



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ

ЗНЧ | ЗАБАБАХИНСКИЕ
НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ
2025

РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАШИННО-ОБУЧЕННЫХ МЕЖАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

П. В. Чирков, Г. С. Ельцов, В. В. Дремов, А. В. Караваяев

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина»
г. Снежинск

19.05.2025



Построение термодинамически
равновесных фазовых диаграмм

=

Расчет термодинамических
потенциалов

1. Квазигармоническое приближение (“холодные” фононы)

$$F_{\text{harm}} = \int_0^{\omega_{\text{max}}} \left[\frac{\hbar \omega}{2} + k_B T \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \right) \right] g(\omega) d\omega$$

- + плотность фононных состояний $g(\omega)$ при $T=0$ относительно просто рассчитать;
- не учитывается ангармонизм колебаний при высоких температурах;
- не работает для фаз нестабильных при $T=0$.

2. Зависящий от температуры эффективный потенциал (TDEP)

$$U_{\text{TDEP}} = U_0 + \frac{1}{2!} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{ij}^{\alpha\beta} u_i^\alpha u_j^\beta + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} u_i^\alpha u_j^\beta u_k^\gamma + \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \Phi_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} u_i^\alpha u_j^\beta u_k^\gamma u_l^\delta + \dots$$

- ? Где взять силовые константы Φ ?
- ? Точность результата?
- ? Где обрывать ряд?

3. Метод термодинамического интегрирования (МТИ)

$$F(\lambda=1, V, T) = F(\lambda=0, V, T) + \int_0^1 d\lambda \langle U_{\text{II}} - U_{\text{I}} \rangle_\lambda$$

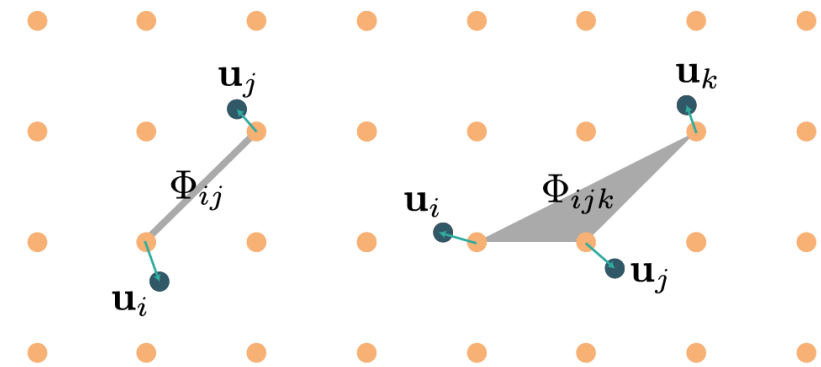
- + Термодинамическое интегрирование при переводе системы вдоль равновесного термодинамического пути дает точный результат.
- Самый вычислительно затратный метод (не доступен для современной AIMD).

Temperature Dependent Effective Potential (TDEP)

$$U_{\text{TDEP}} = U_0 + \frac{1}{2!} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{ij}^{\alpha\beta} u_i^\alpha u_j^\beta + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} u_i^\alpha u_j^\beta u_k^\gamma + \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \Phi_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} u_i^\alpha u_j^\beta u_k^\gamma u_l^\delta + \dots$$

$$\Phi_{ij}^{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta} \right|_{\mathbf{u}=0} \quad \Phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} = \left. \frac{\partial^3 U}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta \partial u_k^\gamma} \right|_{\mathbf{u}=0} \quad \Phi_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = \left. \frac{\partial^4 U}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta \partial u_k^\gamma \partial u_l^\delta} \right|_{\mathbf{u}=0}$$

- Первопринципная молекулярная динамика колебаний атомов в кристаллической решетке в приближении Борна-Оппенгеймера
→ наборы данных силы-смещения
- Силовые константы (СК) представляют собой тензор ранга n с размерностью $3 \times N_{at}$ и имеют смысл n частичного взаимодействия
- Учет симметрии решетки и ограничение взаимодействия до R_{cut} значительно снижает количество независимых коэффициентов



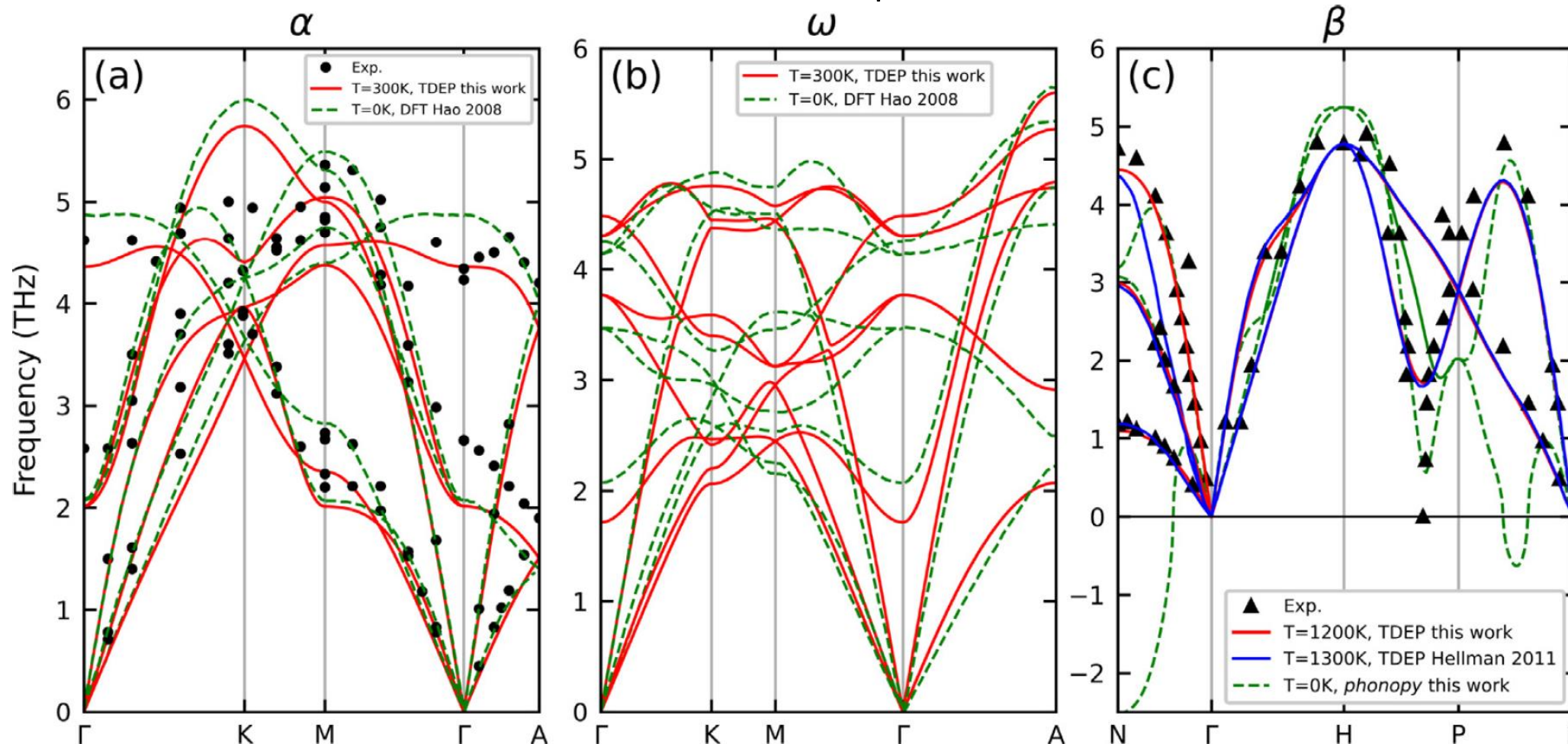
Типичное кол-во неприводимых
коэффициент $\Phi_{ij}^{\alpha\beta}$, $\Phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}$, $\Phi_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$

	$\Phi_{ij}^{\alpha\beta}$	$\Phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}$	$\Phi_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$
исходн.	$\sim 10^5$	$\sim 10^7$	$\sim 10^{10}$
с учетом симметрии	10-30	15-60	50-200

Hellman O. *et al. Phys. Rev. B* **87**, 104111 (2013)

Hellman O. *et al. Phys. Rev. B* **88**, 144301 (2013)

Фононные спектры Zr



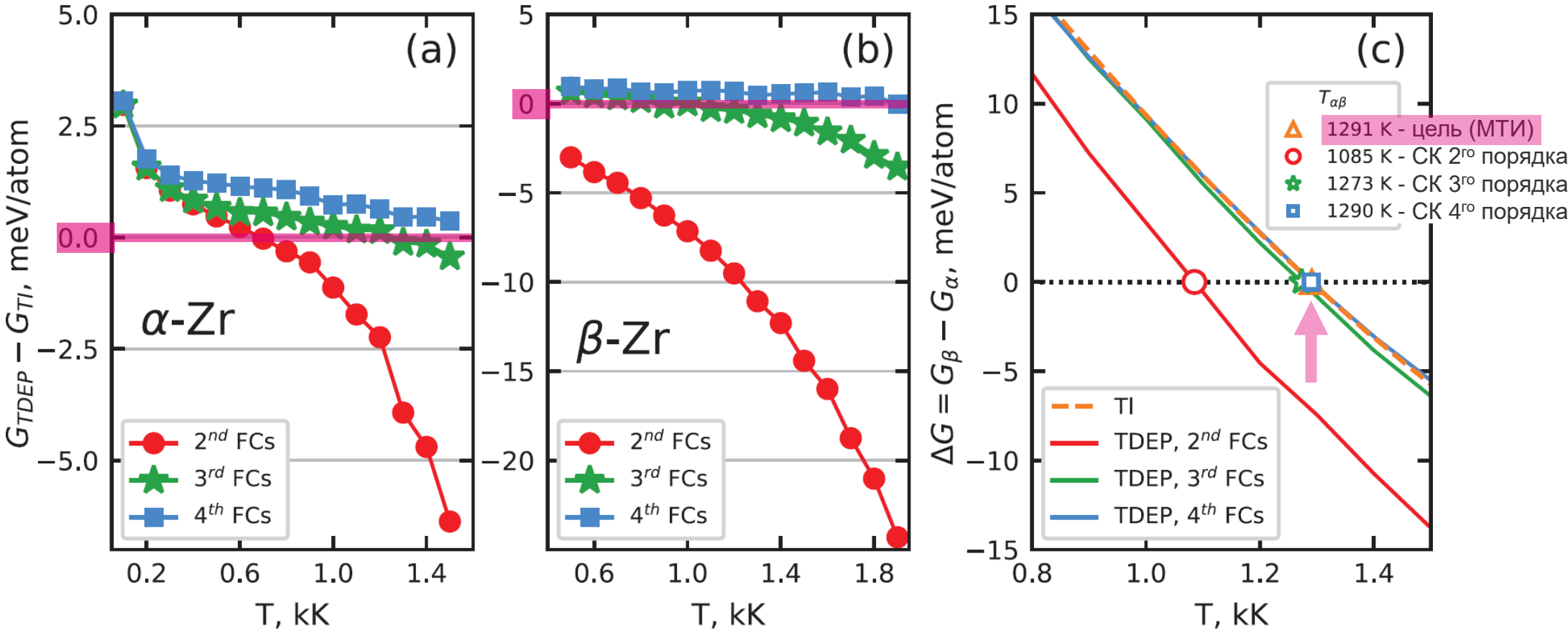
Эксперимент:

C. Stassis et al., Phys. Rev. B 18, 2632 (1987)
A. Heiming et al., Phys. Rev. B 43, 10948 (1991)

DFT расчеты:

Y.-J. Hao et al., Phys. Rev. B 78, 134101 (2008)
O. Hellman et al., Phys. Rev. B 84 (18), 180301 (2011)

Расчет потенциала Гиббса для α и β -фаз циркония вдоль изобары $P=0$



Погрешность расчета свободной энергии методом TDEP разных порядков по сравнению с точным МТИ: (a) – для ГПУ α -Zr, (b) – для ОЦК β -Zr

(c) – погрешность определения температуры α - β перехода при $P \sim 0$ по сравнению с точным МТИ

Термодинамические потенциалы по данным AIMD + TDEP расчетов

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} = -P, \quad \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)}\right)_{N,V} = E, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{N,P} = S, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{N,P} = T, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{N,T} = V \dots$$

Вдоль изотерм

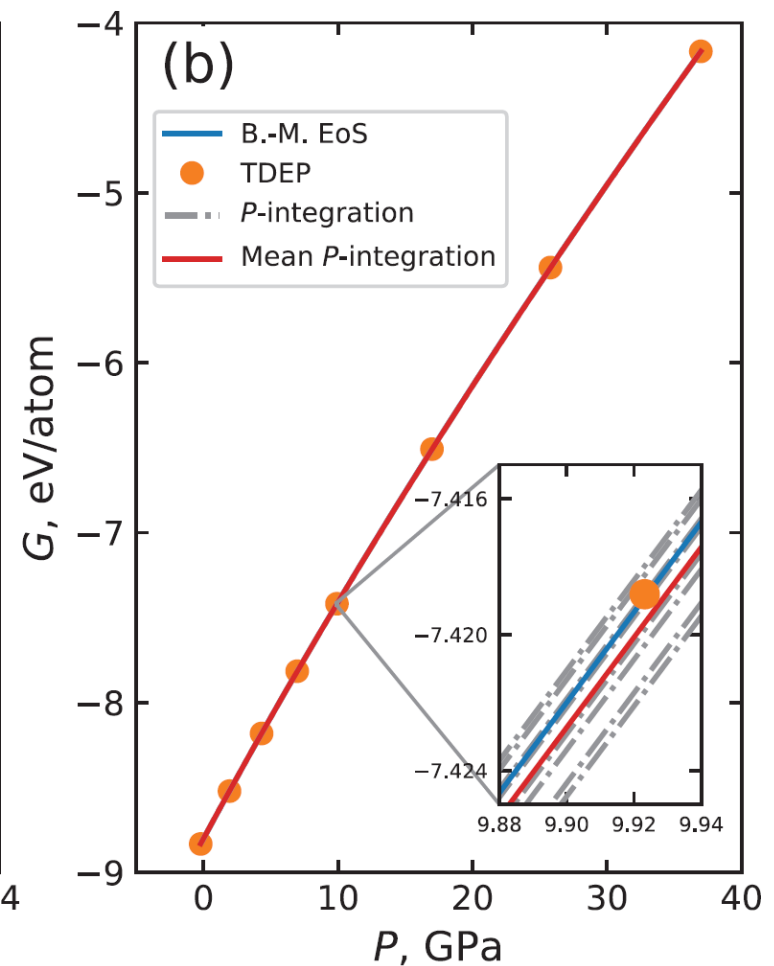
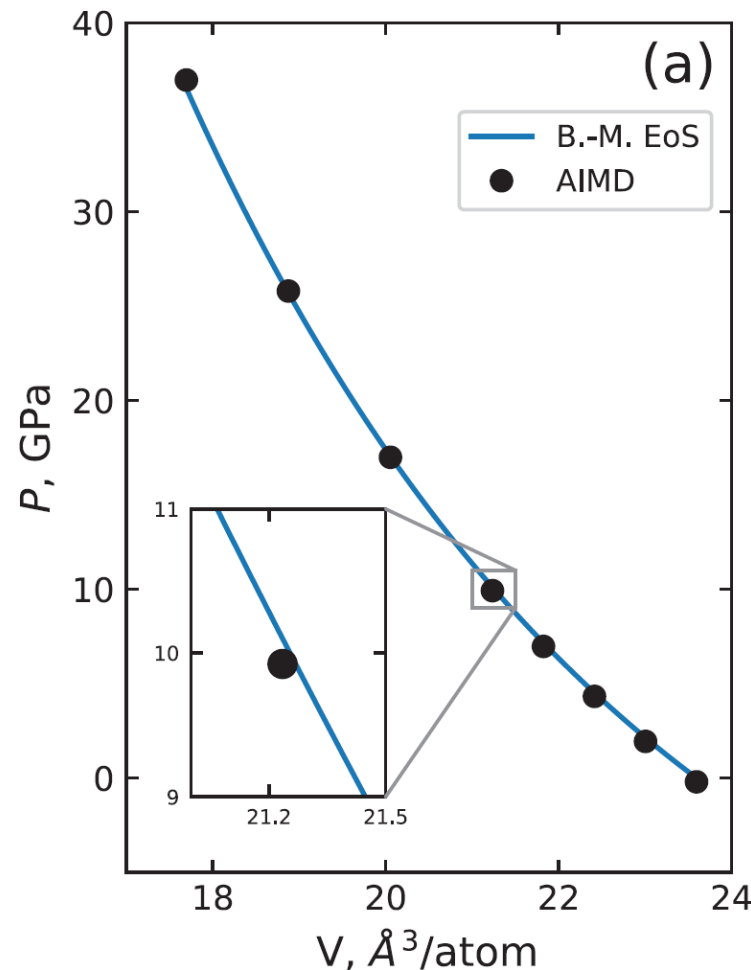
$$T = \text{const} :$$

$$G(P) = G_0 + \int_{P_0}^P V(P) dP$$

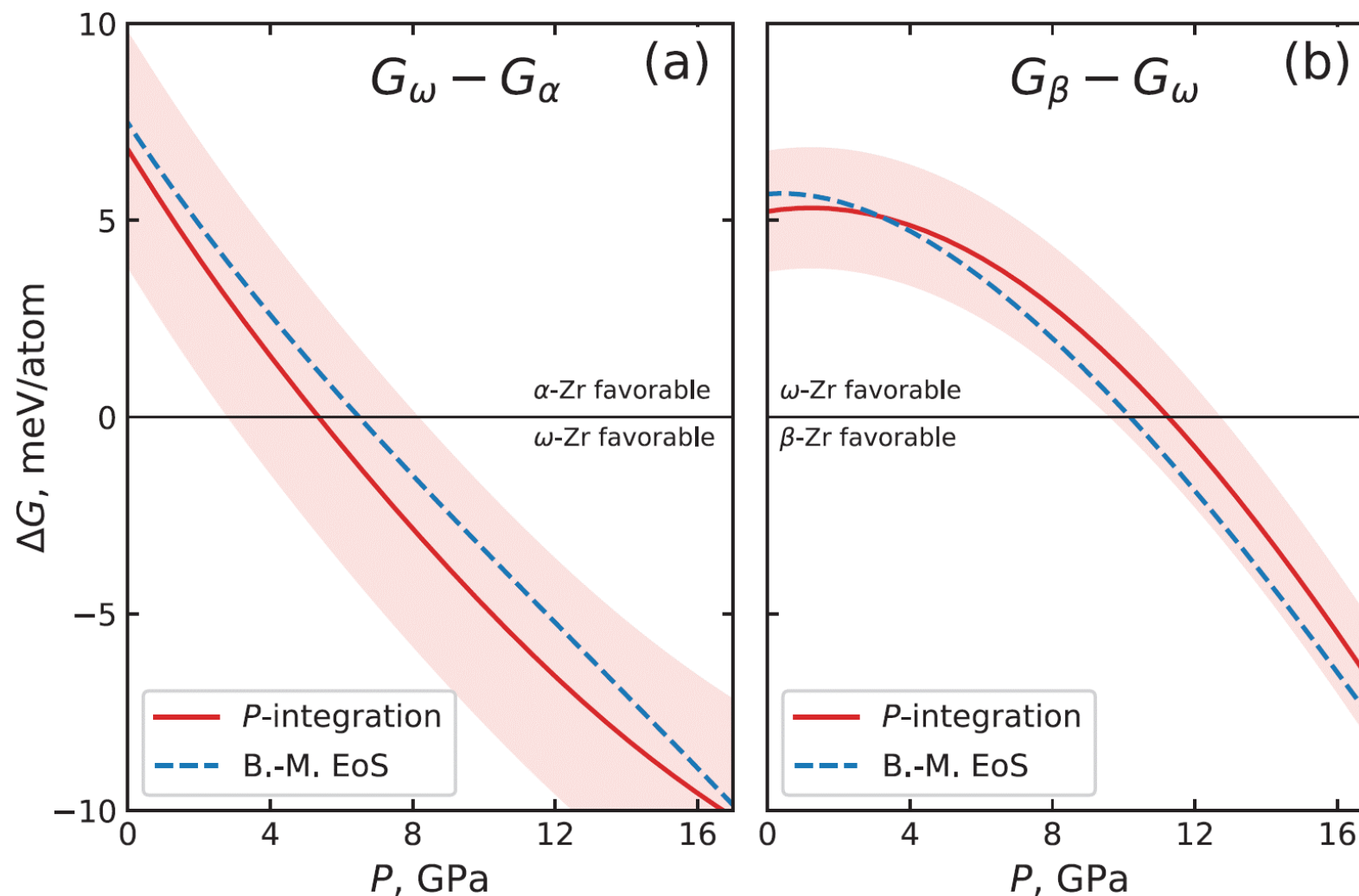
Вдоль изохор

$$V = \text{const} :$$

$$\frac{F}{T} = \frac{F_0}{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{E(T)}{T^2} dT$$

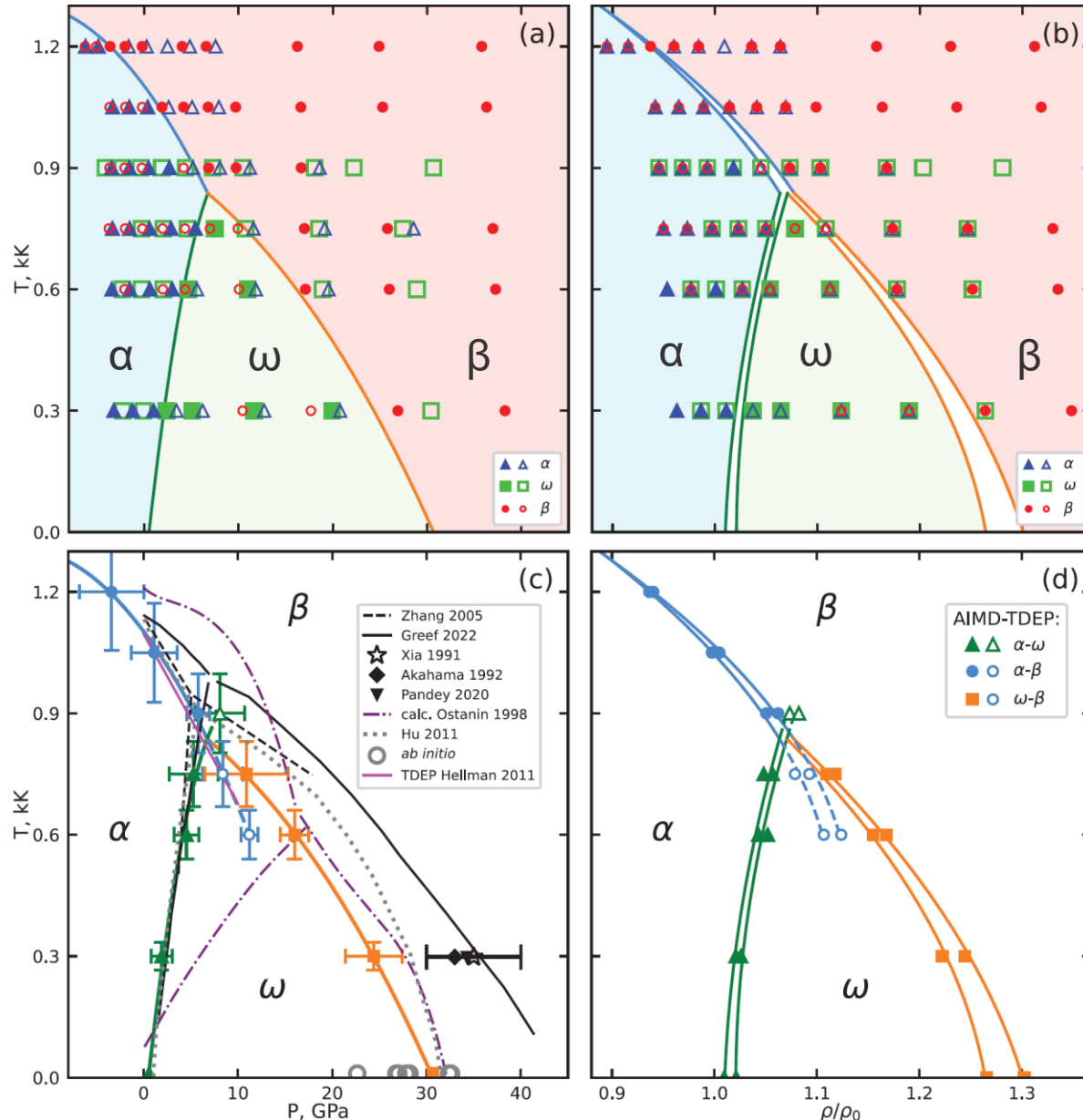


$T = \text{const} = 750 \text{ K}$



Оценка
погрешностей!

Фазовая диаграмма циркония AIMD + TDEP



Эксперимент:

Zhang et al., Phys. Rev. B 71, 18419 (2005)
Greef et al., Phys. Rev. B 105, 184102 (2022)
Xia et al., Phys. Rev. B 44, 10374 (1991)
Akahama et al., High Pres. Research 10, 711 (1992)
Pandey, Levitas, Acta Materiala 196, 338 (2020)

DFT расчеты:

S.A. Ostanin, V.Y. Trubitsin, Phys. Rev. B 57, 13485 (1998)
O. Hellman et al. Phys. Rev. B 84 (18), 180301 (2011)
C.-E. Hu et al. Comput. Mater. Sci. 50 (3), 835–840 (2011)

Ab initio - давление ω - β перехода при $T = 0$ ($P_{\omega\beta}$, GPa):

24.8 Ning ArXiv: 2208.1181 (2022)
22.6 Trubitsin et al. Phys.Rev.B. 77, 172302 (2008)
27.0 Zhang et al. Com.Mater.Sci. 50, 179 (2010)
32.4 Wang et al. J.Appl.Phys. 109, 063514 (2011)
28.2 Schenll et al. J.Phys.: Condens.Matter. 18, 1483 (2006)
26.8 Hao et al. Phys. Rev. B 78, 134101 (2008)
32.6 Greef et al. Modeling.Simul.Mater.Sci.Eng. 13, 1015 (2000)
28.4 Hu et al. Comp. Mater. Sci. 50, 835 (2011)

Эта работа по цирконию опубликована:

Chirkov P. V. et al. Comp. Mater. Sci. 241, 113057 (2024)

ЗНАЧ | ЗАБАБАХИНСКИЕ
НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ
2025

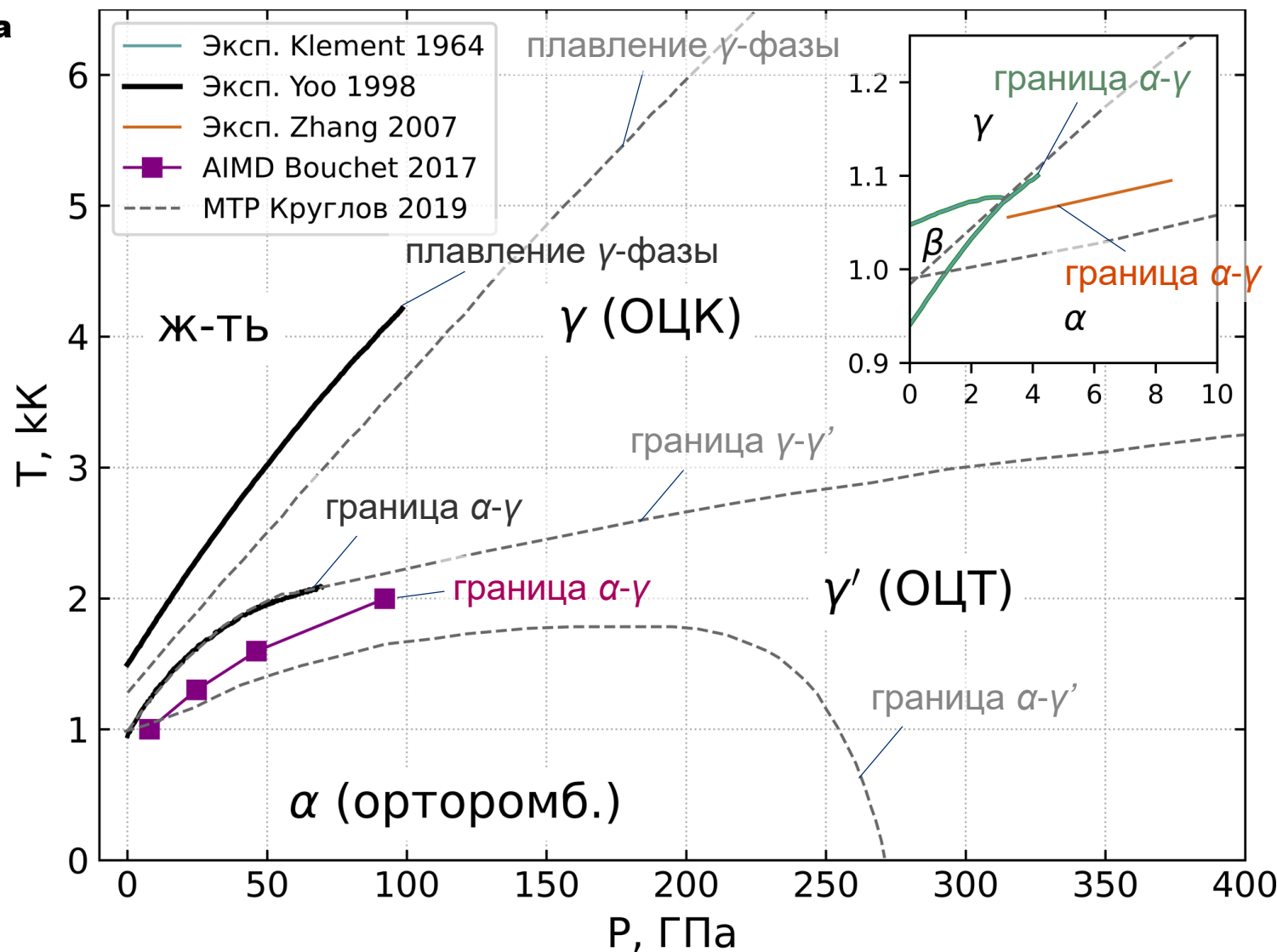


РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ

- **170 ГПа**, Kutepov et al. Proc.APS **1**, 245 (2001)
- **280 ГПа**, Adak et al. Physica B **406**, 3342 (2011)
- **250-300 ГПа**, Migdal et al. Comp.Mat.Sci. **199**, 110665 (2021)

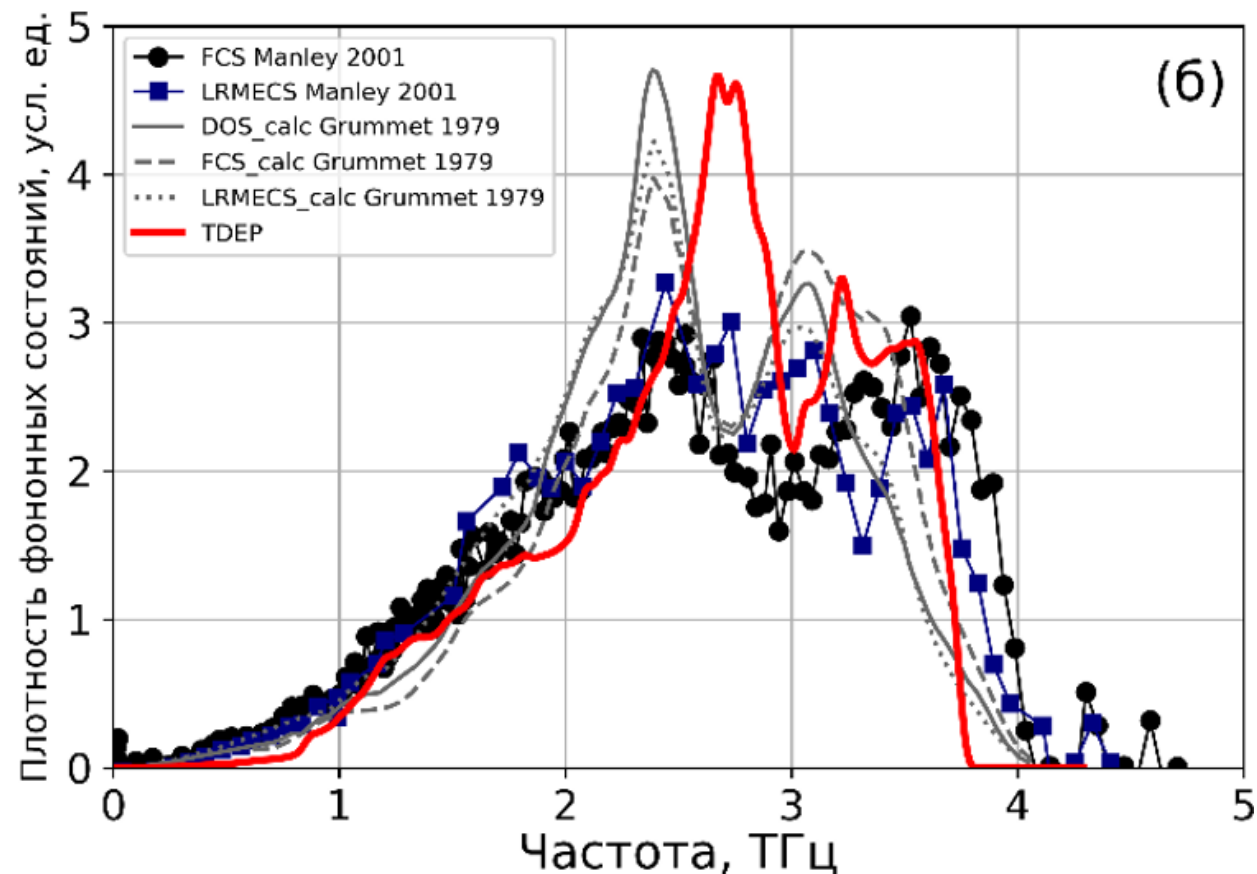
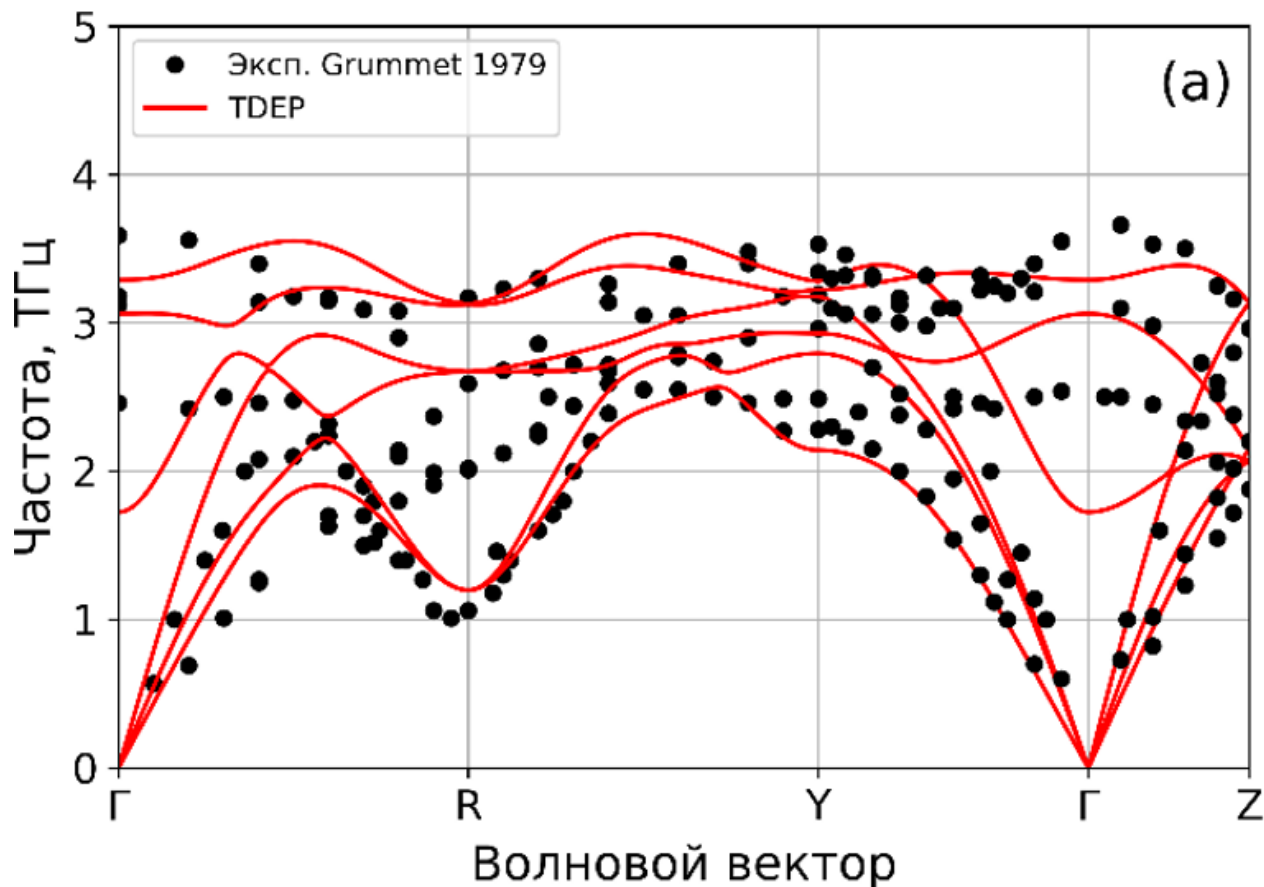
- PAW, базис плоских волн
- GGA-PBE
- Abinit, VASP

Klement et al., Phys. Rev. **129**, 1971(1964)
Yoo et al. Phys.Rev.B **57**, 10362 (1998)
Zhao et al. Phys.Rev.B **75**, 174104 (2007)
Bouchet et al. PhysRev.B **95**, 054113 (2017)
Kruglov et al. Phys.Rev.B **100**, 174104 (2019)



Уран. AIMD + TDEP

Определение точек фазовых переходов



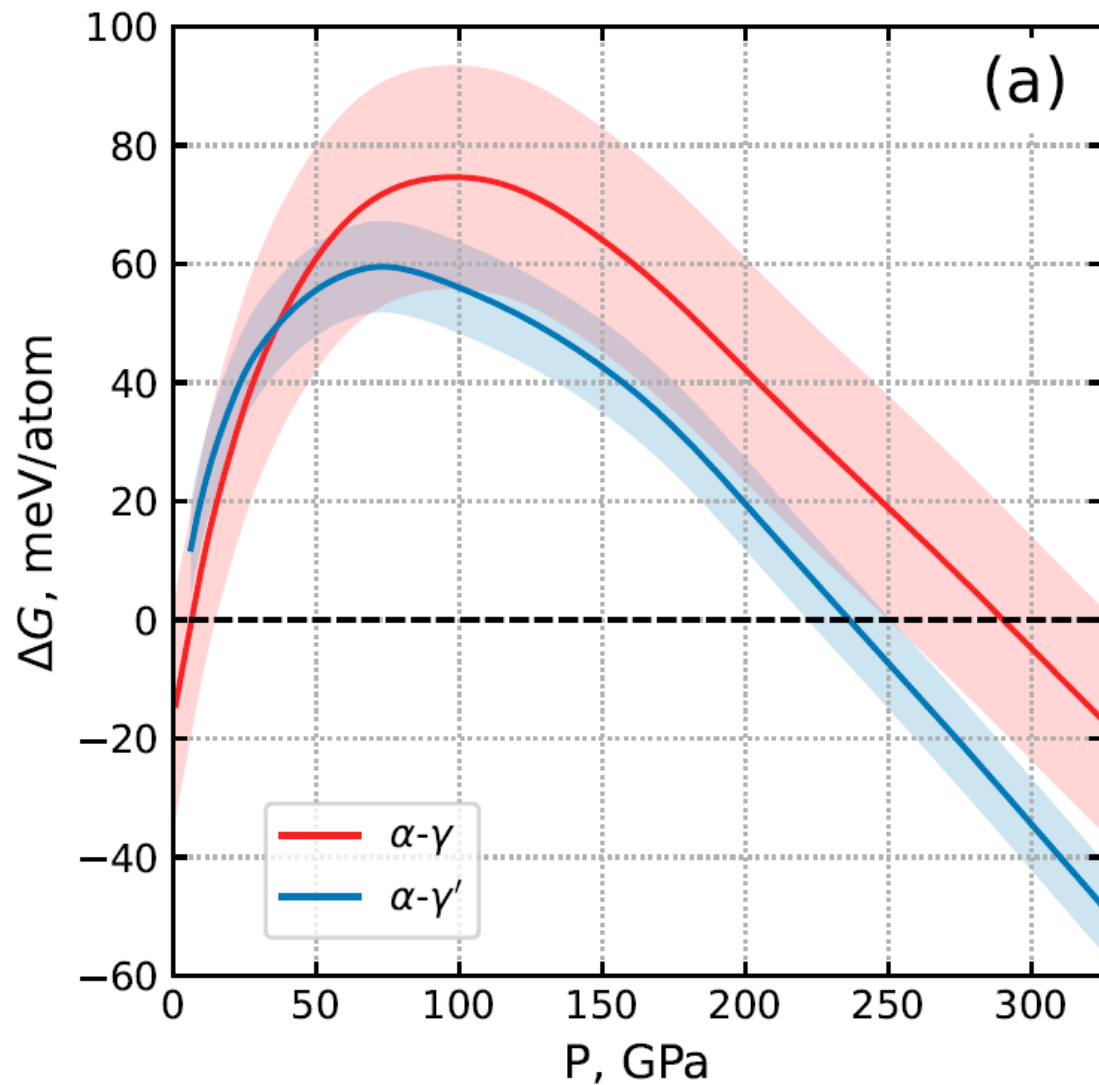
Эксперимент:

W.P. Grummett et al. Phys. Rev. B 19 (1979) 6028

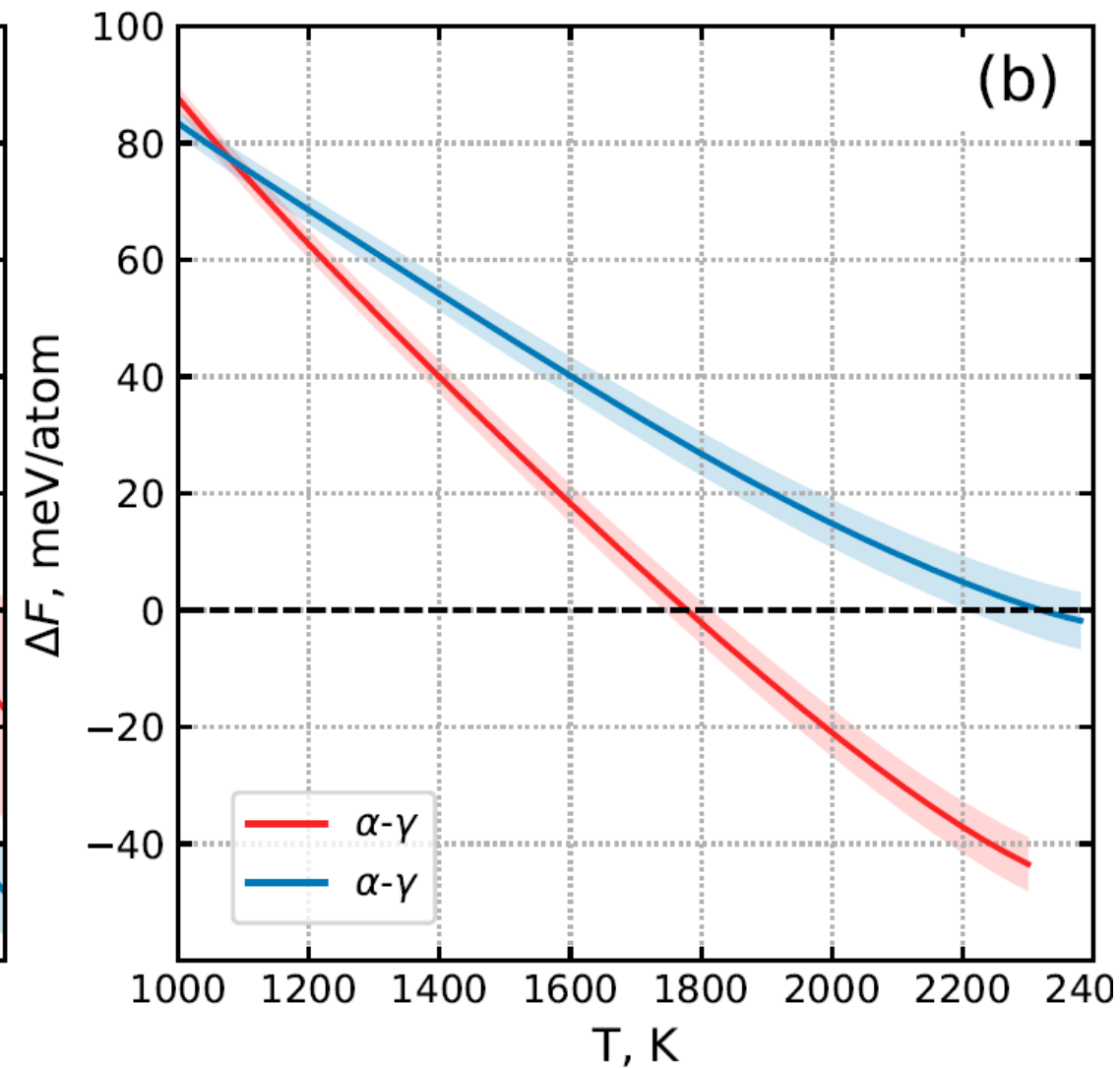
M.E. Manley et al. Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 3076

Уран. AIMD + TDEP

Определение точек фазовых переходов



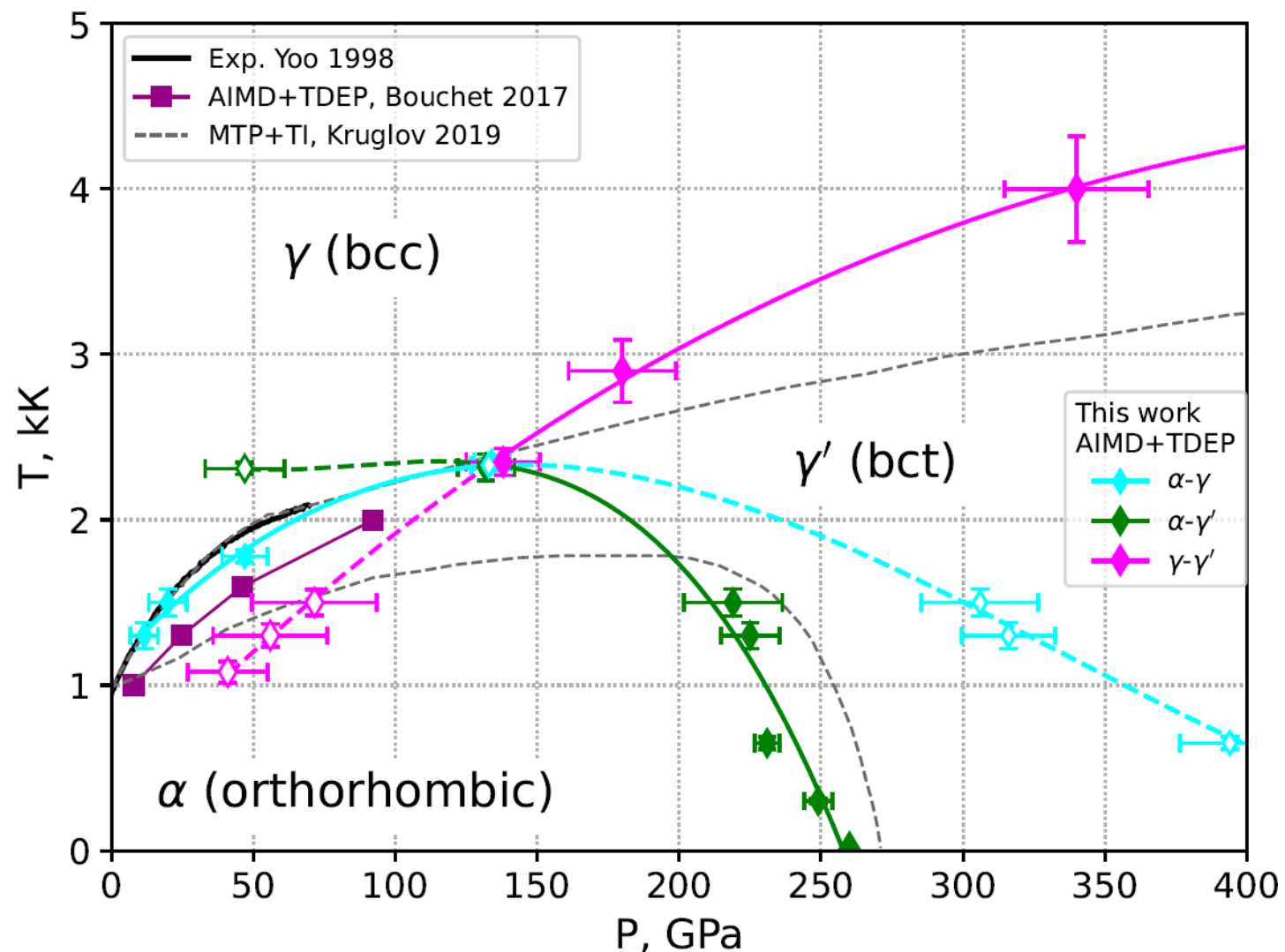
Изотерма $T = 1300$ K



Изохора $V = 17 \text{ \AA}^3$ на атом

Уран. AIMD + TDEP

Расчетная фазовая диаграмма



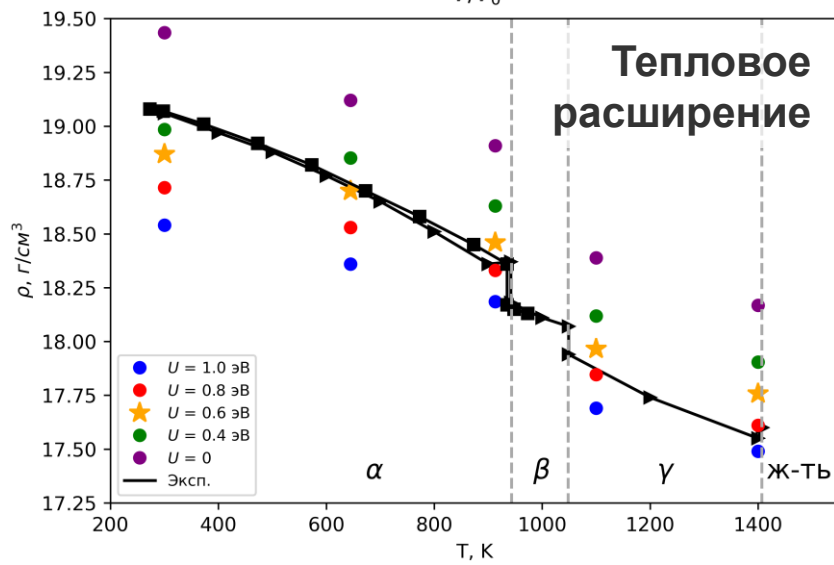
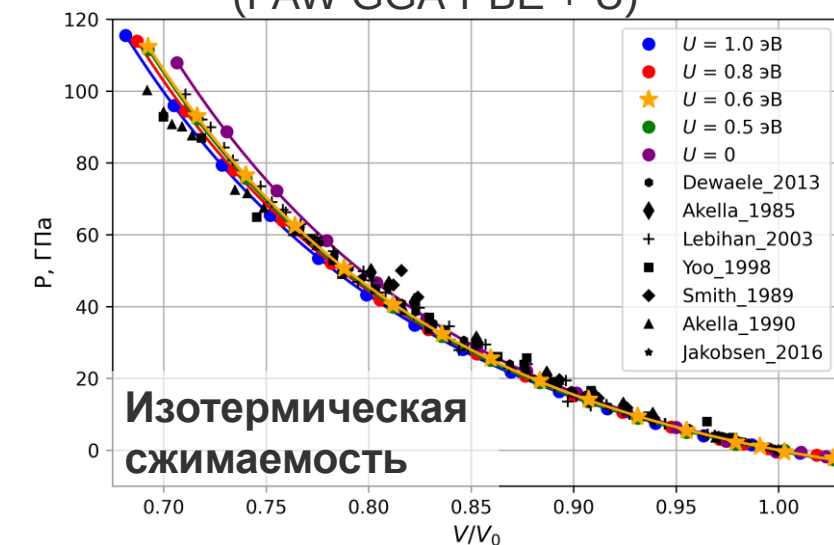
Yoo et al. Phys.Rev.B **57**, 10362 (1998)

Kruglov et al. Phys.Rev.B **100**, 174104 (2019)

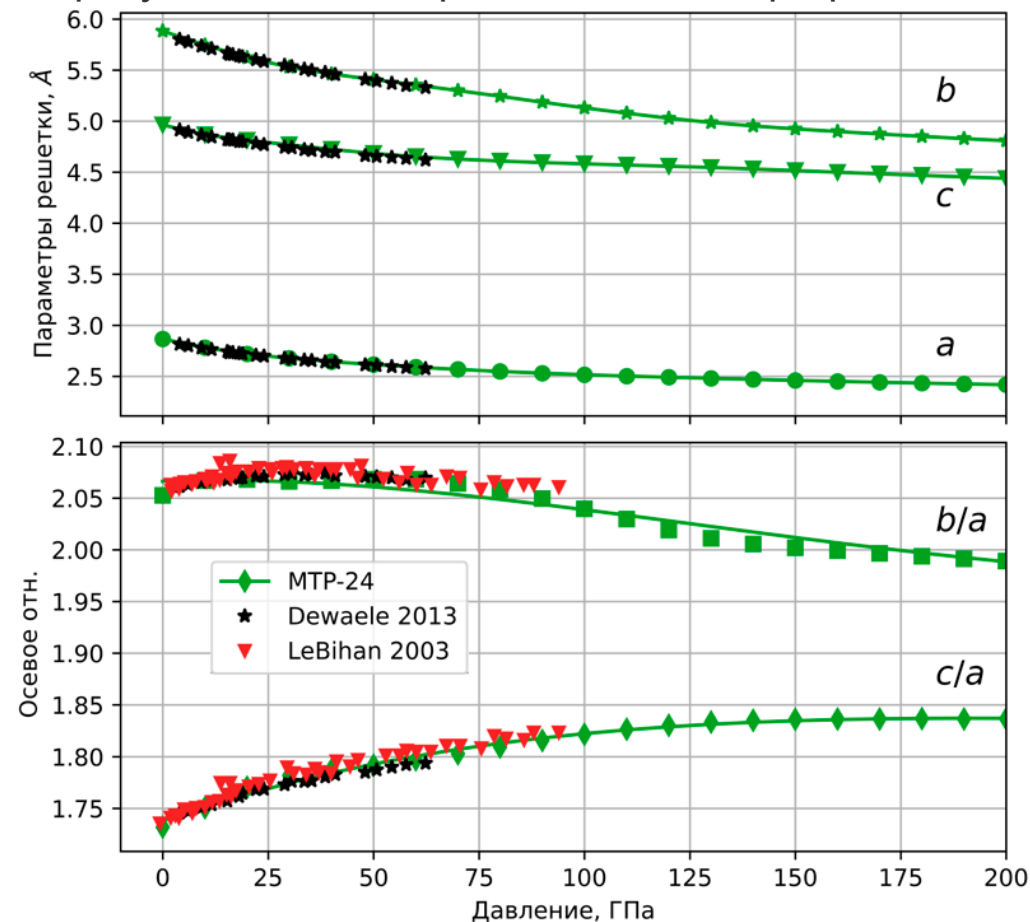
Bouchet et al. PhysRev.B **95**, 054113 (2017)

Уран. QMD + MLIP (Moment Tensor Potential – MTP)

Выбор AIMD приближения на основе доступных экспериментальных данных
(PAW GGA-PBE + U)



Построение машинно-обученных потенциалов на результатах AIMD расчетов и их верификация



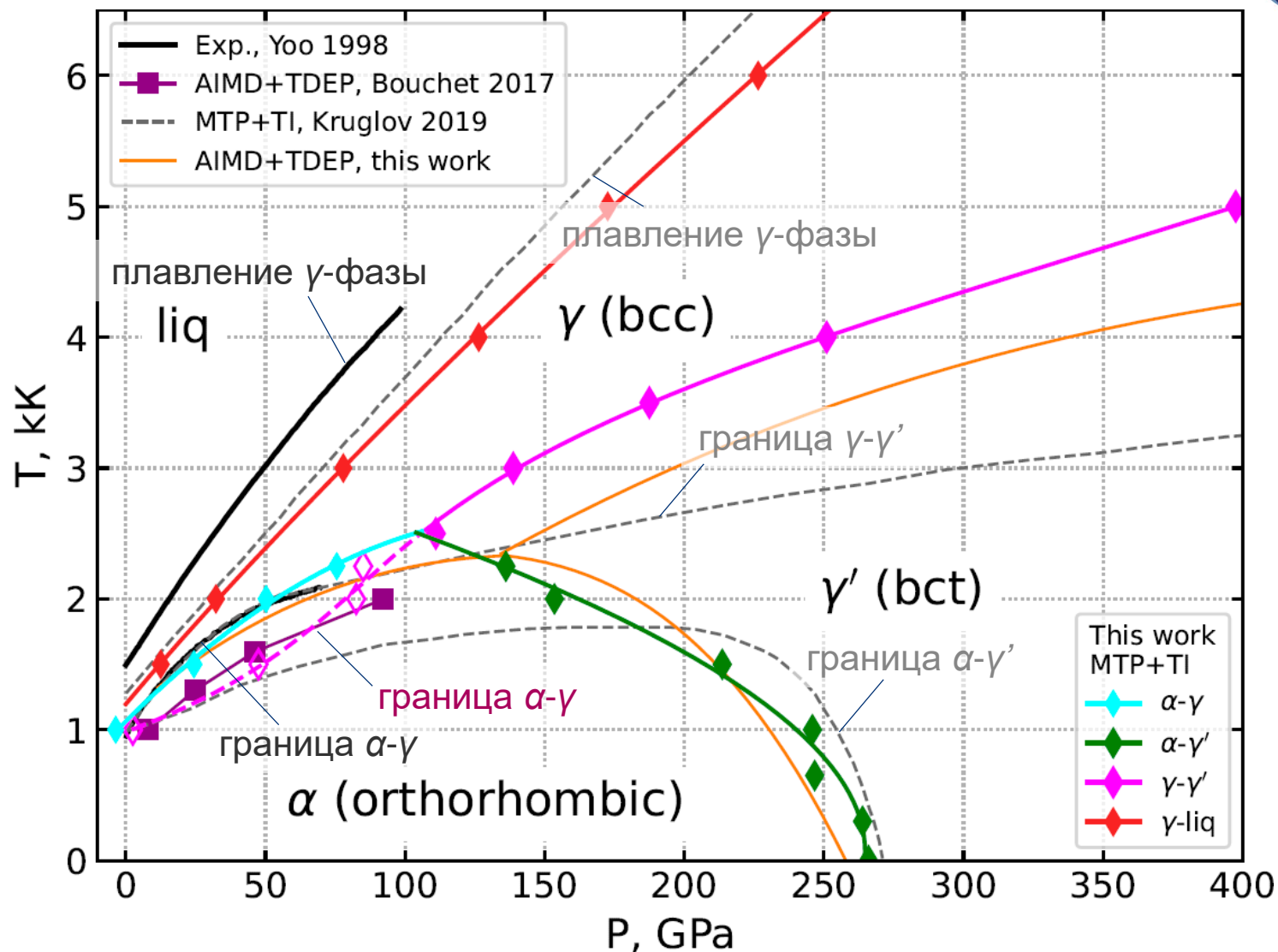
Moment Tensor Potentials (MTP):

Shapeev A., Multisc. Model. Simul. **14**, 1153 (2016)

Shapeev A., Comp. Mater. Sci., **139**, 26 (2017)

Podryabinkin E., Shapeev A., Comp. Mater. Sci., **140**, 171 (2017)

Расчётная фазовая диаграмма урана



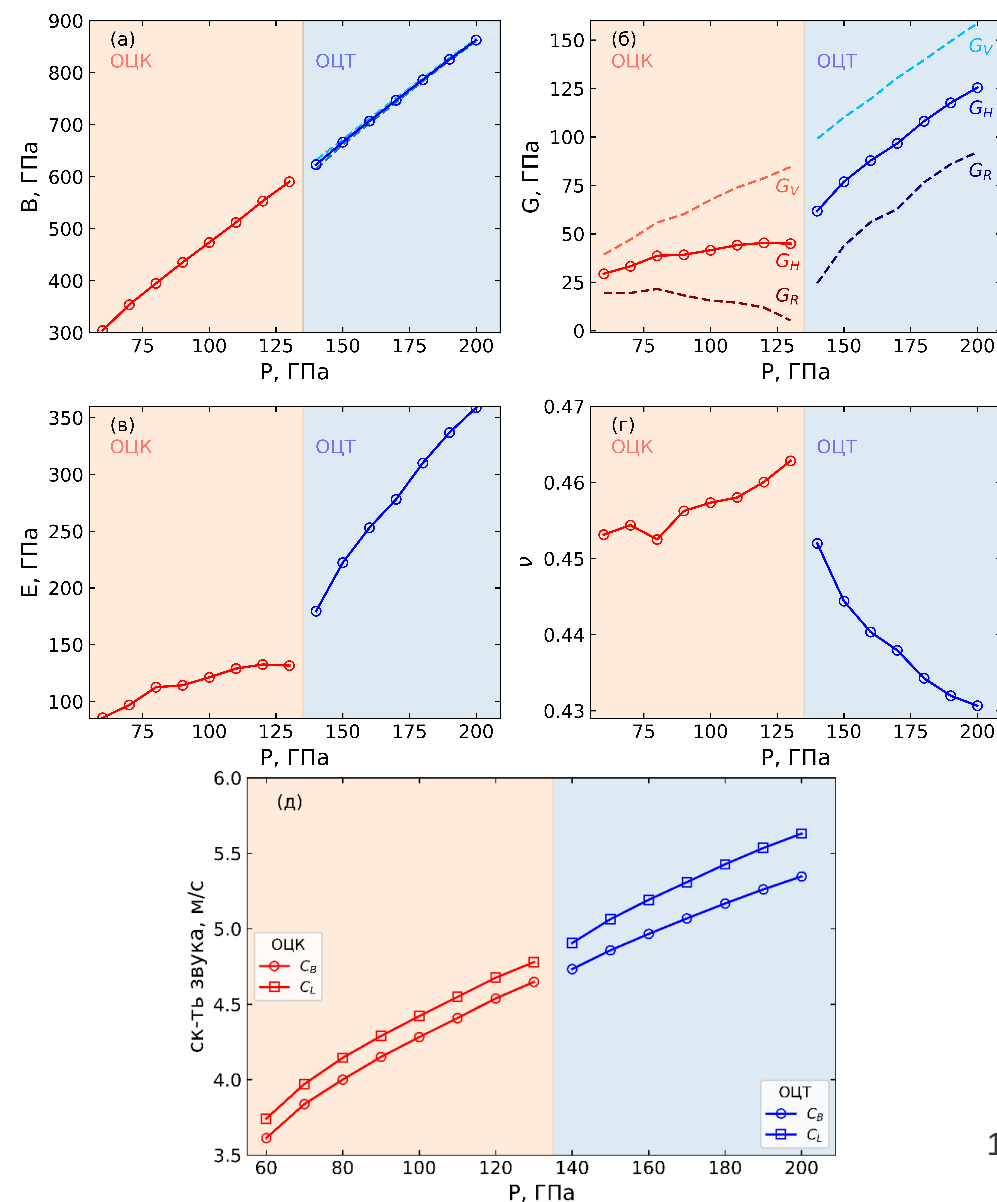
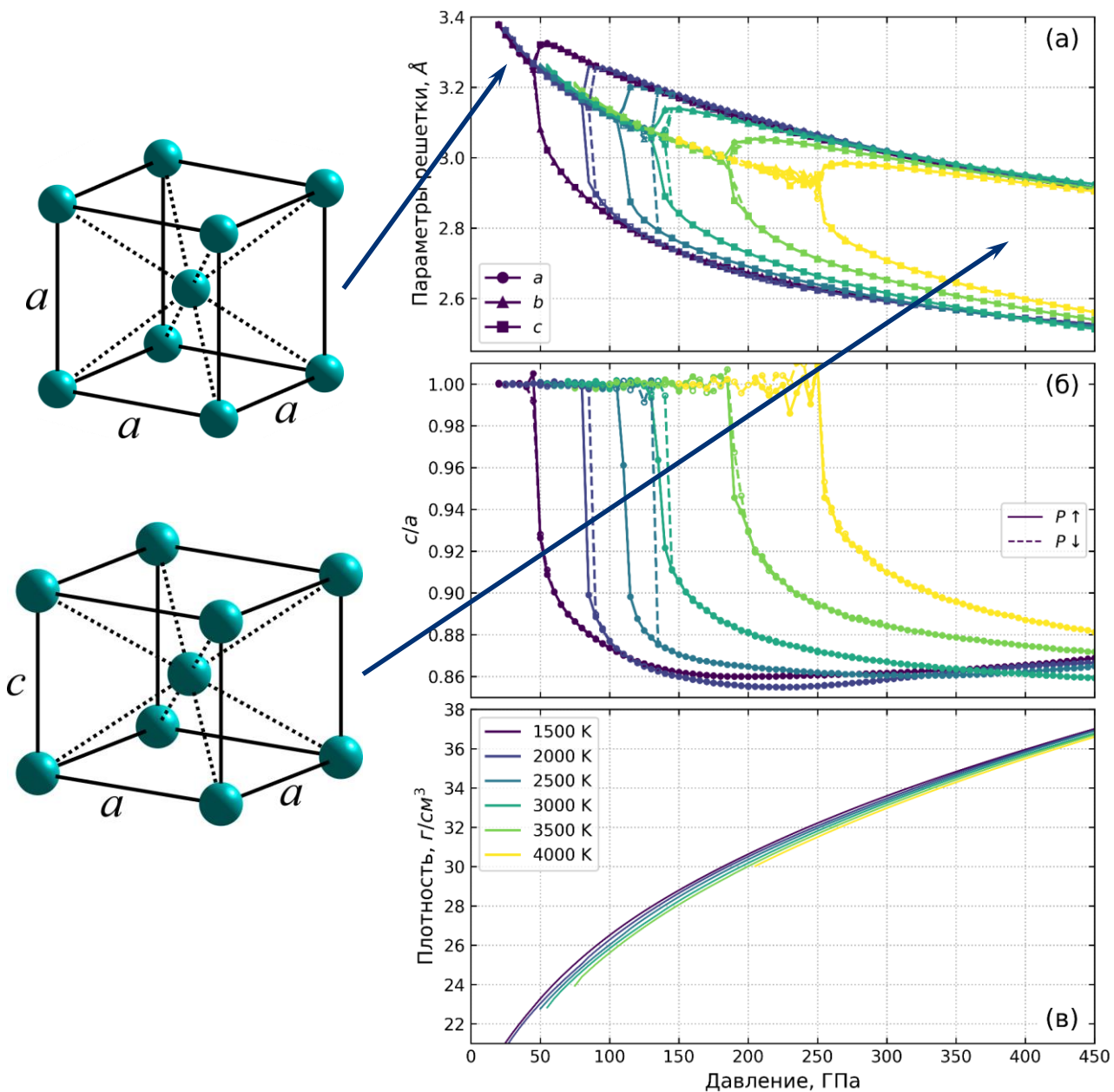
Yoo et al. Phys.Rev.B **57**, 10362 (1998)

Kruglov et al. Phys.Rev.B **100**, 174104 (2019)

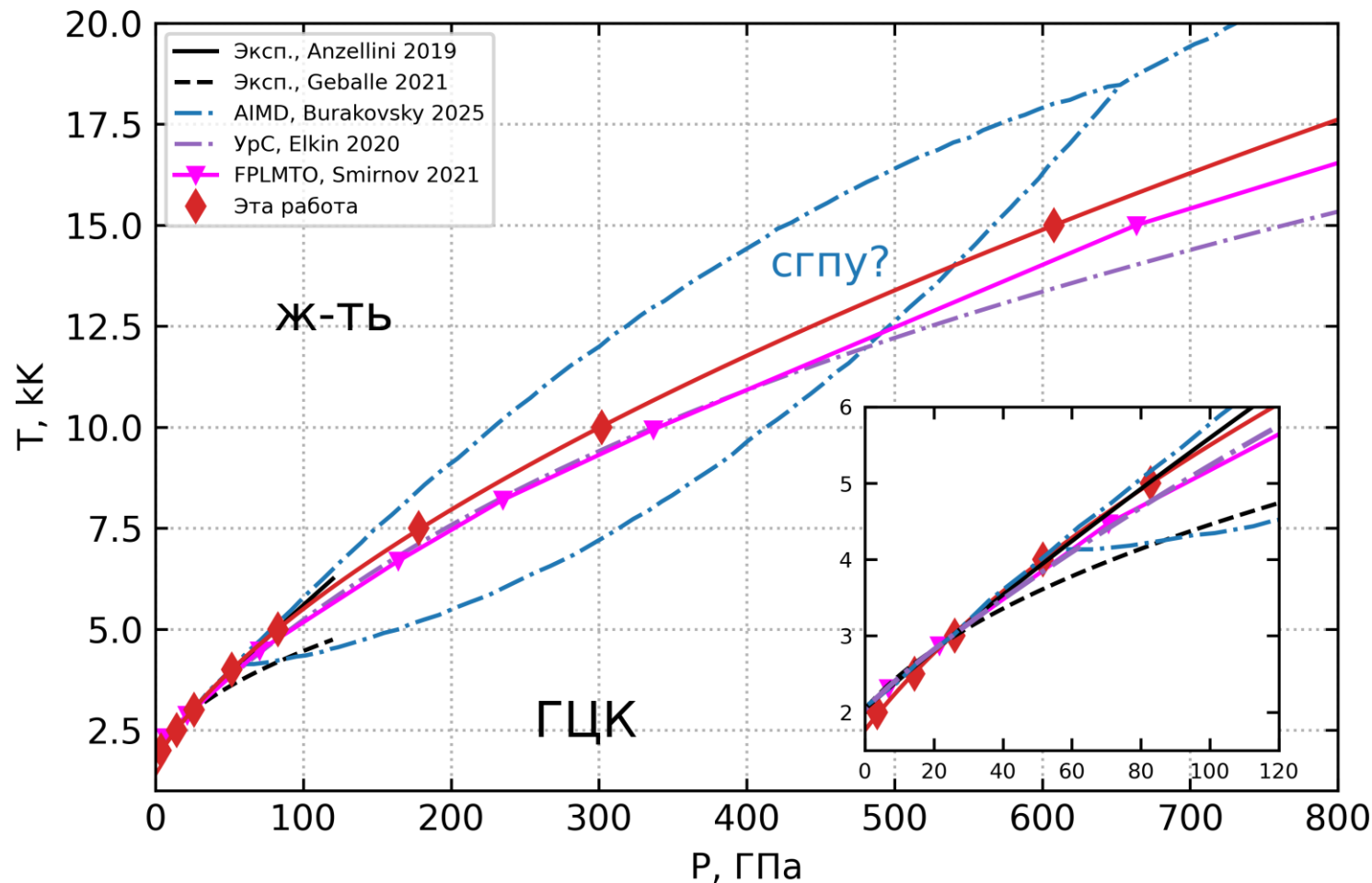
Bouchet et al. PhysRev.B **95**, 054113 (2017)

Настоящая работа – submitted to PRB

Особенности ОЦК-ОЦТ (γ - γ') перехода



Платина. AIMD + MLIP (МТР)



Эксперимент:

S. Anzellini et al. Sci. Rep. 10 (2019), 13034.

Z.M. Geballe et al. Phys. Rev. Mater. 5 (2021) 033803.

AIMD:

L. Burakovsky et al. J. Appl. Phys. 137 (2025) 015109.

FPLMTO (холодные фононы + квазигармоническое пр.):

N.A. Smirnov, Phys. Rev. B 103 (2021) 06107.

Уравнение состояния:

V. M. Elkin et al., J. Phys.: Cond. Mater. 32 (2020) 435403.



Расчет фазовых диаграмм материалов при конечных температурах из первых принципов имеет первостепенное значение для теоретического материаловедения и неразрывно связан с проблемой прогнозирования свойств материалов и создания новых материалов. При исследовании равновесных фазовых переходов первого рода ключевую роль играет свободная энергия Гельмгольца, которая, к сожалению, не может быть рассчитана напрямую в численном эксперименте.

В работе обсуждаются различные по вычислительной сложности подходы к расчету термодинамически равновесных фазовых диаграмм при высоких давлениях и температурах из первых принципов, основанные на расчете термодинамических потенциалов в различных приближениях.

В работе представлены результаты расчета фазовых диаграмм циркония, урана и платины, выполненные на основе первопринципных AIMD+TDEP и/или AIMD+MLIP расчетов. Хорошее согласие расчетов с большинством экспериментов позволяет утверждать, что подход AIMD+MLIP (МТР) достаточно точно воспроизводит термодинамические функции рассматриваемых материалов.

Для урана предсказаны параметры тройной точки α - γ - γ' ($P \sim 100$ ГПа и $T \sim 2400$ К), которые вполне достижимы в экспериментах на алмазных наковальнях с лазерным подогревом.

Спасибо за ВНИМАНИЕ

Караваев Алексей Валентинович

кандидат физико-математических наук,
заместитель начальника научно-теоретического отдела — начальник группы
отделения прикладной математики и теоретической физики
ФГУП «РФЯЦ–ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина»
+7 922 706 4626, +7 (35146) 54730
a.v.karavayev@vniitf.ru

19.05.2025

Дополнительные слайды

