
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Проведенный численный эксперимент дает основания полагать, что метод функционала плотности позволяет оценивать геометрическую и электронную структуру фосфорорганических соединений, содержащих фрагменты PH и PH_2 , строить структурно-динамические модели таких соединений и осуществлять предсказательные расчеты колебательных состояний.

Библиографический список

1. *Бехтерева, К. С.* Об определении потенциальных функций молекул H_2CO , PH_3 и CH_4 на основе экспериментальных данных / К. С. Бехтерева // Известия вузов. – 2008. – № 2. – С. 58–63. – (Физика).
2. *Браун, П. А.* Введение в теорию молекулярных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Л. : Наука, 1983. – 342 с.
3. *Гречухина, О. Н.* Использование информационной технологии “Gaussian” в моделировании адиабатических потенциалов кислородосодержащих соединений / О. Н. Гречухина, А. М. Лихтер, П. М. Элькин // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2009. – № 2 (6). – С. 37–45.
4. *Лисица, М. П.* Резонанс Ферми / М. П. Лисица, А. М. Яремко. – Киев : Наукова думка, 1984. – 250 с.
5. *Мясоедов, Б. Ф.* Фрагментарные методы расчета ИК-спектров фосфорорганических соединений / Б. Ф. Мясоедов, Л. А. Грибов, А. И. Павлючко // Журнал структурной химии. – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 449–456.
6. *Свердлов, Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970.
7. *Элькин, П. М.* Колебательные спектры и структурно-динамические модели арсин- и фосфинзамещенных дифенила / П. М. Элькин, В. Ф. Пулин, Е. А. Джалмухамбетова // Журнал прикладной спектроскопии. – 2008. – Т. 75, № 4. – С. 464–467.
8. *Эрман, Е. А.* Информационная технология Gaussian и структурно-динамические модели кислородосодержащих соединений / Е. А. Эрман, П. М. Элькин, О. Н. Гречухина // Вестник СГТУ. – 2009. – № 2 (39), вып. 2. – С. 108–114.
9. *Frisch, M. J.* Gaussian 03, Revision B.03; Gaussian / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.
10. *Wang, D.* An ab initio quartic force field of PH_3 / Dong Wang, Quang Shi, Qing-Shi Zhu // Journal of Chemical Physics. – 2000. – Vol. 112, № 21. – P. 9624–9631.

УДК 519.6

МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ НА ОСНОВЕ НЕЙРОННОЙ СЕТИ ХОПФИЛДА

Т.В. Панченко

Исследуется влияние степени разупорядочения в подрешетках катионов на магнитные свойства двойных перовскитов $\text{A}_2\text{B}_1\text{B}_2\text{O}_6$ с применением нейронной сети Хопфилда. Моделирование проводилось на кубической решетке, в узлах которой располагаются атомы сортов B_1 и B_2 . Распределение атомов в решетке задается соответственно степени разупорядочения в подрешетках катионов. Энергия сети Хопфилда описывается гамильтонианом энергии модели Изинга. Моделирование проводилось для соединений $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ и $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$.

Ключевые слова: двойные перовскиты, нейронная сеть Хопфилда, модель Изинга, антиструктурный дефект, степень разупорядочения, магнитные свойства, SFMO, PFN.

Key words: double perovskites, Hopfield net, neural network, Ising model, antisite defects, degree of disorder, magnetic properties, SFMO, PFN.

Двойными 1 : 1 перовскитами называются соединения вида $A_2B_1B_2O_6$ [2]. Данные соединения обладают большим значением магниторезистивного эффекта и могут быть использованы в устройствах хранения и обработки информации. Магнитные свойства таких соединений в основном зависят от выбора атомов B1 и B2. Если оба таких атомов магнитные, то соединение является или ферромагнетиком, или ферримагнетиком; если один из атомов немагнитный, то соединение является антиферромагнетиком. Атомы B1 и B2 располагаются в узлах кубической кристаллической решетки. В упорядоченном состоянии атомы B1 и B2 чередуются в шахматном порядке, в неупорядоченном состоянии атомы B1 замещаются атомами B2, и наоборот. Такое замещение атомов называется антиструктурным дефектом или степенью разупорядочения. Присутствие антиструктурных дефектов влияет на магнитные свойства двойных перовскитов. Для исследования влияния степени разупорядочения на магнитные свойства двойных перовскитов ранее [2, 5] применялся алгоритм Метрополиса. С помощью данного алгоритма определялись зависимости намагниченности и энергии от температуры. Температура Кюри вычисляется как минимум производной намагниченности dM/dT или как максимум производной энергии dE/dT . Проведенное численное моделирование на основе алгоритма Метрополиса для ферримагнитного Sr_2FeMoO_6 (SFMO) показало, что полученные результаты согласуются с экспериментальными данными работы [5]. Но для антиферромагнитного $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN) данный алгоритм не давал результатов, пригодных для вычисления критической температуры вышеописанными методами. Последнее связано с тем, что PFN ведет себя как спиновое стекло: основному состоянию с минимальной энергией соответствует несколько спиновых конфигураций с различной намагниченностью. Поэтому для описания магнитных свойств неупорядоченных двойных перовскитов предлагается использовать нейронную сеть Хопфилда.

Рассмотрим применение сети Хопфилда для исследования магнитных свойств неупорядоченных двойных перовскитов в рамках модели Изинга.

Модель Изинга. Возьмем кубическую решетку, содержащую $N = L^3$ узлов (L – характерный размер решетки). Узлы решетки ассоциируются с атомами сортов B1 и B2 кристаллической решетки двойного перовскита. Каждому узлу i сопоставляется значение спина S_i . В модели Изинга $S_i = +1$, если спин атома ориентирован вверх, и $S_i = -1$, если спин атома ориентирован вниз. Любая конкретная конфигурация атомов задается набором переменных S_1, S_2, \dots, S_N для всех узлов решетки. Полная энергия при наличии внешнего магнитного поля H описывается гамильтонианом

$$E = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j - H \sum_i S_i,$$

где первая сумма берется по всем ближайшим соседним парам спинов, а вторая – по всем спинам решетки. Константы обменного взаимодействия J_{ij} определяют взаимодействие между ближайшими соседними спинами i и j , причем выполняются условия:

$$J_{ii} = 0 \quad \forall i, \quad J_{ij} = J_{ji} \quad \forall i, j, \quad i \neq j.$$

Основному состоянию кристаллической решетки соответствует спиновая конфигурация S_1, S_2, \dots, S_N с минимальным значением энергии.

Нейронная сеть Хопфилда. Джон Хопфилд работал над созданием общей теории автоассоциативных сетей, применимой к любой однослойной сети с обратными связями, которая

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

удовлетворяет набору простых ограничений. Хопфилд доказал, что для этого класса рекуррентных сетей всегда существует функция энергии сети, обеспечивающая ее сходимость к устойчивому состоянию. Структура сети Хопфилда состоит из одного слоя связанных между собой нейронов, каждому нейрону i соответствует вес x_i ($x_i = 1$ и $x_i = -1$, $i = 1 \dots N$). Связь между нейронами i и j описывается величинами w_{ij} . На значения w_{ij} накладываются ограничения:

$$w_{ii} = 0 \quad \forall i, \quad w_{ij} = w_{ji} \quad \forall i, j, \quad i \neq j.$$

Функция активации для каждого нейрона i , или пороговая функция, в классическом обучении Хебба записывается следующим образом:

$$x_i^{new} = \begin{cases} +1, & \text{если } \sum_j w_{ij} \cdot x_j^{old} > T_i \\ x_i^{old}, & \text{если } \sum_j w_{ij} \cdot x_j^{old} = T_i \\ -1, & \text{если } \sum_j w_{ij} \cdot x_j^{old} < T_i \end{cases}$$

где x_i^{new} и x_i^{old} соответственно новый и старый вес нейрона i , T_i – некоторое пороговое значение. Поведение сети Хопфилда описывается в терминах функции энергии

$$E(X) = -\sum_{\langle i,j \rangle} w_{ij} x_i x_j + 2 \sum_i T_i x_i.$$

Благодаря свойствам этой функции любое изменение состояний сети приводит к уменьшению энергии. Учитывая факт существования минимума функции $E(X)$ и уменьшения ее значения при каждом изменении состояния сети, несложно прийти к выводу, что сеть будет сходиться из любого начального состояния. Однако достигнутое устойчивое состояние нейронной сети не всегда соответствует глобальному минимуму энергии. Для решения этой проблемы пока не существует общего метода. Для решения оптимизационных задач необходимо связать целевую функцию с функцией энергии сети Хопфилда.

Нейронная сеть Хопфилда для исследования магнитных свойств двойных перовскитов в рамках модели Изинга. Для моделирования магнитных свойств двойных перовскитов реализуем численный термодинамический отжиг, в котором при каждом фиксированном значении температуры T происходит обучение (настройка весов) некоторой нейронной сети Хопфилда.

Построим сеть Хопфилда следующим образом: ассоциируем кубическую решетку с однослойной нейронной сетью. Тогда каждому нейрону i сети Хопфилда будет соответствовать неотрицательное значение спина S_i и направление спина x_i . Связь между нейронами i и j описывается константами обменного взаимодействия $w_{ij} = J_{ij}$ (ограничения на значения

w_{ij} и J_{ij} совпадают). В качестве полной энергии сети Хопфилда рассмотрим энергию кристаллической решетки:

$$E = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j x_i x_j - H \sum_i S_i x_i \quad (1)$$

Здесь первая сумма берется по всем ближайшим соседним нейронам, а вторая – по всем нейронам сети. Тогда вклад отдельного нейрона i в полную энергию выражается формулой:

$$E_i = -S_i x_i \sum_j J_{ij} S_j x_j - H S_i x_i, \quad (2)$$

где сумма берется по всем ближайшим соседям нейрона i . Величина H выбирается достаточно большой. Введение внешнего поля позволяет избежать зеркальных состояний нейронной сети. Такие состояния характеризуются одинаковым значением энергии сети и симметричным расположением весов различных знаков у нейронов (направлением спинов). Также замечено, что большое внешнее поле ведет к увеличению скорости сходимости алгоритма обучения.

В качестве функции активации нейрона x_i рассмотрим функцию

$$x_i^{new} = \text{sign} \left(\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-\Delta E_i}{kT}\right)} - \text{rand} \right), \quad \text{rand} \in [0;1] \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана ($k=1$), T – текущая температура моделируемого термодинамического отжига. Функция активации соответствует вероятности Больцмана принятия нового состояния атома в алгоритме Метрополиса.

Входная нейронная сеть Хопфилда (этап инициализации) представляет собой кубическую атомную решетку со случайно расставленными спинами. Нейроны соответствуют атомам двух сортов. Если рассматривается упорядоченное соединение, то атомы В1 и В2 чередуются в шахматном порядке, иначе количество, соответствующее проценту антиструктурных дефектов, атомов сорта В1 замещается атомами сорта В2, и наоборот.

Обучение сети Хопфилда при конкретном значении температуры T состоит в следующих итерациях.

1. Для каждого нейрона i текущего состояния сети вычисляется энергия E_i^{old} согласно формуле (2).

2. Случайным образом создается пробное распределение весов x_i (ориентация спинов) для всех нейронов сети (параллельная динамика обучения) и вычисляется значение E_i^{new} согласно формуле (2).

3. Вычисляется $\Delta E_i = E_i^{new} - E_i^{old}$ и принимается вес нейрона x_i^{new} , соответствующий формуле (3). Для полученной конфигурации сети вычисляется полная энергия по формуле (1).

Алгоритм термодинамического отжига для неупорядоченного двойного перовскита состоит в следующих итерациях.

1. Инициализация. Формируется входная нейронная сеть Хопфилда, соответствующая концентрации антиструктурных дефектов. Задается начальная температура отжига T_{start} (К).

2. До тех пор пока не будет достигнуто устойчивое состояние, сеть обучается согласно вышеописанному алгоритму. Состояние сети считается устойчивым, если за последние 5 этапов обучения значение полной энергии не изменилось.

3. Для текущей температуры записываются в файл значения энергии и намагниченности на атом M , $M = \frac{1}{N} \sum_i^N S_i$ кристаллической решетки (нейронной сети).

4. Температура понижается на T_{step} (К). Выполняются шаги 2–3. Отжиг прекращается при температуре меньшей T_{end} (К).

Моделирование магнитных свойств неупорядоченного SFMO. В упорядоченном состоянии SFMO является ферримагнетиком. Значения спинов железа $S_{Fe} = 5/2$, молибдена $S_{Mo} = 1/2$, константы обменного взаимодействия $J_{Fe,Fe} = 1$ (свободный параметр), $J_{Fe,Mo} = 7,84J_{Fe,Fe}$, $J_{Mo,Mo} = 0$. Такое соотношение между константами обменного взаимодей-

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

ствия соответствует параметризации, предложенной в работе [5]. Были выбраны следующие параметры моделирования: характерный размер решетки $L = 16$, начальная температура отжига $T_{start} = 200$ К, конечная температура $T_{end} = 5$ К, изменение температуры $T_{step} = -5$ К.

Согласно проведенным расчетам при увеличении концентрации антиструктурных дефектов температура Кюри уменьшается линейно по закону $T_c(x) = (26,16 - 0,42x)J_{Fe,Fe}$, где x – концентрация антиструктурных дефектов в процентах. Намагниченность насыщения (намагниченность основного состояния) также линейно убывает (см. рис. 2) по формуле $M_{sat}(x) = 3,9 - 0,08x$.

Полученные результаты согласуются с проведенными расчетами в работах [2, 5], в которых результатам моделирования термодинамического отжига алгоритмом Метрополиса сопоставляются экспериментальные данные.

Моделирование магнитных свойств неупорядоченного PFN. В упорядоченном состоянии PFN является антиферромагнетиком с нулевой энергией. Значения спинов железа $S_{Fe} = 5/2$, ниобия $S_{Nb} = 0$, константы обменного взаимодействия $J_{Fe,Fe} = -1$, $J_{Fe,Nb} = 0$, $J_{Nb,Nb} = 0$. Для исследования свойств антиферромагнетиков удобнее применять формулу энергии сети Хопфилда, записанной в следующем виде:

$$E = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j x_i x_j + \sum_{\langle i,k \rangle} J_{ik} S_i S_k x_i x_k + H \sum_i S_i x_i$$

Здесь первая сумма берется по всем соседним нейронам сети (атомам кристаллической решетки), а вторая сумма берется по всем ближайшим нейронам, следующим за соседними нейронами [1, с. 159–163]. Таким образом, в данной формуле первая сумма соответствует антиферромагнитным связям соседних атомов, а вторая сумма – ферромагнитным. Температурный отжиг для PFN проводился в температурном интервале [600 К; 5 К] с шагом $T_{step} = -5$ К. На рис. 2 показаны образованные в процессе обучения нейронной сети ферромагнитные кластеры железа для $T = 15$ К.

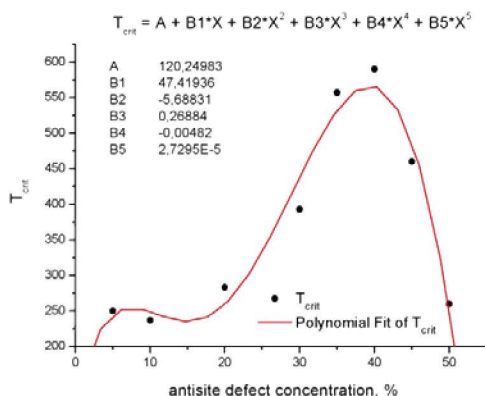


Рис. 1. Полиномиальная интерполяция значений T_c неупорядоченного PFN

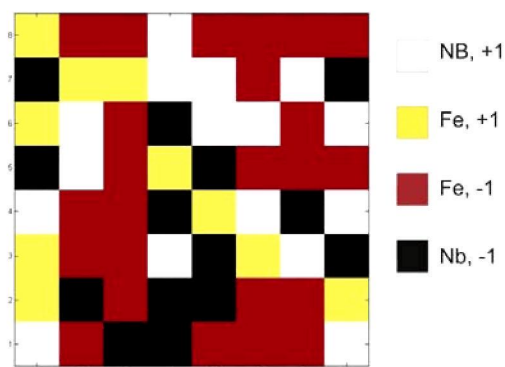


Рис. 2. Фрагмент нейронной сети PFN с концентрацией антиструктурных дефектов 45%. Закрашенной клетке соответствуют сорт атома и ориентация его спина

Наличие антиструктурных дефектов в PFN приводит к уменьшению энергии основного состояния. В отличие от алгоритма Метрополиса нейронная сеть Хопфилда всегда сходиться в минимуме (глобальном или локальном) функции энергии. Для неупорядоченного PFN была получена нелинейная зависимость критической температуры от концентрации антиструк-

турных дефектов (см. рис. 1). Это связано с тем, что магнитные свойства PFN зависят от местоположения антиструктурных дефектов. Также на результаты влияет и то, что PFN является спиновым стеклом [2, 4]. Для определения глобального минимума энергии сети Хопфилда для PFN следует рассмотреть несколько начальных конфигураций с различным распределением антиструктурных дефектов. Увеличение характерного размера кристаллической решетки (т.е. увеличение количества нейронов в сети) способствует устранения сходимости к локальным минимумам, но увеличивает время компьютерного эксперимента. Для того, чтобы избежать попадания сети Хопфилда в локальные минимумы, можно рассмотреть алгоритм, построенный на основе нейросетевой модели и генетического алгоритма.

Библиографический список

1. *Прудников, В. В.* Фазовые переходы и методы их компьютерного моделирования / В. В. Прудников, А. Н. Вакилов, П. В. Прудников. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2009.
2. *Тарасевич, Ю. Ю.* Исследование влияния степени упорядочения катионов на магнитные свойства двойных 1 : 1 перовскитов в рамках модели Гейзенберга / Ю. Ю. Тарасевич, Т. В. Панченко // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, вып. 7. – С. 653–655.
3. *Хайкин, С.* Нейронные сети: полный курс / Саймон Хайкин. – 2-е изд. – М. : Изд. дом «Вильямс», 2008.
4. *Navarro, J.* Antisites and electron-doping effects on the magnetic transition of $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$ double perovskites / J. Navarro, J. Nogués, J. S. Muñoz, J. Fontcuberta // Phys. Rev. – 2003. – Bd. 67. – 6 p.
5. *Ogale, A. S.* Octahedral cation site disorder effects on magnetization in double-perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: Monte Carlo simulation study / A. S. Ogale, S. B. Ogale, R. T. Ramesh, T. Venkatesan // Appl. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 75, № 4. – P. 537–539.

УДК 539.193/.194;535/.33/34

КОМПЬЮТЕРНЫЙ РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова, М.Ф. Булатов

На примере полиакрилонитрила описана схема расчета колебательных спектров полимеров в рамках гибридного метода функционала плотности DFT/B3LYP.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, молекулярное моделирование, DFT, колебательный спектр, ИК-спектр.

Key words: polyacrylonitrile, molecular modeling, ab initio methods, DFT, vibrational spectra, IR-spectra.

Изучение кристаллической структуры полиакрилонитрила (ПАН) с использованием методов колебательной спектроскопии является предметом большого количества публикаций. В работе [1] изложен анализ колебательных спектров ПАН для различных исходных конформационных моделей отдельных звеньев цепи в рамках классического подхода, связанного с переносом силовых полей и электрооптических параметров из соединений парафинового ряда и ацетонитрила. Достоверность получаемых таким способом молекулярных параметров нуждается в дополнительном подтверждении. С другой стороны, неэмпирические квантовые расчеты, учитывающие ангармонизм колебаний, позволяют более точно построить структурно-динамическую модель соединения. Для свободных молекул подобные исследования представлены в литературе достаточно широко, а публикации, посвященные построению моделей полимеров, встречаются редко. Для ПАН можем сослаться на работы [3–5], где анализ колеба-