

Исследование применимости нейронных сетей с прямой связью для компьютерного моделирования полимеров

© Д.В. Шеин, Д.В. Завьялов, В.И. Конченков

Волгоградский государственный технический университет,
400005 Волгоград, Россия
e-mail: danil.shein2013@yandex.ru

Поступило в Редакцию 19 мая 2023 г.

В окончательной редакции 28 августа 2023 г.

Принято к публикации 30 октября 2023 г.

Исследована адекватность построенных с помощью глубокого обучения моделей силовых полей для моделирования аморфных тел. В качестве пробного вещества выбран полимер с изученными физическими свойствами — полифениленсульфид. Результаты симуляции показывают, что предсказываемые нейронными сетями силы, действующие на атомы полимера, значительно отличаются от сил, рассчитанных *ab initio* методами молекулярной динамики. Качественное сравнение с моделью силовых полей более простого соединения — черного фосфора — показало, что нейронные сети с прямой связью непригодны для моделирования сложных аморфных веществ.

Ключевые слова: молекулярная динамика, полносвязные нейронные сети, силовые поля, полифениленсульфид, черный фосфорен.

DOI: 10.61011/JTF.2023.12.56806.f242-23

Введение

В компьютерном моделировании часто пользуются методами молекулярной динамики (МД), которые можно различить на две основные категории: *ab initio* (первопринципные) методы МД и метод классической МД. Подходы из первой категории включают моделирование электронной динамики по теории функционала плотности (DFT) [1,2], занимающее основное вычислительное время при расчетах. Метод классической МД из-за своей простоты требует гораздо меньше вычислительных ресурсов, однако зачастую не удается добиться той же точности, что при моделировании первопринципными методами.

Известно, что в последнее десятилетие глубокое обучение находит широкое применение в различных областях науки, в том числе в физике. Так, были предприняты попытки [3,4] внедрить нейронные сети (НС) в метод классической МД для предсказания силовых полей и потенциалов межатомных взаимодействий, что позволяет проводить моделирование со скоростью метода классической МД и с точностью *ab initio* методов.

В настоящей работе будет рассмотрена возможность использования НС с прямой связью методом DeePMD [3] для моделирования полимеров на примере относительно простого соединения — полифениленсульфида (PPS) [5].

1. Методика

Модель силовых полей в методе DeePMD строится как зависимость полной энергии системы от позиций

атомов друг относительно друга:

$$E = \sum_i E_i = \sum_i E_s(i)(R^i), \quad (1)$$

где R^i — матрица относительных координат — расстояний от атома i до атома j внутри некоторого радиуса взаимодействия r_c . Зависимость энергий $E_s(i)$ от матрицы относительных координат выстраивается в два шага: сначала по матрице R^i строится матрица признаков D^i с целью сохранения поступательной, вращательной и перестановочной симметрии системы; затем подгоняется такая НС, что $E_s(i) = N_{s(i)}^f(D^i)$, она называется подгоночной (FNN). Дескриптор D^i строится также через НС $N_{s(i)}^e(R^i)$, называемую вложением (ENN). Дополнительный вектор-столбец может быть использован для формирования дескриптора. Он вычисляется как функция от типа атома (химического элемента) через еще одну нейронную сеть $N^t(A^i)$, ее называют вложением атомного типа (TENN).

Все три сети TENN, ENN и FNN являются НС с прямой связью, содержащими несколько скрытых слоев.

Данными для обучения НС выступают результаты моделирования *ab initio* методами. Из них выделяют два основных: МД Борна-Оппенгеймера [6] и МД Кара-Парринелло (МДКП) [7]. Последний подход является вычислительно наиболее эффективным, и поэтому мы будем проводить моделирование именно методом МДКП в бесплатно распространяемом пакете программ Quantum ESPRESSO.

2. Модель полифениленсульфида

Для подготовки обучения модели силовых полей PPS мы сначала, как говорилось ранее, собираем данные моделирования методом МДКП в каноническом ансамбле (NVT) по результатам нескольких симуляций. Они различаются между собой различными стартовыми положениями атомов (отклонениями от их начальных позиций). Помимо этого, каждый запуск ничем не отличался: в первые 100 тысяч шагов траектории проходило уравнивание системы с начальной температурой 0 К и с конечной 300 К. При достигнутом равновесии на последующих 50 тыс. шагах записывались данные для глубокого обучения. Температура контролируется с помощью термостата Ноуза-Хувера [8] с частотой 25 THz. Обрезка кинетической энергии для волновых функций выбрана равной 80 Ry, а для плотности заряда и псевдопотенциалов — 320 Ry.

В качестве элементарной ячейки взята конфигурация из 132 атомов.

Всего собрано 140 тысяч кадров в обучающую выборку, 10 тысяч кадров в контрольную и 2000 кадров для тестирования.

Наиболее стабильная компьютерная модель полифениленсульфида получена после $2 \cdot 10^6$ шагов обучения со следующими параметрами нейронных сетей: TENN: {2, 4, 8, 16}; ENN: {20, 40, 80}; FNN: {200, 200, 200, 200, 200, 200}. Здесь через запятую указано количество нейронов в скрытых слоях в НС. Тест с помощью команды test в программе DeePMD показывает следующие среднеквадратические ошибки: энергии — $9.8 \cdot 10^{-2}$ eV; энергии на атом — $7.4 \cdot 10^{-4}$ eV; силы — 0.22 eV/Å; вириала — 0.29 eV, вириала на атом — $2.2 \cdot 10^{-3}$ eV.

Модели потенциалов, обученные с другими параметрами НС или количеством шагов обучения, приводили к скорой дестабилизации моделируемого вещества. Далее приведены несколько примеров опробованных моделей:

1. TENN: {2, 4, 8}, ENN: {20, 40, 80}, FNN: {200, 200, 200, 200};
2. TENN: {2, 4, 8, 16}, ENN: {60, 60, 60}, FNN: {200, 200, 200, 200, 200};
3. TENN: {2, 4, 8, 16}, ENN: {10, 20, 40, 80}, FNN: {200, 200, 200, 200, 200, 200}.

На обучение первой модели приходилось $2 \cdot 10^6$ шагов, второй и третьей — по $3 \cdot 10^6$ шагов.

Под стабильностью модели мы подразумеваем, что, во-первых, при моделировании вещества классической МД в NPT-ансамбле его плотность остается примерно постоянной со временем и приближенной к экспериментальным значениям, во-вторых, сохраняется структура элементов мономера (фенилсульфида в случае PPS).

Кривые обучения и контроля (рис. 1) свидетельствуют о том, что обучение модели завершено корректно.

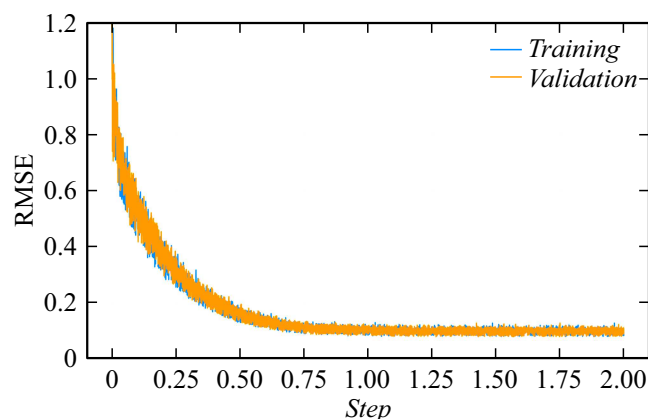


Рис. 1. Функции потерь при обучении и контроле.

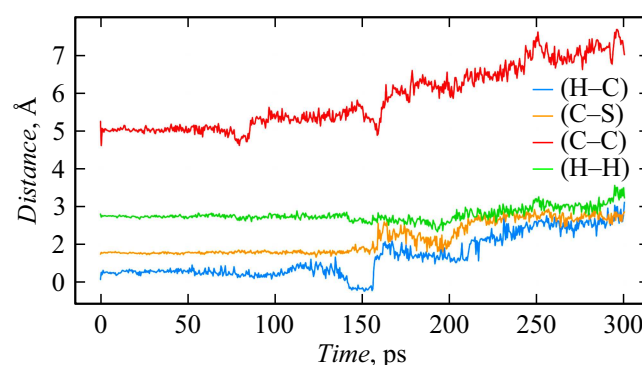


Рис. 2. Изменение дистанции между частицами в парах атомов в одном фенилсульфиде PPS.

3. Результаты и обсуждение

Для проверки стабильности модели мы проводим уравнивание системы из 4752 атомов в NVE-ансамбле с применением термостата Берендсена [9] в течение 200 ps. Полифениленсульфид в системе нагревается с 10 до 273 К. Далее при постоянной температуре (273 К) PPS переходит в NPT-ансамбль (используются термостат и баростат Ноуза-Хувера).

Примерно до момента времени 100 ps (или до температурной точки около 140 К) расстояния между атомами в одном бензольном радикале PPS в среднем оставались постоянными (рис. 2). При этом среднеквадратическое отклонение (RMSD) частиц от начальных позиций моделируемого PPS достигает значения 0.1 Å. С увеличением температуры молекулярная структура нарушается все больше, на момент перехода в NPT-ансамбль RMSD равно 3.3 Å. К последнему моменту времени моделирования RMSD увеличилось до 4.5 Å. Особенно заметно смещение атомов водорода в соединении.

Данный результат наталкивает на мысль о том, что модель силовых полей некорректно предсказывает потенциалы межатомных взаимодействий.

В качестве подтверждения этого предположения мы проводим моделирование PPS методом классической

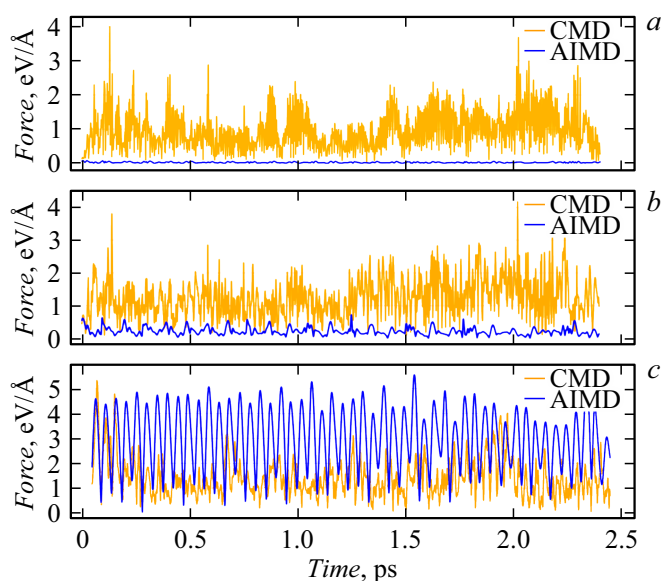


Рис. 3. Силы, действующие на отдельные атомы в PPS, при моделировании методом классической МД (CMD) и *ab initio* МД (AIMD): *a* — водорода, *b* — углерода, *c* — серы.

молекулярной динамики в той же конфигурации (одинаковые начальные позиции, скорости и число частиц), что и в системе из обучающей выборки. Здесь используется модель силовых полей с теми же параметрами нейронных сетей. Результат моделирования (рис. 3) показывает, что силы, действующие на атомы водорода, значительно завышены в классической МД относительно *ab initio* МД. Также завышены силы, действующие на атомы углерода. Действие на атомы серы, однако, занижено моделью силовых полей.

Построим компьютерную модель черного фосфорена [10] по той же стратегии, что мы использовали для моделирования PPS. Результаты классической МД

(рис. 4) показывают адекватное согласование предсказываемых моделью силовых полей фосфорена с данными из *ab initio* МД.

Силы обоих материалов, PPS и черного фосфорена, сравниваются при моделировании с одинаковой температурой (300 K) в NVT-ансамбле.

Выводы

По результатам работы можно сделать вывод о том, что метод DeePMD с использованием НС с прямой связью, видимо, плохо пригоден для моделирования аморфных веществ. Это можно объяснить наличием большого количества степеней свободы в полимерных цепочках, которые недостаточно полно учитываются простыми НС. Напротив, для кристаллических структур, как показано на примере черного фосфорена, такая архитектура сетей способна построить адекватную модель силовых полей.

Следует отметить, что в настоящее время существует ряд работ, использующих НС с прямой связью в качестве вспомогательного инструмента для определения поверхности потенциальной энергии в крупных органических молекулах. В [11,12] предложен следующий подход к исследованию белковых молекул, называемый авторами NN-TMFCC — neural network two-body molecular fractionalization with conjugate caps. Молекула разбивается на фрагменты, соответствующие находящимся в составе белка аминокислотам, причем влияние разорванных связей компенсируется искусственным введением функциональных групп — ацетила и метиламин-группы. В каждом из этих фрагментов многократно варьируют положение атомов, и методами теории функционала плотности вычисляют энергию и силы, действующие на атомы. Из полученных данных формируют датасет, служащий для обучения НС с прямой связью, вычисля-

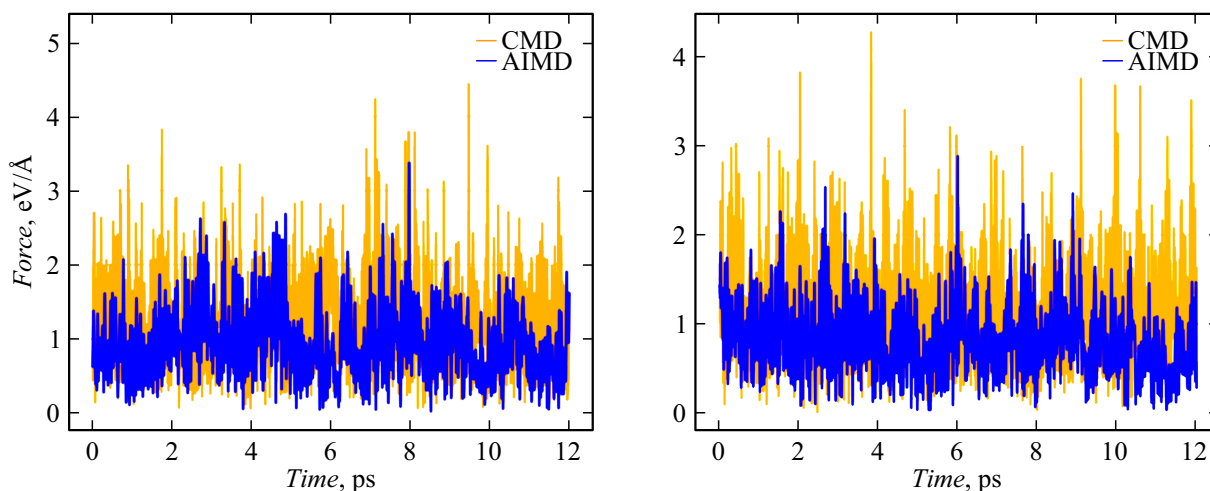


Рис. 4. Силы, действующие на различные отдельные атомы фосфора в черном фосфорене, при моделировании методом классической МД (CMD) и *ab initio* МД (AIMD).

ющей энергии и силы, действующие на атомы в составе выбранного фрагмента молекулы белка. Затем проводят моделирование методом классической молекулярной динамики, где используется специфическая для белков модель силового поля, параметризующая взаимодействие указанных выше фрагментов белка.

В дальнейшем мы планируем развить подход в построении моделей силовых полей с помощью НС, используя графовые, сверточные и трансформерные архитектуры. Ожидается, что с их помощью появится возможность строить адекватные модели силовых полей аморфных веществ.

Финансирование работы

Работа поддержана грантом 23-22-00461 „Исследование тепловых свойств упорядоченных и неупорядоченных низкоразмерных материалов методом молекулярного моделирования с потенциалами, полученными при помощи глубокого машинного обучения“ Российского научного фонда (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. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev., **136** (3), B864 (1964). DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864
- [2] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev., **140** (4), A1133 (1965). DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133
- [3] D. Lu, H. Wang, M. Chen, L. Lin, R. Car, W. E, W. Jia, L. Zhang. Comp. Phys. Commun., **259**, 107624 (2021). DOI: 10.1016/j.cpc.2020.107624
- [4] C. Devereux, J.S. Smith, K.K. Huddleston, K. Barros, R. Zubatyuk, O. Isayev, A.E. Roitberg. J. Chem. Theory. Comput., **16** (7), 4192 (2020). DOI: 10.1021/acs.jctc.0c00121
- [5] B.J. Tabor, E.P. Magre, J. Boon. European Polymer J., **7** (3), 1127 (1971). DOI: 10.1016/0014-3057(71)90145-5
- [6] M. Born, R. Oppenheimer. Annalen der Physik, **389** (20), 457 (1927). DOI: 10.1002/andp.19273892002
- [7] R. Car, M. Parrinello. Phys. Rev. Lett., **55** (22), 2471 (1985). DOI: 10.1103/PhysRevLett.55.2471
- [8] W.G. Hoover. Phys. Rev. A, **31** (3), 1695 (1985). DOI: 10.1103/PhysRevA.31.1695
- [9] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak. J. Chem. Phys., **81** (8), 3684 (1984). DOI: 10.1063/1.448118
- [10] A. Castellanos-Gomez, L. Vicarelli, E. Prada, J.O. Island, K.L. Narasimha-Acharya, S.I. Blanter, D.J. Groenendijk, M. Buscema, G.A. Steele, J.V. Alvarez, H.W. Zandbergen, J.J. Palacios, H.S.J. van der Zant. 2D Materials, **1** (2), 025001 (2014). DOI: 10.1088/2053-1583/1/2/025001
- [11] Y. Han, Zh. Wang, Zh. Wei, J. Liu, J. Li. Briefings in Bioinformatics, **22** (6), bbab158 (2021). DOI: 10.1093/bib/bbab158
- [12] Y. Han, Zh. Wang, An Chen, I. Ali, J. Cai, S. Ye, Zh. Wei, J. Li. Briefings in Bioinformatics, **24** (1), bbab590 (2023). DOI: 10.1093/bib/bbac532