованість електронної підсистеми при русі частинок. Сучасні комп'ютери дозволяють легко моделювати конкретні фізичні системи з використанням сотень тисяч або й мільйонів частинок з ефективними міжчастинковими взаємодіями. Кількість частинок є суттєвою, оскільки штучна періодичність у комп'ютерному моделюванні приводить до ефекту, коли результати моделювання можуть залежати від кількості частинок у системі, і ця залежність зникає зі зростанням розміру досліджуваної системи.

Принципово інший рівень урахування мікроскопічних процесів полягає в підході першопринципної (*ab initio*) молекулярної динаміки, коли в моделюванні явно враховується електронна підсистема. Однак як динамічне рівняння для електронів у такому підході використовують не залежне від часу рівняння Шредингера, а псевдодинаміку Кара—Паррінелло [5]. Ще один підхід — використання наближення Борна—Оппенгеймера через комп'ютерну мінімізацію функціоналу повної енергії електронної підсистеми до основного стану [6].

У першопринципному моделюванні немає ефективних міжатомних потенціалів. На вхід моделювання потрібно задавати електрон-іонні взаємодії, які представлені в численних бібліотеках через так звані псевдопотенціали. Псевдопотенціали — це оптимізовані ефективні електрон-іонні взаємодії, які відрізняються від точної електрон-іонної взаємодії лише в малій області біля ядра й отримані для того, щоб позбутися глибоких електронних рівнів, які не беруть участі в утворенні хімічних зв'язків. Урахування всіх електронних рівнів (включно з глибокими) призвело б до величезних затрат комп'ютерного часу, і першопринципне моделювання було б неефективним.

По суті, використання псевдопотенціалів дозволяє швидко знаходити миттєвий розподіл електронної густини лише валентних електронів (рис. 2), хвильові функції яких отримують із самоузгодженого розв'язування системи рівнянь Кона—Шема [6] на кожному часовому кроці. Знаючи розподіл електронної густини та розташування іонів, обчислюють сили, що діють на іони, і вони зсуваються в нову конфігурацію згідно з обраним алгоритмом розв'язування системи рівнянь Ньютона для іонів (іони розглядають як класичні частинки). Всі розрахунки для електронної підсистеми повторюють уже на новому часовому кроці. Величезний обсяг обчислень та необхідність отримувати явно не менше ніж $Nz/2$ хвильових функцій валентних електронів (де N — число іонів у модельованій системі, z — їх валентність) зумовлюють відносно малі розміри модельованих систем — типовим є розмір порядку 300–600 іонів. Більші системи потребують тривалих розрахунків (місяці) на потужних паралельних суперкомп'ютерах.

Важливою перевагою методів класичної та *ab initio* молекулярної динаміки є їх детерміністичність, тобто перша конфігурація в модельованій системі і рівновазі пов'язана з останньою, оскільки ми розв'язуємо для системи частинок рівняння Ньютона з повним виконанням основних законів збереження: збереження повної енергії системи, збереження повного імпульсу та збереження числа частинок. Детерміністичність дозволяє досліджувати динамічну поведінку в системі: процеси теплопередачі, поширення звуку, структурну релаксацію, різноманітні гідродинамічні ефекти тощо. Сучасний підхід до аналізу траєкторій, швидкостей частинок та сил, що діють на них, ґрунтується на розрахунку часових кореляційних функцій між різноманітними величинами, наприклад між флуктуаціями густини, швидкостей, сил, напружень.

З аналізу часових кореляцій чи з інтегрування певних автокореляційних функцій можна визначити коефіцієнти переносу, зокрема коефіцієнти дифузії, зсувну в'язкість, коефіцієнт теплопровідності, швидкість поширення звуку,

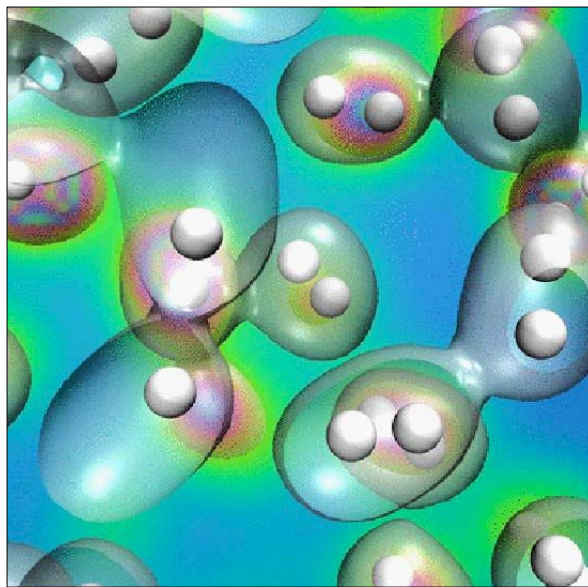


Рис. 2. Зображення водневих молекул з ізоповерхнями електронної густини, отримані в першопринципному моделюванні водню за температури 2500 К і тиску 2.5 ГПа [7]. На відміну від класичної молекулярної динаміки в *ab initio* моделюванні на кожному часовому кроці отримують миттєвий розподіл електронної густини

коефіцієнт термодифузії тощо. Самий вигляд кореляційних функцій флуктуацій густини дозволяє встановити, в якій фазі перебуває досліджувана система. Так, на рис. 3 зображено релаксацію часових кореляційних функцій флуктуацій густини: для звичайної рідини осциляції, пов'язані з поширенням акустичних збуджень, згасають експоненційно, тоді як для переохолодженої рідини спостерігається повільний спад релаксації, зумовлений повільною дифузиею структурних неоднорідностей нижче температури плавлення, а в склоподібному стані (коли атомарна структура залишається повністю неупорядкованою, але дифузія частинок зникає) така функція не спадає до нуля, а виходить на ненульову константу (штрихова лінія на рис. 3в), яку називають параметром неергодичності. Власне, з появи такої неергодичності можна визначити з моделювання температуру переходу рідкої системи у склоподібний стан. У випадку моделювання кристалів підхід часо-

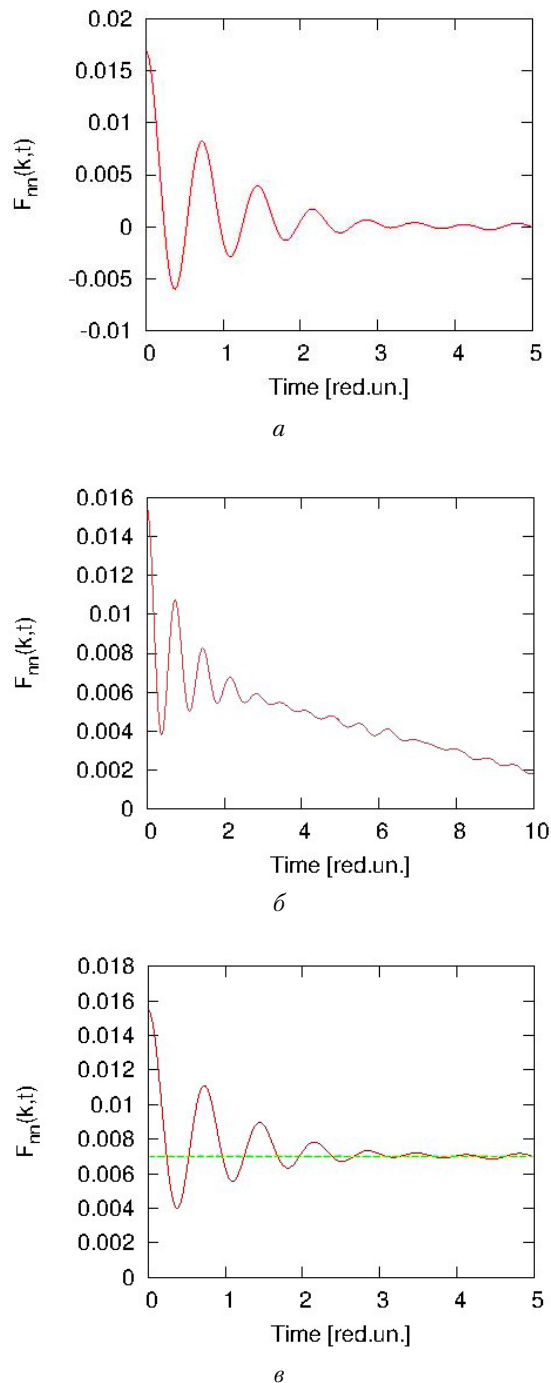


Рис. 3. Характерна поведінка часових кореляцій флуктуацій густини в звичайній рідині (а), переохолодженій рідині (б) та склоподібній системі (в) [8]. Для кристала така функція виглядала б як практично незгасаюча осциляція з частотою відповідного по-здовжнього фонуна

вих кореляційних функцій можна використо- вувати для встановлення дисперсії фононних збуджень за довільної температури, оскільки часові кореляційні функції флуктуацій густини для кристалів будуть практично незгасаючими (або слабкозгасаючими за високих температур) гармонічними функціями.

Інститут фізики конденсованих систем НАН України є піонером в Україні (з початку 1990-х років) з використання та розвитку методів атомістичного комп'ютерного моделювання багаточастинкових систем. Тут широко використовують як класичну, так і *ab initio* молекулярну динаміку для досліджень особливостей структури й динаміки різноманітних систем м'якої речовини (прості та складні рідини, склоподібні системи, металічні розплави, іонні рідини, густі гази, колоїди, рідинні кристали, макромолекулярні системи). Як приклади атомістичного моделювання мультидисциплінарних задач можна навести дослідження розплаву заліза та його кристалічних фаз за температур і тисків, близьких до їхніх значень у внутрішньому (кристалічному) та зовнішньому (розплавленому) ядрі Землі, чи встановлення механізму розділення зарядів на межі лід–вода за температур і тисків, характерних для атмосфери, що вказує на можливий зв'язок із появою атмосферних блискавок.

Дослідження заліза методом першопринципної молекулярної динаміки з використанням 1000 атомів [9] за температури 6500 К і тиску 360 ГПа, які є характерними для внутрішнього ядра Землі, свідчать про флуктуаційну появу процесів кільцевої дифузії груп атомів – від 8 до 60 атомів, які виникали в різ-

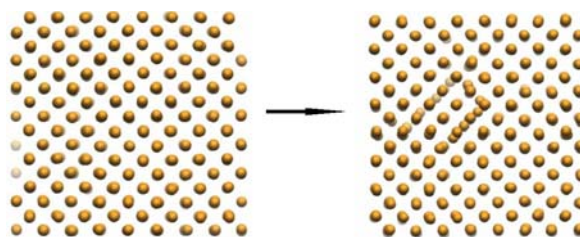


Рис. 4. Поява кільцевої дифузії атомів у кристалічному залізі за температури 6500 К і тиску 360 ГПа

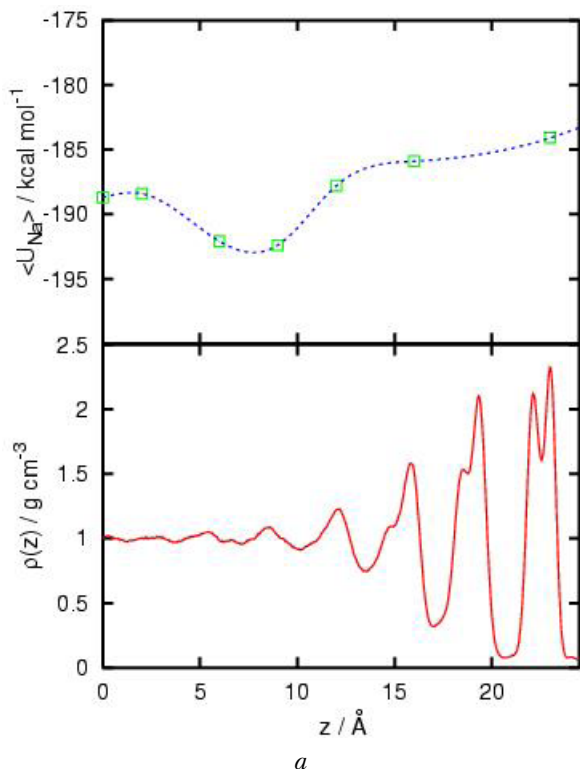
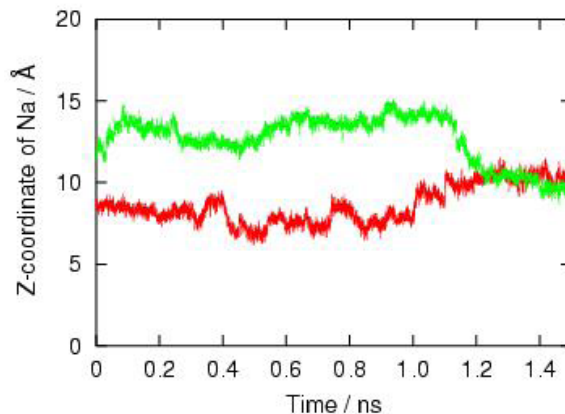


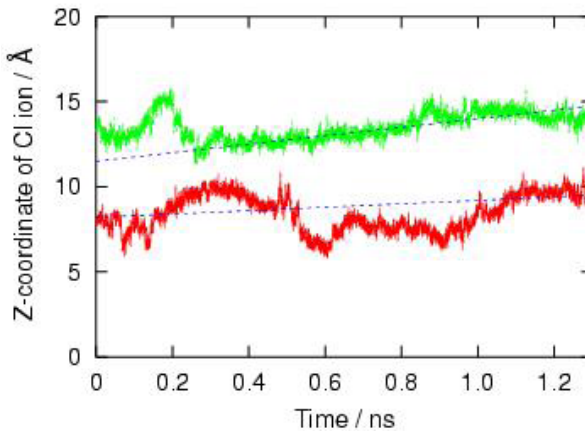
Рис. 5. Профіль густини в системі вода—лід та профіль усередненої потенціальної енергії іона Na (*a*); біжучі *z*-координати іонів Na (*б*) та іонів Cl (*в*) з початковими положеннями на різній відстані від межі поділу лід—вода. Тенденція руху негативних іонів Cl полягає в глибшому проникненні до межі поділу, тоді як позитивні іони Na завжди потрапляли в потенціальну яму на рідинному боці межі поділу

них місцях системи і полягали в послідовному заміщенні позицій сусідів уздовж певного контуру при стабільній кристалічній структурі системи (рис. 4).

У роботі [10] систему було значно збільшено — до 2 048 000 частинок із використанням класичної молекулярної динаміки з потенціалами моделі внесеного атома (embedded atom model) і спостережено принципово таку саму поведінку кільцевої дифузії, як і в першопринципному моделюванні. Додатково встановлено згасання акустичних збуджень через появу кільцевої дифузії атомів Fe, що дозволило зробити оцінку в'язкості у внутрішньому ядрі Землі.



б



в

Дослідження поведінки іонів різного заряду на межі поділу лід—вода може прояснити питання щодо виникнення просторового розділення позитивних і негативних іонів, яке має стосунок до виникнення блискавок в атмосфері. Солоня вода з океанів випаровується, високо в атмосфері за низьких температур водяна пара переохолоджується і починається утворення граду з наявної води з домішками позитивних та негативних іонів. Дослідження [11, 12] з використанням моделювання методом молекулярної динаміки показали, що іони Na мають тенденцію завжди залишатися в об'ємній воді (чи на рідинному боці межі поділу лід—вода), тоді як негативні іони Cl, стартуючи з різних

початкових позицій, завжди прямували глибше у межу поділу лід—вода (рис. 5). Це пояснює ефект Воркмана—Рейнольдса з виникненням різниці потенціалів при замерзанні водних розчинів електrolітів [13].

Реалістичне моделювання процесів у конденсованих системах та м'якій речовині можна виконувати не лише на атомарному рівні (*ab initio* динаміка, класична молекулярна динаміка та метод Монте-Карло). Слід згадати також дослідження та моделювання на мезоскопічних масштабах (броунівська та дисипативна динаміка) і узагальнений підхід суцільного середовища (коміркові автомати, метод скінченних елементів та ін.). За кожним із цих напрямів напрацьовано значний досвід, проте шлях до комплексного підходу, що розпочинається на рівні хімічного синтезу молекул і веде, наприклад, до передбачення самоорганізації в супрамолекулярні структури, і досі залишається недосяжним. Перспективною в цьому аспекті є методологія мультимасштабного моделювання, яка поступово набуває дедалі більшого поширення серед дослідників.

У багатьох установах НАН України зосереджено значний потенціал — кадри дослідників, які вже сьогодні використовують сучасні методи моделювання конденсованих систем. Зокрема, в Інституті фізики конденсованих систем упродовж майже 30 років проводять дослідження поведінки рідин, розчинів та склоподібних систем, структурних та електронних властивостей металів і поверхонь різної природи, макромолекулярних систем і явищ самоорганізації полімерів та рідких кристалів. Електронні властивості твердотільних систем вивчають в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова. В ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут», зокрема в Інституті теоретичної фізики ім. О.І. Ахієзера, здійснюють моделювання неупорядкованих твердотільних систем методами молекулярної динаміки та Монте-Карло. В Інституті теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова проводять моделювання методом молекулярної динаміки гідратованих білкових молекул з різними додатковими іонами в гідратній оболонці і на основі аналітичних моделей пояс-

нюють їхні властивості. У Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна моделюють поведінку макромолекул, нанотрубок і біологічних макромолекул, досліджують їхні електронні властивості. В Інституті радіофізики та електроніки ім. О.Я. Усикова, Інституті фізики, Інституті молекулярної біології і генетики та в Державній установі «Інститут харчової біотехнології та геноміки» виконують чисельні дослідження біологічних об'єктів та гідратної структури протеїнів. В Інституті біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка здійснюють комп'ютерне моделювання перколяційних ефектів, неупорядкованих структур, досліджують поведінку колоїдів в анізотропних середовищах. Ефекти самоорганізації моделюють в Інституті магнетизму та Інституті прикладної фізики, а моделювання процесів корозії з використанням квантово-хімічних розрахунків проводять у Фізико-механічному інституті імені Г.В. Карпенка. Слід також відзначити фундаментальні дослідження з комп'ютерного моделювання динаміки галактик та небесних тіл у Головні астрономічній обсерваторії (хоча це не атомарний рівень моделювання, методи та алгоритми моделювання є подібними).

Комп'ютерне моделювання критично залежить від розвитку обчислювальної інфраструктури. Першопринципне моделювання з великою кількістю електронів вимагає потужних суперкомп'ютерів. Частково потреба в обчислювальних ресурсах для українських вечних задовольнялася обчислювальними кластерами Українського національного гріду (УНГ), які постійно нарощували свою потужність до початку російського вторгнення в 2022 р. Після завершення війни потреба в обчислювальних ресурсах буде зростати, тому необхідним є подальший розвиток УНГ.

Важливою є також підготовка кваліфікованих кадрів для роботи з потужними кластерними системами і суперкомп'ютерами. В Інституті фізики конденсованих систем НАН України для студентів львівських університетів та аспірантів викладають базові навчальні курси та спецкурси з комп'ютерного моделювання фізичних процесів, діє розрахунковий кластер,

який є складовою УНГ, та комп'ютерний клас із прямим доступом до розрахункового кластера, що активно використовується для навчання основам паралельного програмування та методам атомістичного комп'ютерного моделювання.

Перспективи атомістичного комп'ютерного моделювання пов'язані насамперед з розвитком нового підходу машинного навчання [14, 15], який використовує зв'язки типу нейронної мережі для багатовимірного та багатопараметричного опису процесів. Недоліком реалістичних ефективних міжатомних взаємодій у класичній молекулярній динаміці є відсутність можливості їх застосування в широкому діапазоні густин/тисків, оскільки вони мають бути спочатку отримані для якоїсь певної густини системи з перших принципів. Першопринципне моделювання в свою чергу має сильне обмеження на розмір системи і число частинок, однак його можна застосувати в довільному термодинамічному стані.

Власне, підхід машинного навчання дозволяє подолати дилему між переносимістю

ефективних потенціалів взаємодії та обмеженням на розмір системи. Метод ґрунтується на використанні моделей нейронних сіток для представлення поверхні потенціальної енергії. Якщо модель нейронної сітки навчити на великій кількості атомістичних конфігурацій для опису поверхні потенціальної енергії, подальші розрахунки нейронна сітка може виконувати з високою точністю. Отже, навчаючи нейронну сітку на конфігураціях, отриманих за допомогою першопринципного моделювання з малою кількістю частинок, можна досягти того, що нейронна сітка добре відтворюватиме одночастинкові енергії. На другому етапі вже можна виконувати моделювання з мільйонами частинок, використовуючи лише навчену нейронну сітку, яка забезпечуватиме точність моделювання, порівнянну з першопринципним моделюванням. В Інституті фізики конденсованих систем уже почали застосовувати метод машинного навчання в задачах молекулярного докінгу для моделювання макромолекулярних систем та для встановлення динамічних властивостей складних розплавів.

REFERENCES

[СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Ulam S. *Adventures of a Mathematician*. New York: Charles Scribner's Sons, 1983.
[Улям С. *Пригоди математика*. Львів: Літопис, 2021.]
2. Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H., Teller E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.* 1953. **21**(6): 1087–1092. <https://doi.org/10.1063/1.1699114>
3. Alder B.J., Wainwright T.E. Phase Transition for a Hard Sphere System. *J. Chem. Phys.* 1957. **27**(5): 1208–1209. <https://doi.org/10.1063/1.1743957>
4. Frenkel D., Smit B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. San Diego: Academic press, 1996. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-267351-1.X5000-7>
5. Car R., Parrinello M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* 1985. **55**(22): 2471–2474. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.2471>
6. Payne M.C., Teter M.P., Allan D.C., Arias T.A., Joannopoulos J.D. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* 1992. **64**(4): 1045. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>
7. Bryk T., Pierleoni C., Ruocco G., Seitsonen A.P. Characterization of molecular-atomic transformation in fluid hydrogen under pressure via long-wavelength asymptote of charge density fluctuations. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. **312**(65702): 113274. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113274>
8. Bryk T., Mryglod I. Concentration fluctuations and boson peak in a binary metallic glass: A generalized collective modes study. *Phys. Rev. B*. 2010. **82**(17): 174205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.174205>
9. Belonoshko A.B., Lukinov T., Fu J., Zhao J., Davis S., Simak S.I. Stabilization of body-centred cubic iron under inner-core conditions. *Nature Geoscience*. 2017. **10**(4): 312–316. <https://doi.org/10.1038/ngeo2892>

10. Belonoshko A.B., Fu J., Bryk T., Simak S.I., Mattesini M. Low viscosity of the Earth's inner core. *Nat. Commun.* 2019. **10**(1): 2483. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10346-2>
11. Smith E.J., Bryk T., Haymet A.D.J. Free energy of solvation of simple ions: Molecular dynamics study of solvation of Cl⁻ and Na⁺ in the ice/water interface. *J. Chem. Phys.* 2005. **123**(3): 034706. <https://doi.org/10.1063/1.1953578>
12. Smith E.J., Bryk T., Haymet A.D.J. Reply to "Comment on 'Molecular dynamics study of solvation of Cl⁻ and Na⁺ in the ice/water interface'". *J. Chem. Phys.* 2007. **126**(23): 237102. <https://doi.org/10.1063/1.2738062>
13. Workman E.J., Reynolds S.E. Electrical Phenomena Occurring during the Freezing of Dilute Aqueous Solutions and Their Possible Relationship to Thunderstorm Electricity. *Phys. Rev.* 1950. **78**(3): 254. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.78.254>
14. Behler J., Parrinello M. Generalized Neural-Network Representation of High-Dimensional Potential-Energy Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 2007. **98**(14): 146401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.146401>
15. Rupp M., Tkatchenko A., Müller K.-R., von Lilienfeld O.A. Fast and Accurate Modeling of Molecular Atomization Energies with Machine Learning. *Phys. Rev. Lett.* 2012. **108**(5): 058301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.058301>

Taras M. Bryk

Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, Ukraine

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4360-0634>

COMPUTER SIMULATIONS OF PHYSICAL PHENOMENA AND PROCESSES IN CONDENSED MATTER: CURRENT STATE AND PERSPECTIVES

According to the materials of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, April 19, 2023

The report presents the current state and perspectives of atomistic computer simulations of physical-chemical processes. The main focus is on results, obtained at the Institute for Condensed Matter Physics of NASU by making use of original algorithms, methods of classical and *ab initio* molecular dynamics with explicit account for electronic subsystem. The perspectives of atomistic computer simulations are connected with the new "machine learning" approach, which allows to simulate huge systems of atomic particles with *ab initio* precision. Applications of atomistic computer simulations cover a wide range of physical phenomena, chemical reactions and biophysical processes, that allows to estimate their microscopic mechanisms on atomic level.

Cite this article: Bryk T.M. Computer simulations of physical phenomena and processes in condensed matter: current state and perspectives. *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2023. (7): 29–36. <https://doi.org/10.15407/visn2023.07.029>