

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

*А. В. Караваев, П. В. Чирков, Г. С. Ельцов, В. В. Дремов*

ФГУП «РФЯЦ – ВНИИТФ им. академ. Е. И. Забабахина», Снежинск, Россия

Расчет фазовых диаграмм материалов при конечных температурах из первых принципов имеет большое значение для 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 современном теоретическом материаловедении развиваются различные по точности и вычислительной сложности методы расчета свободной энергии при конечных температурах из первых принципов. Гармоническое приближение является одним из методов расчета колебательных свойств материалов при нулевой температуре. Такой подход дает разумную точность, когда речь идет о расчетах фоновых свойств (плотность состояний и дисперсионные кривые) при относительно невысоких температурах для материалов стабильных при 0 К. В рамках т. н. «квазигармонического» приближения, когда, фактически, учитывается только изменение удельного объема системы, можно достаточно точно и экономично вычислить температурные зависимости таких величин, как удельная теплоемкость, коэффициент теплового расширения, колебательную энтропию для конечных температур и т. д. Однако, такой подход неприменим в случае сильно агармонических систем или кристаллических фаз, динамически стабилизируемых только при конечных температурах. Решением данной проблемы является вычисление фоновых свойств при конечных температурах по данным первопринципной молекулярной динамики (*Ab initio Molecular Dynamics – AIMD*).

Одним из методов расчёта фоновых свойств кристаллов является метод зависящего от температуры эффективного потенциала (*Temperature Dependent Effective Potential – TDEP*) [1–2]. Данный метод заключается в прямой оптимизации коэффициентов матрицы силовых констант, на основе траекторий, полученных из AIMD. На первом этапе нами исследовалась точность метода TDEP по сравнению с точным, но более затратным, Методом Термодинамического Интегрирования (МТИ) [3–4]. Показано, что гармонические силовые константы второго порядка дают погрешность в термодинамических потенциалах выше 10 мэВ/атом, что приводит к неприемлемой неопределенности при расчете равновесных линий фазовых переходов. Учет в TDEP силовых констант более высоких порядков дает более надежные результаты. Метод TDEP был применен для AIMD расчетов Zr в различных кристаллических аллотропных модификациях. Рассчитана фазовая диаграмма циркония, включающая три твердые фазы: ГПУ  $\alpha$ -Zr, ОЦК  $\beta$ -Zr и  $\omega$ -Zr с простой гексагональной решеткой и выполнено сравнение расчетной фазовой диаграммы циркония с экспериментальными данными и результатами расчетов других авторов.

Далее в работе представлены результаты расчета фазовой диаграммы урана. Выполнены AIMD расчеты термодинамических свойств для четырёх ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma'$  и жидкость) фаз урана в широких диапазонах давлений и температур. Результаты AIMD использованы для сравнения двух подходов к построению фазовых диаграмм. В первом, результаты ТФП используются для построения машинно-обученного потенциала МТР типа [5], применяемого затем в КМД для расчета потенциалов Гиббса с помощью МТИ. Во втором, свободные энергии Гиббса строятся с применением метода TDEP непосредственно по данным первопринципных расчетов. Отметим, что фазовая диаграмма урана в широком диапазоне давлений и температур с применением связки AIMD+TDEP построена впервые. Проведенное сравнение результатов данной работы с другими источниками показало, что расчетная фазовая диаграмма [6] и, полученная в настоящей работе, имеют значимые отличия в положении линий равновесия. Главное отличие состоит в том, что по результатам настоящей работы сделан вывод о существовании тройной точки  $\alpha$ - $\gamma$ - $\gamma'$ , которая не была получена в более ранних теоретических работах и находится в области, в которой отсутствуют экспериментальные данные. Отметим при этом, что данная область вполне доступна для исследования в современных экспериментах с подогреваемыми алмазными наковальнями.

## Литература

1. **Hellman, O.** Lattice dynamics of anharmonic solids from first principles [Text] / O. Hellman et al. // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84. – P. 180301.
  2. **Hellman, O.** Temperature dependent effective potential method for accurate free energy calculations of solids [Text] / O. Hellman et al. // Phys. Rev. B. – 2013. – Vol. 87. – P. 104111.
  3. **Frenkel, D.** New Monte Carlo method to compute the free energy of arbitrary solids. application to the fcc and hcp phases of hard spheres [Text] / D. Frenkel, A. J. C. Ladd // J. Chem. Phys. – 1984. – Vol. 81. – P. 3188.
  4. **Freitas, R.** Nonequilibrium free-energy calculations of solids using LAMMPS [Text] / R. Freitas et al. // Comp. Mater. Sci. – 2016. – Vol. 112. – P. 333.
  5. **Shapeev, A. V.** Accurate representation of formation energies of crystalline alloys with many components [Text] // Comp. Mater. Sci. – 2017. – Vol. 139. – P. 26.
  - 6 **Kruglov, I. A.** Phase diagram of uranium from ab initio calculations and machine learning [Text] / I. A. Kruglov et al. // Phys. Rev. B. – 2019. – Vol. 100. – P. 174104.
-