

Утверждаю

Директор ФГУП «ВНИИА»

доктор экономических наук

С.Ю. Лопарев

мая 2018 г.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова»

по диссертации «Поиск новых соединений, изучение их стабильности и свойств с использованием современных методов компьютерного дизайна материалов», представленной **Кругловым Иваном Александровичем** на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертационная работа выполнена в ФГУП «ВНИИА им. Н.Л. Духова» Государственной корпорации по атомной энергетике «Росатом». В период подготовки диссертации соискатель И.А. Круглов работал в ФГУП «ВНИИА им. Н.Л. Духова» в должности научного сотрудника.

Круглов И.А. окончил Московский физико-технический институт (государственный университет) (МФТИ) в 2014 году по специальности «прикладная математика и физика» и поступил в аспирантуру МФТИ, с 2015 года работает в ФГУП «ВНИИА им. Н.Л. Духова».

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, Оганов Артем Ромаевич, основное место работы – Сколковский институт науки и технологий, профессор.

По результатам рассмотрения диссертации И.А. Круглова «Поиск новых соединений, изучение их стабильности и свойств с использованием современных методов компьютерного дизайна материалов» ФГУП «ВНИИА им. Н.Л. Духова» принял следующее заключение:

### **Актуальность и цель работы**

**Актуальность работы** связана с необходимостью поиска новых материалов под давлением и построением фазовых диаграмм в координатах состав-давление, а также разработке методов для расчета термодинамических свойств при конечной

температуре. Это необходимо для нахождения новых высокотемпературных сверхпроводников, а также для определения областей стабильностей материалов при конечной температуре и давлении.

**Целями диссертационной работы** являются:

1. Предсказать кристаллическую структуру и исследовать физические свойства новых материалов под давлением с использованием эволюционного алгоритма USEPX;
2. Разработать методы построения P-T фазовых диаграмм с помощью потенциалов межатомного взаимодействия на основе алгоритмов машинного обучения.

### **Содержание работы и личный вклад**

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитируемой литературы, который содержит более 170 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, определены цели и задачи диссертационной работы, раскрыта научная новизна и практическая значимость результатов исследований, описаны методология и методы исследований, сформулированы положения, выносимые на защиту, описана апробация работы.

**В первой главе** формулируется задача поиска стабильной структуры материала по его химическому составу – задача глобальной оптимизации. Представлены некоторые методы для ее решения, и подробное описание дано одному из методов, который в дальнейшем применялся в работе – USPEX. Далее в тексте описываются основы теории функционала плотности и методов для ее ускорения – алгоритмов МО.

**Во второй главе** приводятся результаты по поиску новых соединений гидридов серы, железа и урана, а также сульфида бора. В первой части главы описывается задача поиска новых фаз в данных системах, а также подробно разбирается методика поиска с помощью эволюционного алгоритма USPEX.

Для системы сера-водород приводится фазовая диаграмма в координатах состав-давление, из которой видны области стабильности и сверхпроводящие свойства всех фаз, а также следует механизм распада стабильной при нормальных условиях фазы гидрида серы. В данном разделе также приводятся ранее неизвестные стабильные структуры для фаз  $H_3S_2$ ,  $HS_2$  и  $H_5S_8$ .

Для гидридов железа под давлением, помимо известных ранее фаз, приводится подробное описание структуры и свойств двух фаз  $FeH_6$ , стабильных в широком диапазоне давлений. В данной главе дается обоснование того факта, что

теоретически предсказанные фазы  $\text{FeH}_6$  могут оказаться экспериментально синтезированными.

Для фазовой диаграмма гидридов урана до 500 ГПа, помимо известной при нормальных условиях фазы  $\text{UH}_3$ , обнаружены полигидриды урана с составом  $\text{UH}_{3-9}$ , которые становятся стабильными уже с 6 ГПа; также приводится анализ результатов экспериментального синтеза гидридов урана, из которого следует, что под давлением удалось получить фазы  $\text{UH}_5$ ,  $\text{UH}_7$  и  $\text{UH}_8$ .

В последнем разделе решается обратная задача – по экспериментальным результатам проводится поиск стабильной под давлением фазы сульфида бора и приводится сравнение структуры исходной и новой фаз, а также демонстрируются результаты расчета электронных свойств новой фазы.

**В третьей главе** приводятся результаты по разработке межатомных потенциалов взаимодействия на основе алгоритмов МО, а также демонстрируются примеры их применения для расчета термодинамических свойств алюминия и построения фазовой диаграммы урана.

В первой части главы делается обзор существующих потенциалов на основе МО, делаются выводы об их преимуществах над классическими потенциалами и демонстрируется, что потенциалы на основе МО могут быть использованы как для решения задачи глобальной оптимизации, так и для проведения молекулярно-динамических расчетов.

Для решения задачи глобальной оптимизации был разработан потенциал, где парная часть описывается структурными суммами и линейной регрессией, а многочастичная – угловыми векторами признаков и нейронными сетями. С помощью разработанного потенциала были восстановлены энергии для случайных структур алюминия, углерода и благородных газов.

Для проведения молекулярно-динамических расчетов был разработан более простой, но при этом быстрый и достаточно точный потенциал на основе экспоненциальных функций и линейной регрессии. С его помощью появляется возможность восстановления межатомных сил и энергий структур, что показано на ряде потенциалов для алюминия и урана, с помощью которых были рассчитаны плотность фононных состояний, энтропия и температура плавления алюминия, а также построена фазовая диаграмма урана.

**В заключении** сформулированы основные выводы и результаты работы.

## **Личный вклад**

Лично автором:

- разработан метод для построения фазовых диаграмм в координатах состав-давление;
- с помощью разработанного метода построены фазовые диаграммы для гидридов серы, железа и урана;
- для вновь обнаруженных фаз проведен анализ их кристаллической структуры и свойств, а также проведено сравнение полученных данных с экспериментальными;
- предсказана структура экспериментально синтезированной фазы высокого давления сульфида бора, а также изучены ее электронные свойства;
- разработано несколько потенциалов межатомного взаимодействия на основе алгоритмов машинного обучения, которые могут применяться для решения задач глобальной оптимизации и проведения молекулярно-динамических расчетов.

При непосредственном участии были рассчитаны термодинамические свойства алюминия с использованием разработанных потенциалов, а также рассчитаны свободные энергии известных фаз урана и построена его фазовая диаграмма в P-T координатах.

В целом диссертация написана автором самостоятельно, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые на публичную защиту и свидетельствующие о личном вкладе автора в науку.

**Степень достоверности.** Обнаруженные нами фазы гидридов серы, железа и урана находятся в согласии с экспериментальными данными. Теоретически обнаруженная фаза высокого давления сульфида бора также совпадает с экспериментально полученной структурой. Рассчитанные с помощью разработанных потенциалов фононные спектры и температура плавления для алюминия лежат соответствуют экспериментальным данным.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

1. Впервые с помощью эволюционного алгоритма USPEX обнаружены новые соединения и построены фазовые диаграммы для гидридов серы, железа и урана; существование соединений  $\text{UH}_{5,9}$  подтверждено экспериментально.

2. Впервые с помощью эволюционного алгоритма USPEX предсказана кристаллическая структура фазы высокого давления сульфида бора, а также рассчитаны ее электронные свойства.

3. Построен межатомный потенциал взаимодействия на основе линейной регрессии, точность которого выше, чем у ранее опубликованных классических

потенциалов. С помощью разработанного потенциала рассчитана температура плавления алюминия и построена фазовая диаграмма урана.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Новые соединения и фазовые диаграммы в координатах состав-давление для гидридов серы, железа и урана, показывающие области стабильности потенциальных высокотемпературных сверхпроводников на их основе.
2. Новая фаза высокого давления сульфида бора, в которой при повышении до 50 ГПа происходит фазовый переход полупроводник-металл.
3. Межатомные потенциалы на основе алгоритмов машинного обучения, с помощью которых были рассчитаны термодинамические свойства алюминия и построена фазовая диаграмма урана до 15000 К и 800 ГПа.

#### **Практическая значимость работы** состоит в следующем:

1. Полученные фазовые диаграммы для гидридов серы, железа и урана позволяют определить путь перехода от стабильных при нормальных условиях соединений к полигидридам, образующимся под давлением, таким образом указать условия для их экспериментального синтеза.
2. Разнообразие в электронных свойствах в фазах сульфида бора может позволить использовать данный материал в различных областях электроники.
3. Использование разработанных потенциалов на основе машинного обучения позволяет рассчитывать фазовые диаграммы в координатах давление-температура. Они, в свою очередь, позволяют оценить условия стабильности тех или иных материалов.

Результаты работы использованы при синтезе полигидридов урана  $UH_{5,9}$ , которые могут оказаться новыми высокотемпературными сверхпроводниками.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на конференции «1st International Conference on Computational Design and Structure of Materials (CDSM 2015)», (Шеньян, Китай, 2015), 58й научной конференции МФТИ (Долгопрудный, 2015), 3м международном технологическом форуме «Инновации. Технологии. Производство», (Рыбинск, Россия, 2016), конференции «European High Pressure Research Group Meeting (EHPRG-2016)» (Байройт, Германия, 2016), школе «15th USPEX workshop» (Пуатье, Франция, 2017), XI и XII научно-технических конференциях ВНИИА (Москва, 2017, 2018), конференции «Неорганические соединения и функциональные материалы ICFM-2017» (Новосибирск, Россия, 2017), школе «3rd Kazan Summer School on Chemoinformatics» (Казань, Россия, 2017), конференции «24th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography» (Хайдарабад, Индия, 2017).

По теме диссертации опубликовано 6 статей в реферируемых иностранных научных журналах, а именно:

1. A. F. Goncharov, S. Lobanov, I. Kruglov et al, Hydrogen sulfide at high pressure: Change in stoichiometry. *Phys. Rev. B.* **93**, 174105 (2016).
2. I. Kruglov, R. Akashi, S. Yoshikawa, A. R. Oganov, M. M. D. Esfahani, Refined phase diagram of the H-S system with high-Tc superconductivity. *Phys. Rev. B.* **96**, 220101 (2017).
3. A. G. Kvashnin, I. A. Kruglov, D. V. Semenov, A. R. Oganov, Iron Superhydrides FeH<sub>5</sub> and FeH<sub>6</sub>: Stability, Electronic Properties, and Superconductivity. *J. Phys. Chem. C.* **122**, 4731–4736 (2018).
4. K. A. Cherednichenko, I. Kruglov *et al.*, Boron monosulfide: Equation of state and pressure-induced phase transition. *J. Appl. Phys.* **123**, 135903 (2018).
5. P. E. Dolgirev, I. A. Kruglov, A. R. Oganov, Machine learning scheme for fast extraction of chemically interpretable interatomic potentials. *AIP Adv.* **6**, 85318 (2016).
6. I. Kruglov, O. Sergeev, A. Yanilkin, A. R. Oganov, Energy-free machine learning force field for aluminum. *Sci. Rep.* **7**, 8512 (2017).

Представленная И.А. Кругловым диссертация соответствует специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Диссертация И.А. Круглова «Поиск новых соединений, изучение их стабильности и свойств с использованием современных методов компьютерного дизайна материалов» рекомендуется к защите на соискание степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Доклад И.А. Круглова по материалам диссертации заслушан и обсужден на семинаре центра фундаментальных и прикладных исследований ФГУП «ВНИИА» 10 мая 2018 года.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании НТС ФГУП «ВНИИА» (протокол от 11.05.2018 №5/2018).

Председатель НТС,  
Научный руководитель ВНИИА, д.ф.-м.н.



А.В. Андрияш

Рецензент, начальник отделения, д.ф.-м.н.



С.Е. Куратов