



РФЯЦ-ВНИИТФ  
РОСАТОМ

# ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

**В. В. Дремов**

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

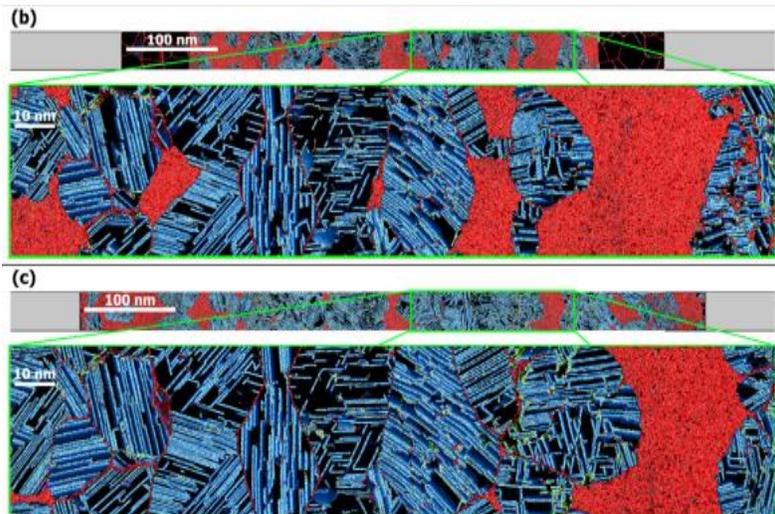


# Свойства и процессы



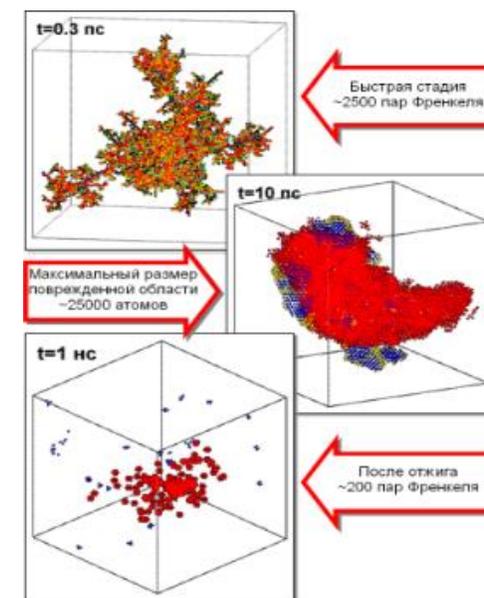
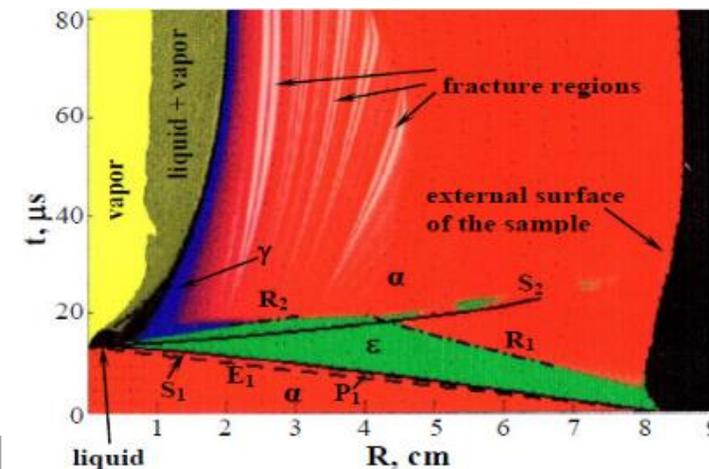
РФЯЦ-ВНИИТФ  
РОСАТОМ

Уравнения состояния и транспортные свойства в условиях высокой концентрации энергии



Упругопластика и кинетика фазовых превращений при высоких скоростях деформации, формирование микроструктуры

Радиационная стойкость конструкционных материалов и радиационное старение ядерно-активных материалов





## Информатика материалов

Базы данных +  
искусственный  
интеллект

Основной источник  
наполнения баз данных



## Многомасштабное моделирование

Квантовая теория +  
Атомистическое  
моделирование +  
Континуальные модели

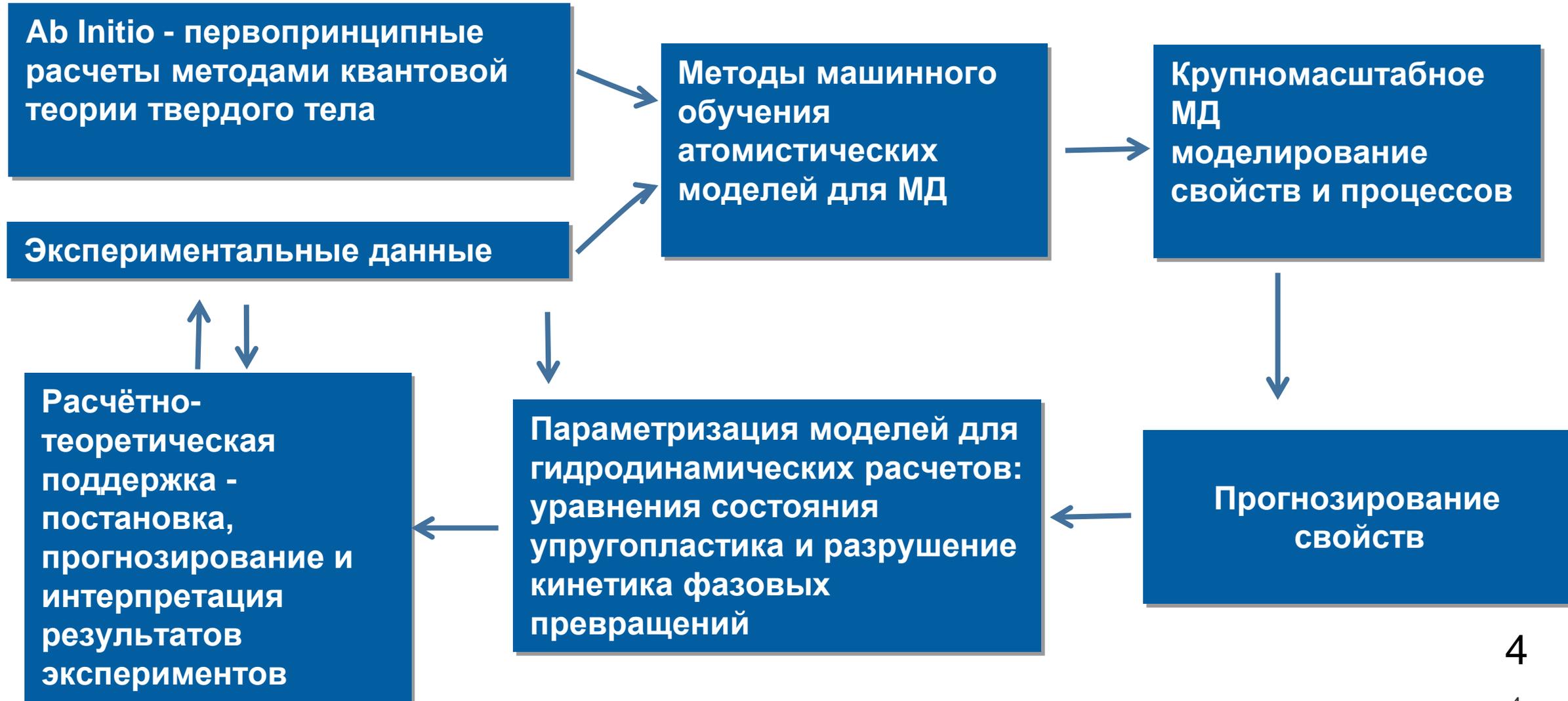
- (+) Нет необходимости построения физически обоснованных моделей
- (+) Можно быстро получить результат
- (-) Отсутствие однородных баз данных
- (-) Низкая предсказательная способность

- (+) Отсутствие эмпирических параметров
- (+) Полнота описания свойств
- (-) Долгий процесс калибровки расчетной технологии для выбранного класса материалов
- (-) Большие вычислительны затраты

# Компьютерное моделирование свойств материалов в РФЯЦ-ВНИИТФ



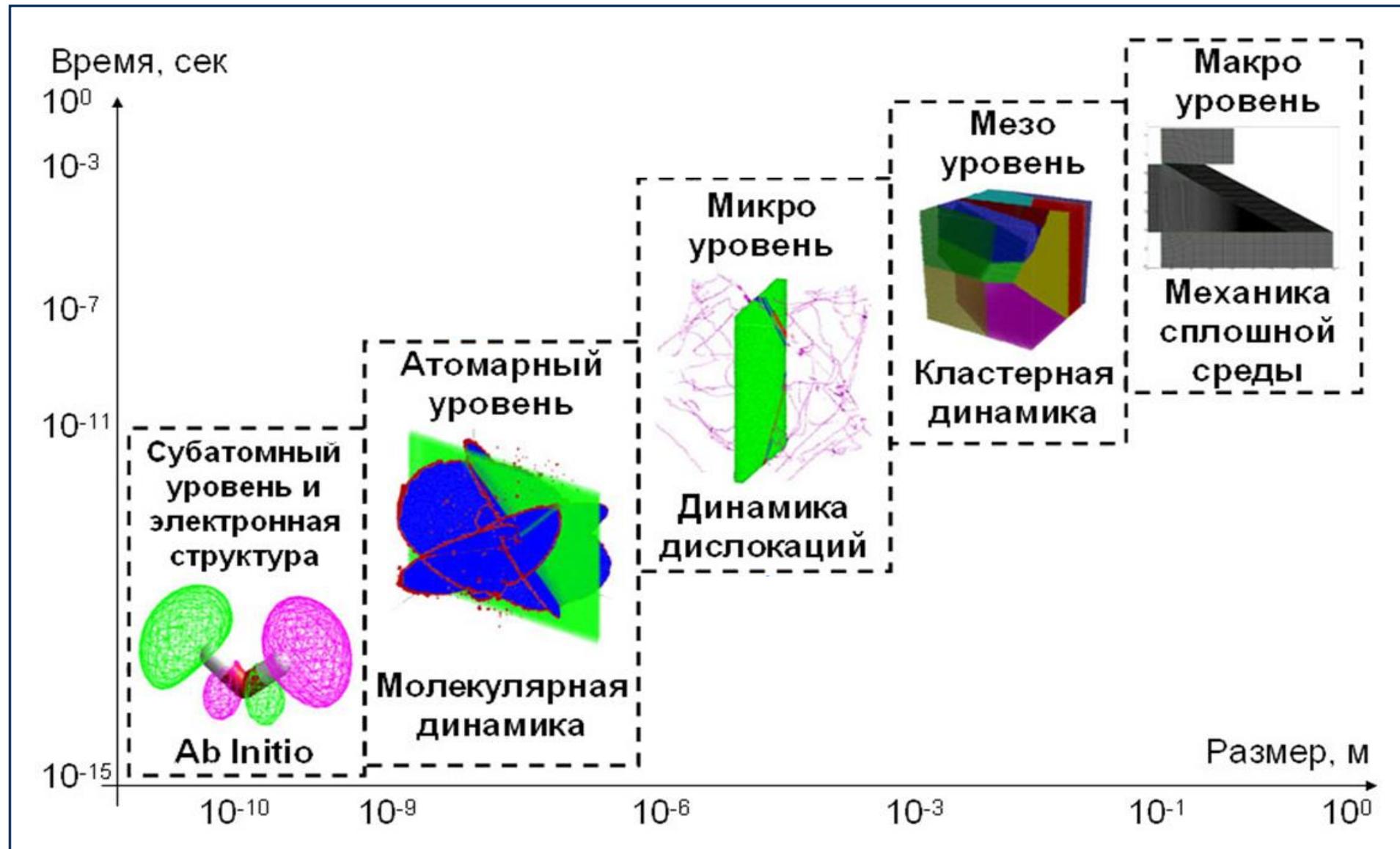
РФЯЦ-ВНИИТФ  
РОСАТОМ



# Иерархия моделей материалов



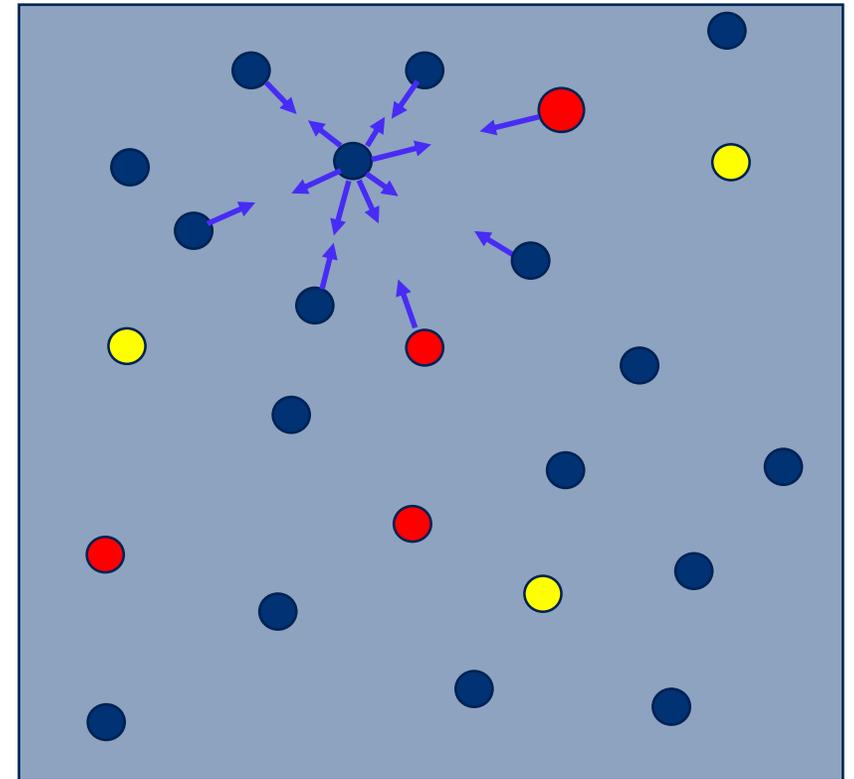
РФЯЦ-ВНИИТФ  
РОСАТОМ



$$\mathbf{F} = m\mathbf{a}$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2 + \mathbf{F}_3 \dots$$

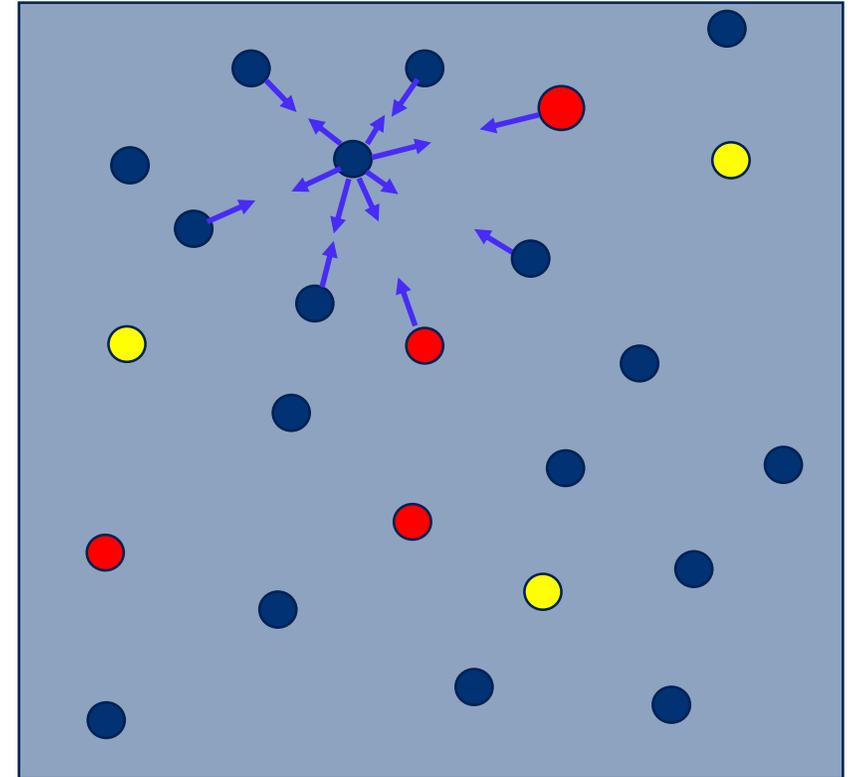
$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = - \frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i}$$





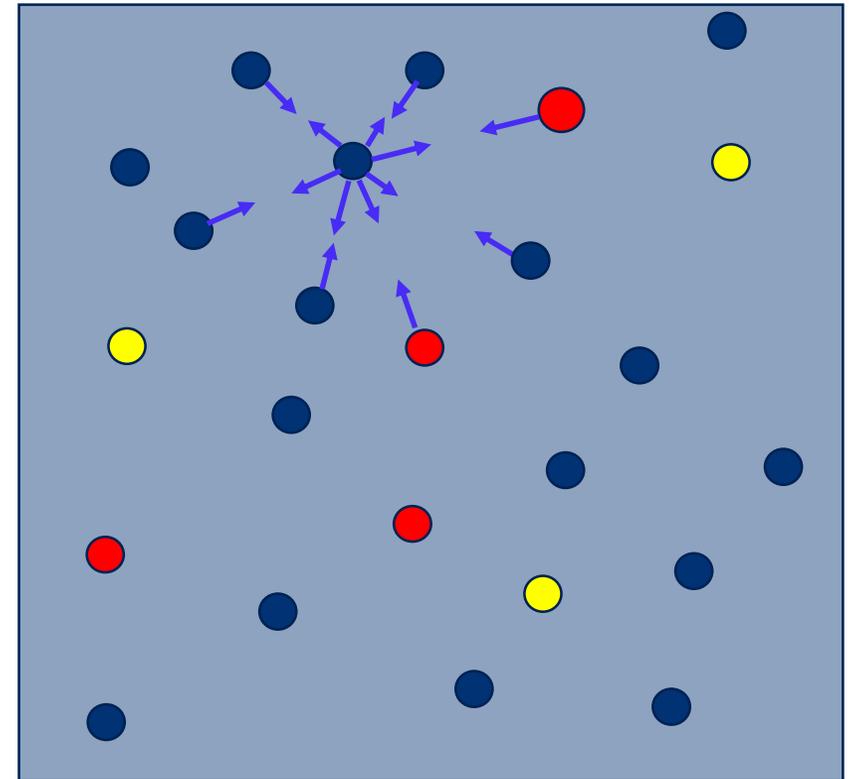
$$U(r) = \frac{1}{4\epsilon\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$$

$$U(r) = -G \frac{m_1 m_2}{r}$$





$$U(r) = 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$



# Атомистическое моделирование



$$U(\bar{\rho}_i) = AE_c \frac{\bar{\rho}_i}{\rho_{0i}} \ln \frac{\bar{\rho}_i}{\rho_{0i}}$$

$$\bar{\rho}_i = \rho_i^{(0)} \frac{2}{1 + \exp(-\Gamma)}$$

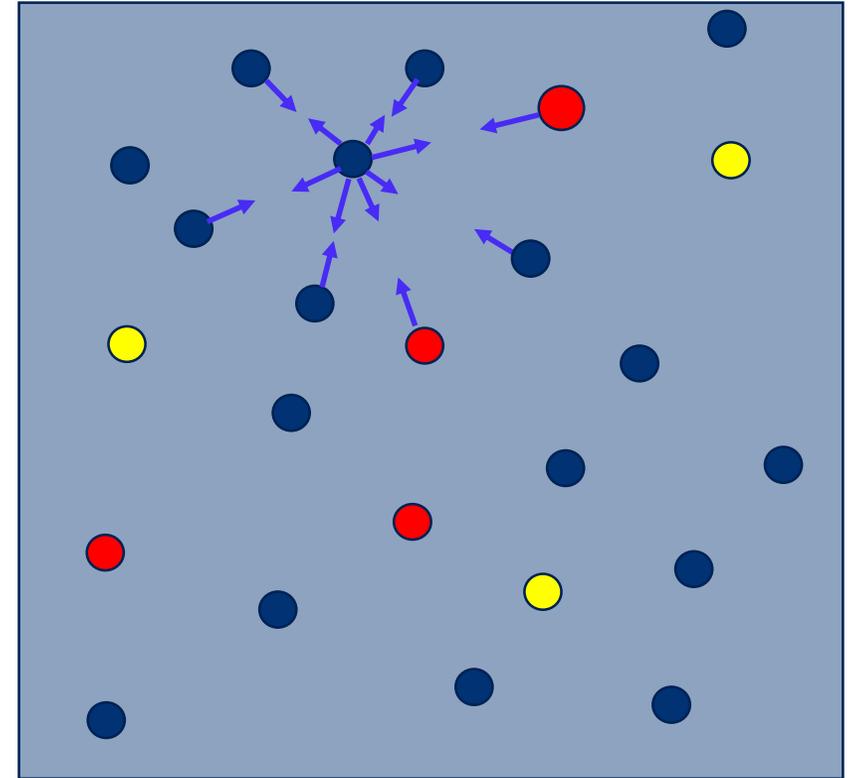
$$\Gamma_i = \sum_{l=1}^3 t^{(l)} \left( \rho_i^{(l)} / \rho_i^{(0)} \right)^2$$

$$\rho_i^{(0)} \Big|_i = \sum_{j \neq i} \rho_j^{a(0)}(r_{ij}), \quad \left( \rho_i^{(l)} \right)^2 = \frac{\sum_j t_j^{(l)} \rho_j^{a(l)}(r_{ij}) \sum_k t_k^{(l)} \rho_k^{a(l)}(r_{ik}) P_l(\cos(\theta_{ijk}))}{\sum_j \left( t_j^{(l)} \right)^2 \rho_j^{0(l)}(r_{ij})}$$

$$\left( \rho^{(1)} \right)^2 \Big|_i = \sum_{\alpha} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha}}{r_{ij}} \rho_j^{a(1)}(r_{ij}) \right]^2,$$

$$\left( \rho^{(2)} \right)^2 \Big|_i = \sum_{\alpha, \beta} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta}}{r_{ij}^2} \rho_j^{a(2)}(r_{ij}) \right]^2 - \frac{1}{3} \left[ \sum_{j \neq i} \rho_j^{a(2)}(r_{ij}) \right]^2,$$

$$\left( \rho^{(3)} \right)^2 \Big|_i = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} r_{ij}^{\gamma}}{r_{ij}^3} \rho_j^{a(3)}(r_{ij}) \right]^2 - \frac{3}{5} \sum_{\alpha} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha}}{r_{ij}} \rho_j^{a(3)}(r_{ij}) \right]^2$$



# Атомистическое моделирование

+

# Квантовая механика

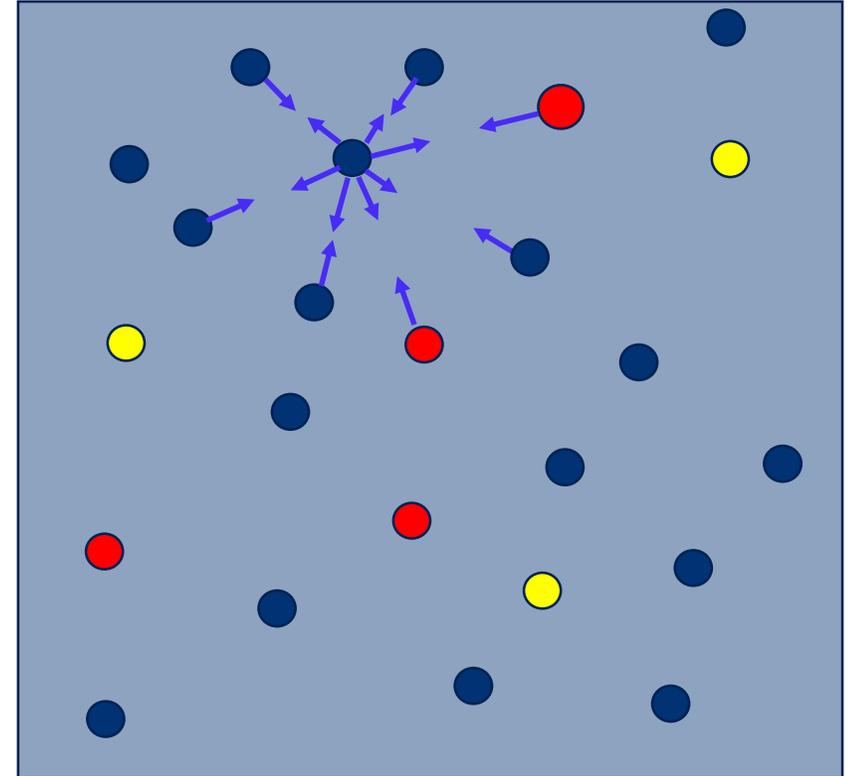


РФЯЦ-ВНИИТФ  
РОСАТОМ

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = - \frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i}$$



$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t).$$



# Атомистическое моделирование

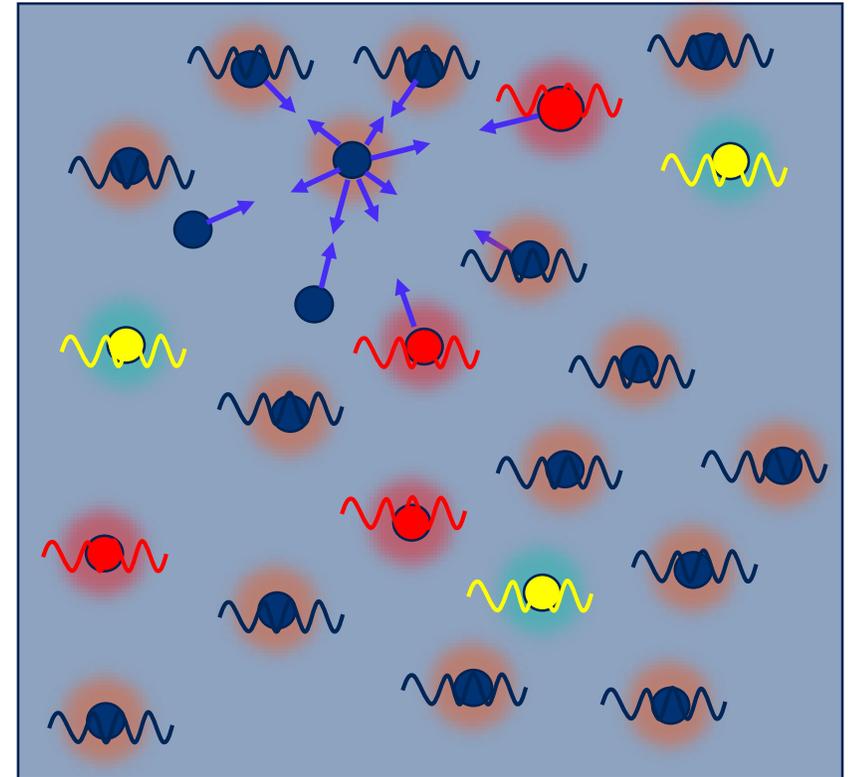
+

# Квантовая механика



РФЯЦ-ВНИИФ  
РОСАТОМ

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t).$$



# Атомистическое моделирование



РФЯЦ-ВНИИТФ  
РОСАТОМ

Первопринципное моделирование на основе DFT		Моделирование методом классической МД	
<b>Доступные размеры моделируемых систем</b>			
<b>&lt; 1000 атомов</b>		<b>~ 10<sup>9</sup> атомов</b> (для потенциалов типа МПА) <b>~ 10<sup>8</sup> атомов</b> (для ММПА/ОМПА потенциалов) <b>~ 10<sup>7</sup> атомов</b> (для машинно-обучаемых потенциалов типа МТР/GAP/SNAP)	
<b>Возможные результаты расчетов</b>			
<b>Свойства материалов</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Уравнения состояния</li><li>- Фононные спектры</li><li>- Фазовая стабильность</li><li>- Диффузия и вязкость в жидкостях</li><li>- Характеристики точечных дефектов</li><li>- Обучающие выборки (энергии и силы) для параметризации потенциалов для КМД в т.ч. машинно-обучаемых</li><li>- ...</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Статические и динамические прочностные свойства</li><li>- Кинетика фазовых превращений</li><li>- Характеристики образования и движения линейных и плоских дефектов</li><li>- Формирование межзеренных границ</li><li>- Перекристаллизация</li><li>- Радиационная стойкость</li><li>- ...</li></ul>	<b>Процессы в материалах</b>

# Роль MLIP (Machine Learning Interatomic Potentials)



РФАЦ-ВНИИТФ  
РОСАТОМ

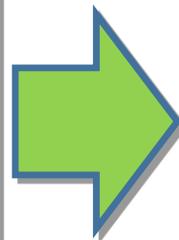
**Квантовые  
расчеты  
(DFT + QMD)**  
(построение  
обучающей  
выборки)

**VASP, Abinit,  
QE, Exciting**



**Машинное  
обучение**  
(построение MLIP  
моделей  
межатомного  
взаимодействия)

**GEAM, MTP,  
GAP, SNAP**



**Методики  
крупномасштабного  
атомистического  
моделирования (КМД)**  
(моделирование свойств и  
процессов  
представительных систем)

**LAMMPS  
МОЛОХ**

- + высокая точность
- + “отсутствие” подгоночных параметров
- малость систем

- + Достижение в КМД расчете точности DFT
- + Возможность дообучения “на лету”
- *ab initio* расчет – истина?!

- + большие системы

~~- точность определяется  
полуэмпирической моделью  
межатомного взаимодействия~~

13



Многочастичное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, t)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \hat{\nabla}_j^2 + \sum_{i < j} \hat{V}_{ee}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) + \hat{V}_{latt}(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_i\})$$

Кин. энергия    Пот. энергия эл-нов

$$\hat{V}_{latt}(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) = -\sum_{i, \alpha} \hat{V}_{ne}(\mathbf{x}_i - \mathbf{R}_\alpha) + \sum_{\alpha < \beta} \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta)$$

Пот. энергия  $n$ - $e$

Пот. энергия  $n$ - $n$



## Первая Теорем Кона-Хоэнберга

Для любой системы взаимодействующих электронов, находящихся в поле с внешним потенциалом  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , данный потенциал может быть однозначно определен по электронной плотности основного состояния  $\rho_0(\mathbf{r})$ .

## Вторая теорема Кона-Хоэнберга

Существует универсальный функционал  $E[\rho]$ , зависящий только от электронной плотности  $\rho$ , справедливый для любого внешнего потенциала  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Минимум такого функционала достигается тогда, когда электронная плотность совпадает с плотностью основного состояния системы  $\rho_0(\mathbf{r})$ .

$$\langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^n \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) V_{ext}(\mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n =$$

$$= \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2.$$



**DFT**

$$\hat{H} \rightarrow E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ion}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \iint \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho]$$

Кин. энергия свободных e  
Энергия e-ион вз-ия  
Энергия Хартри (e-e вз-ие)  
Обм.-корр. энергия

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad \psi - \text{одноэлектронные волновые функции, } N - \text{полное число электронов}$$

Уравнения Кона-Шэма:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{ion}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$



$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{ion}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

LDA:  $E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$ ,  $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  для однородного взаим. электр. газа

LSDA:  $E_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$

GGA:  $E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|) d\mathbf{r}$



# Теория функционала плотности

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{ion}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

Волновая функция  $\psi_i(\mathbf{r}) = |\psi_i\rangle$  раскладывается по полному набору базисных функций  $\varphi_n$ :

$$|\psi_i\rangle = \sum_n a_n^i |\varphi_n\rangle$$

Обычно это плоские и сферические волны.

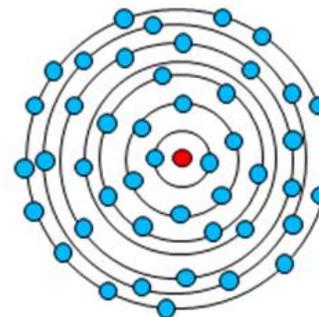
$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{ion}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

$$V_{ion}(\mathbf{r}) \sim \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \quad \text{МТ, полный потенциал, приближение атомных сфер...}$$

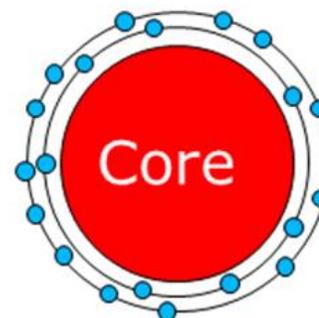
# Теория функционала плотности: Прикладные пакеты программ



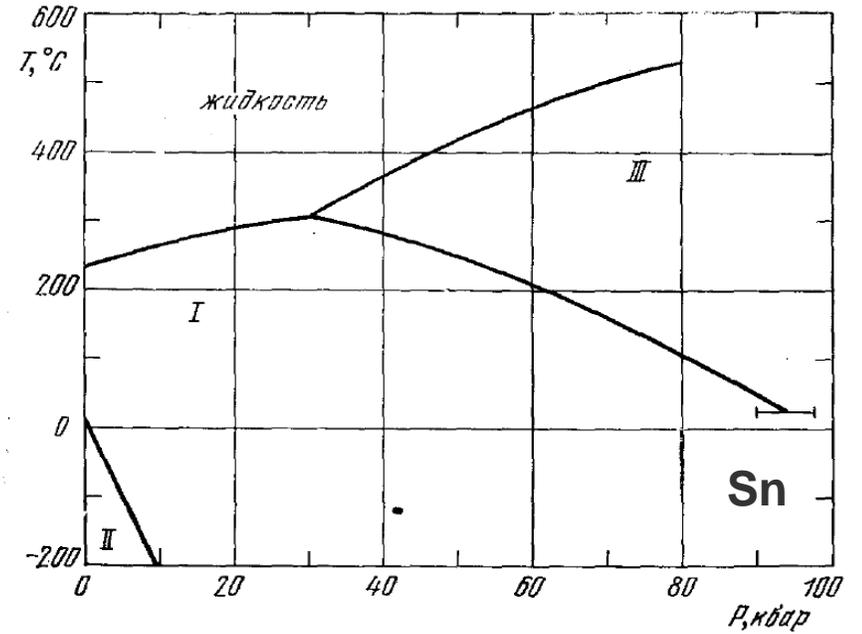
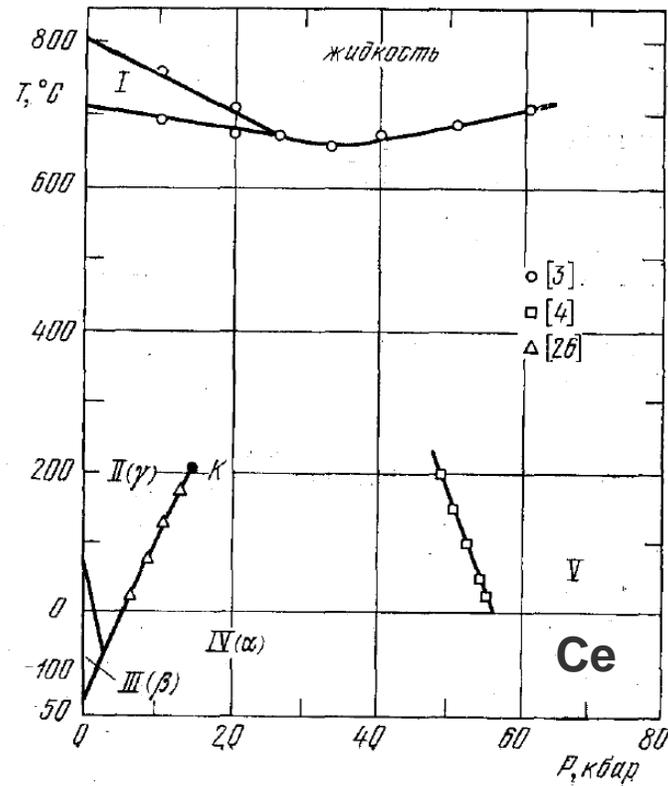
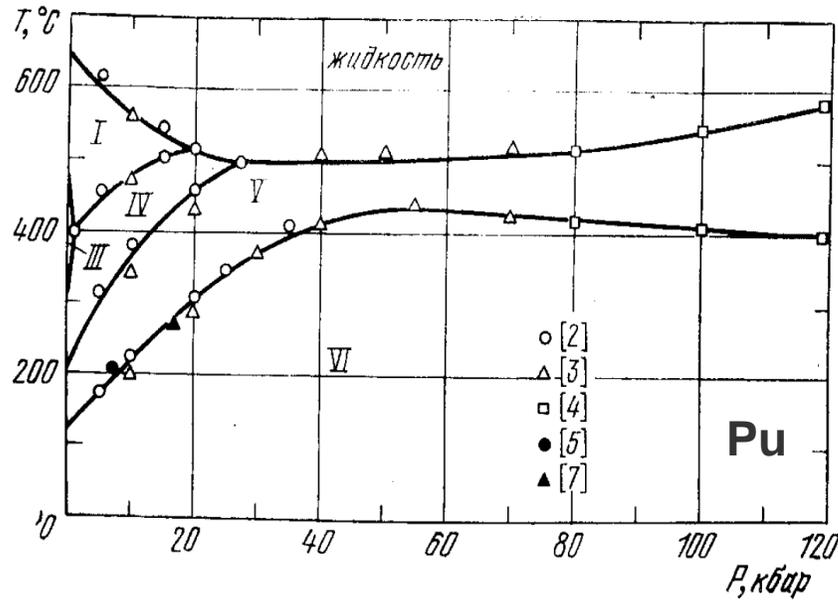
**Exciting (FP)**



**VASP (PP)**  
**QE (PP)**  
**AbInit (PP)**



# Материалы со сложными фазовыми диаграммами



# Равновесная термодинамика



## Критерии термодинамической устойчивости:

### Микроканонический ансамбль (NVE)

Энтропия  $S(V,E)$  максимальна;

### Канонический ансамбль (NVT)

Свободная энергия Гельмгольца  $F(V,T)$  минимальна;

### NPT-ансамбль

Термодинамический потенциал Гиббса  $G(P,T)$  минимален;

Ни одна из этих величин не может быть “измерена” напрямую в простом МД расчете как среднее по ансамблю или по времени (как впрочем и в реальном эксперименте).

Необходима продвинутая методика расчета “абсолютных” значений термодинамических потенциалов различных метастабильных микроконфигураций –

## Метод термодинамического интегрирования

D. Frenkel and A.J.C. Laad, *J. Chem. Phys.*, v.81, p. 3188 (1984)

D. Frenkel and B. Smit, “Understanding Molecular Simulations. From Algorithms to Applications”, Academic Press, San Diego (2002)

M. de Koning, *J. Chem. Phys.*, v. 122, p. 104106 (2005)

R. Freitas, M. Asta, and M. de Koning, *Comp. Mater. Sci.*, v. 112, pp. 333–341 (2016)

В классической статистической физике свободная энергия Гельмгольца канонического ансамбля из  $N$  одинаковых частиц записывается в виде

$$F = -k_B T \ln(Z_N(V, T)) \equiv -k_B T \ln \left( \frac{1}{h^{dN} N!} \int_{\Gamma} d\mathbf{p}^{(N)} d\mathbf{r}^{(N)} \exp \left( -\frac{H(\mathbf{p}^{(N)}, \mathbf{r}^{(N)})}{k_B T} \right) \right), \quad (1)$$

где  $Z_N(V, T)$  – статистический интеграл системы.

К сожалению, существует не так много классических систем  $N$  частиц, для которых статистический интеграл  $Z_N(V, T)$  можно вычислить аналитически:

1. идеальный газ,
2. разряженный газ твердых сфер,
3. эйнштейновский классический гармонический кристалл.

При этом достаточно просто рассчитать изменения термодинамических потенциалов при обратимых квазиравновесных термодинамических процессах интегрированием дифференциальных термодинамических соотношений:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N, T} = -P, \quad \left( \frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)} \right)_{N, V} = E, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{N, P} = S, \quad \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{N, P} = T, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{N, T} = V \dots \quad (2)$$

Чтобы получить абсолютные значения термодинамических потенциалов для интересующего состояния необходимо знать их значения в какой либо точке.



Построение термодинамически  
равновесных фазовых диаграмм



Расчет термодинамических  
потенциалов

## 1. Квазигармоническое приближение (Холодные фононы)

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

- + 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)

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

- ? Где взять силовые константы  $\Phi$ ?
- ? Точность результата?
- ? Где обрывать ряд?

## 3. Метод термодинамического интегрирования (МТИ)

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

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

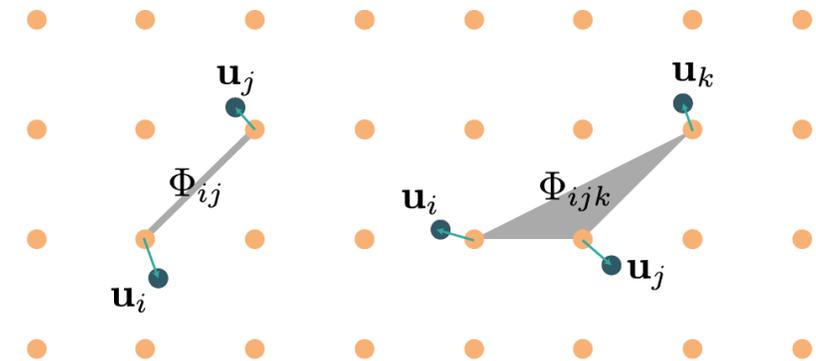
# Temperature Dependent Effective Potential (TDEP)



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

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

- 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 коэффициентов

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

# Метод термодинамического интегрирования



В классической МД в качестве изменяемых термодинамических переменных можно использовать не только физические величины (давление, температура, объем и т.п.), но и все параметры потенциала межатомного взаимодействия.

Рассмотрим систему частиц с межатомным потенциалом  $U = (1 - \lambda)U_I + \lambda U_{II}$ , где  $U_I$  – потенциал межатомного взаимодействия, для которого каким-то образом (в идеале, аналитически) можно рассчитать значение свободной энергии,  $U_{II}$  – потенциал взаимодействие, для которого мы хотим рассчитать термодинамические параметры, и  $\lambda$  – параметр-переключатель (параметр связи Кирквуда), меняющийся в диапазоне от 0 до 1 (при  $\lambda = 0$ ,  $U = U_I$ , при  $\lambda = 1$ ,  $U = U_{II}$ ). Подставив потенциал  $U$  в выражение для свободной энергии и взяв частную производную по параметру  $\lambda$ , получим

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{NVT} &= -k_B T \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln(Z_N(V, T, \lambda)) = \\ &= -k_B T \frac{1}{Z_N(V, T, \lambda)} \frac{\partial}{\partial \lambda} Z_N(V, T, \lambda) = \\ &= \frac{1}{Z_N(V, T, \lambda)} \int_{\Gamma} d\Gamma \frac{\partial U(\mathbf{r}^N, \lambda)}{\partial \lambda} \exp\left( -\frac{H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, \lambda)}{k_B T} \right) = \\ &= \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} = \langle U_{II} - U_I \rangle_{\lambda}. \end{aligned} \tag{3}$$

# Метод термодинамического интегрирования



$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{NVT} = \langle U_{II} - U_I \rangle_{\lambda}. \quad (4)$$

При  $\lambda = 0$ ,  $U = U_I$ , при  $\lambda = 1$ ,  $U = U_{II}$ . Если нам удастся осуществить обратимый (квази-равновесный) термодинамический переход из интересующего нас состояния с  $\lambda = 1$  в состояние с  $\lambda = 0$ , мы можем выполнить интегрирование и получить абсолютные значения термодинамических параметров в интересующем нас состоянии:

$$F(\lambda = 1, V, T) = F(\lambda = 0, V, T) + \int_0^1 d\lambda \langle U_{II} - U_I \rangle_{\lambda} \quad (5)$$

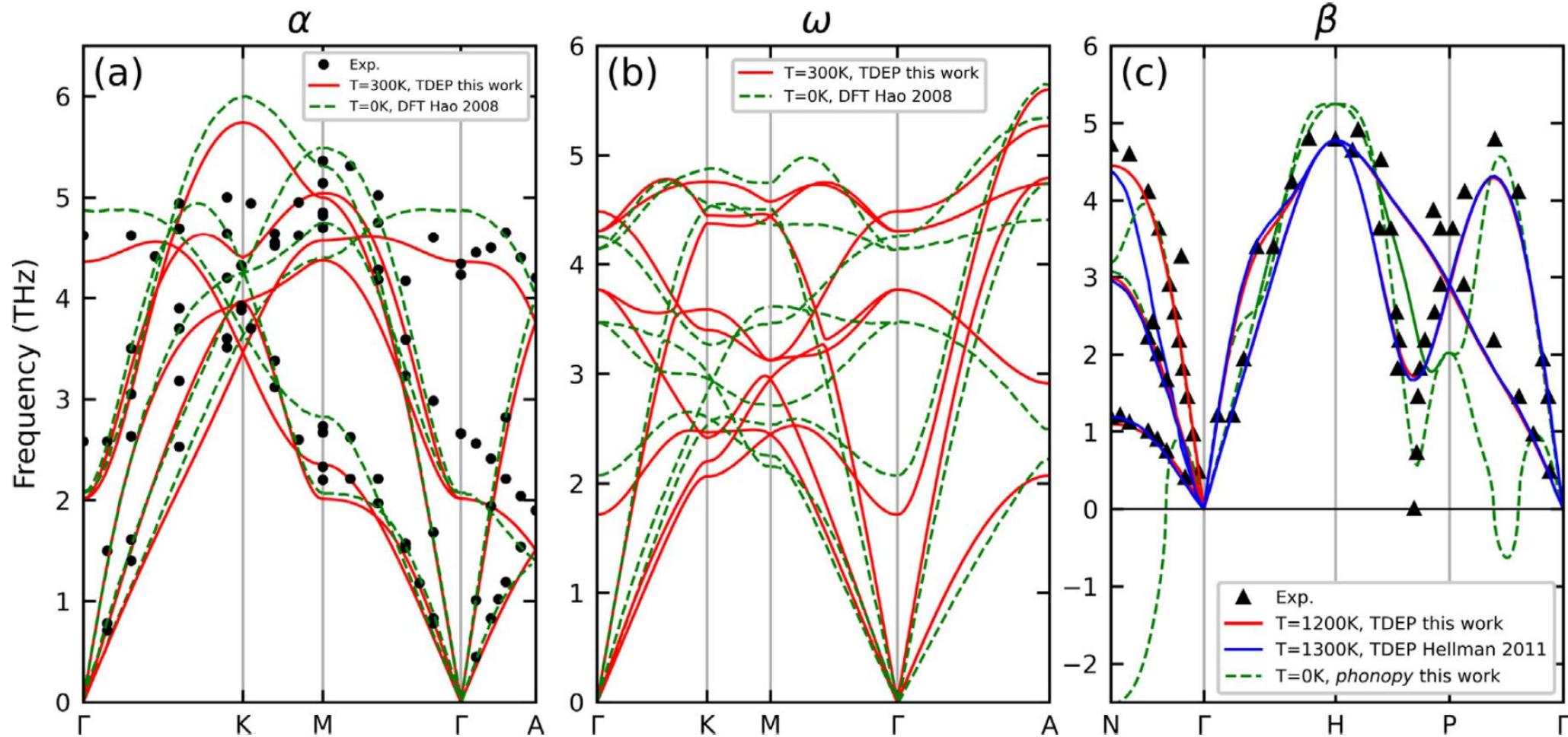
Использование линейной формы перехода  $U = (1 - \lambda)U_I + \lambda U_{II}$  по параметру  $\lambda$  не обязательно, но имеет полезную особенность. В этом случае мы точно знаем знак второй производной  $\partial^2 F / \partial \lambda^2$ :

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda^2}\right)_{NVT} = -\frac{1}{k_B T} \left( \langle (U_{II} - U_I)^2 \rangle_{\lambda} - \langle U_{II} - U_I \rangle_{\lambda}^2 \right) \leq 0. \quad (6)$$

Т.е. значения  $\langle U_{II} - U_I \rangle_{\lambda}$  не возрастают с ростом  $\lambda$ . Неравенство Гиббса-Боголюбова может быть использовано при численных расчетах для контроля корректности получаемых результатов.

Задача сводится к выбору подходящей референсной системы с потенциалом  $U_I$ , для которой можно рассчитать значение свободной энергии и выполнении обратимого перехода от  $\lambda = 1$  в состояние с  $\lambda = 0$ .

## 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:

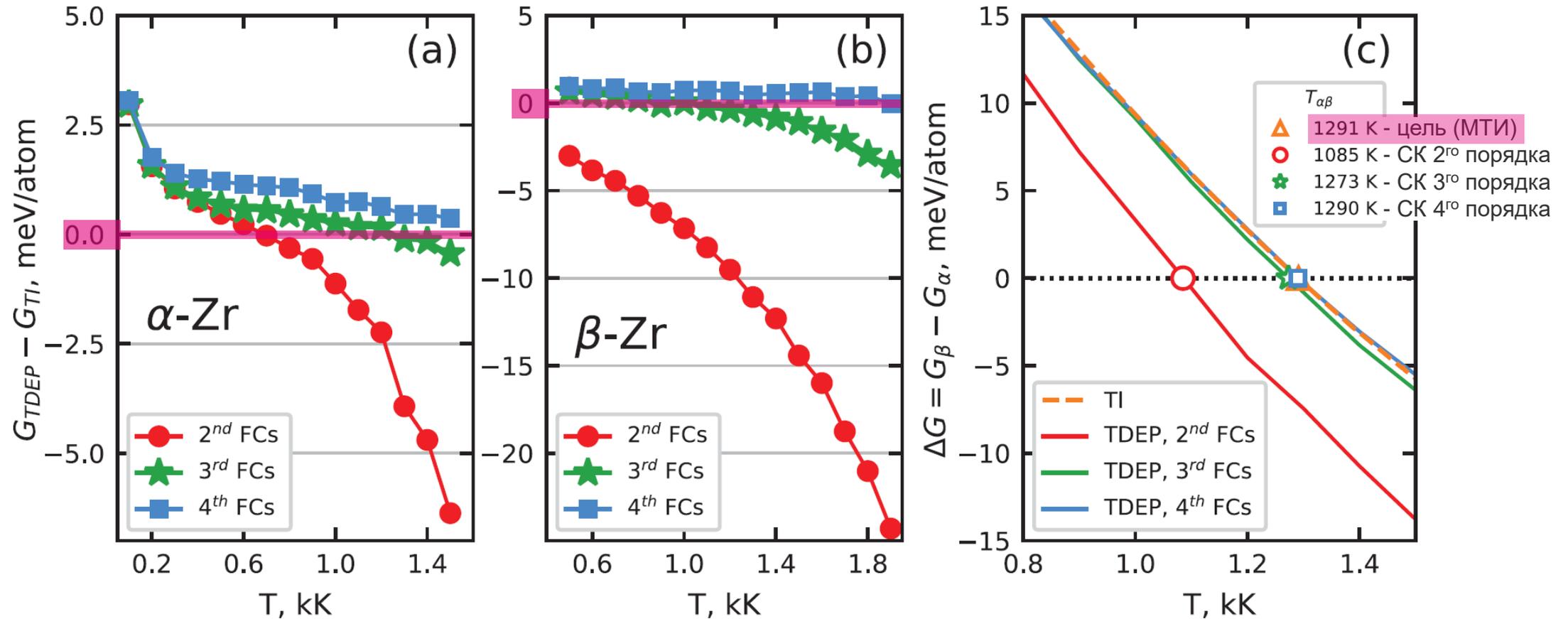
Y.-J. Hao et al., Phys. Rev. B 78, 134101 (2008)

O. Hellman et al., Phys. Rev. B 84 (18), 180301 (2011)

# Сравнение TDEP и Термодинамического интегрирования в рамках классической молекулярной динамики



Расчет потенциала Гиббса для  $\alpha$  и  $\beta$ -фаз циркония вдоль изобары  $P=0$



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

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

# Термодинамические потенциалы по данным AIMD + TDEP расчетов



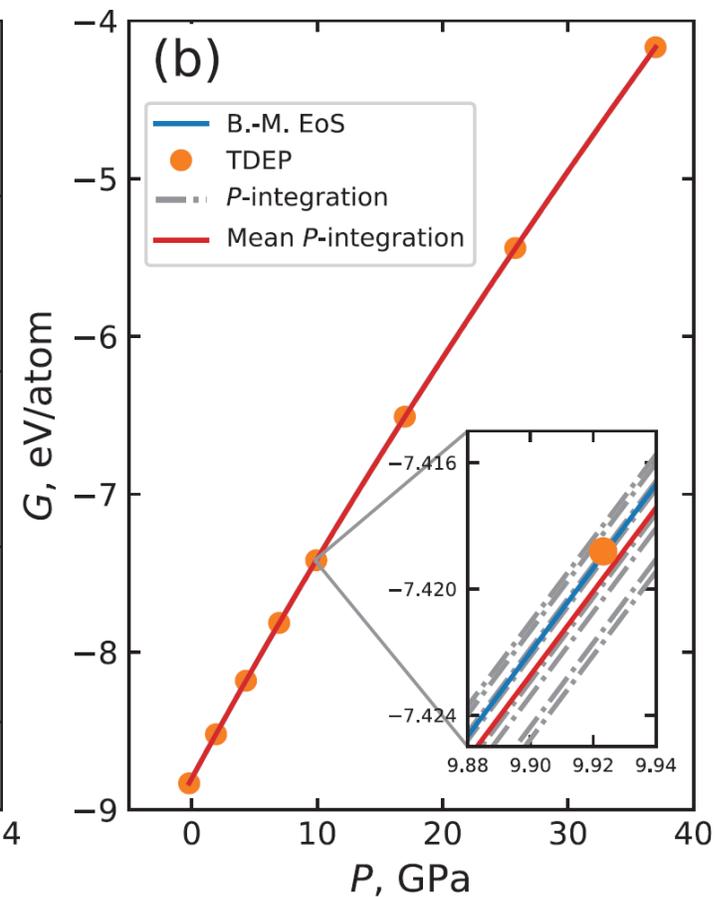
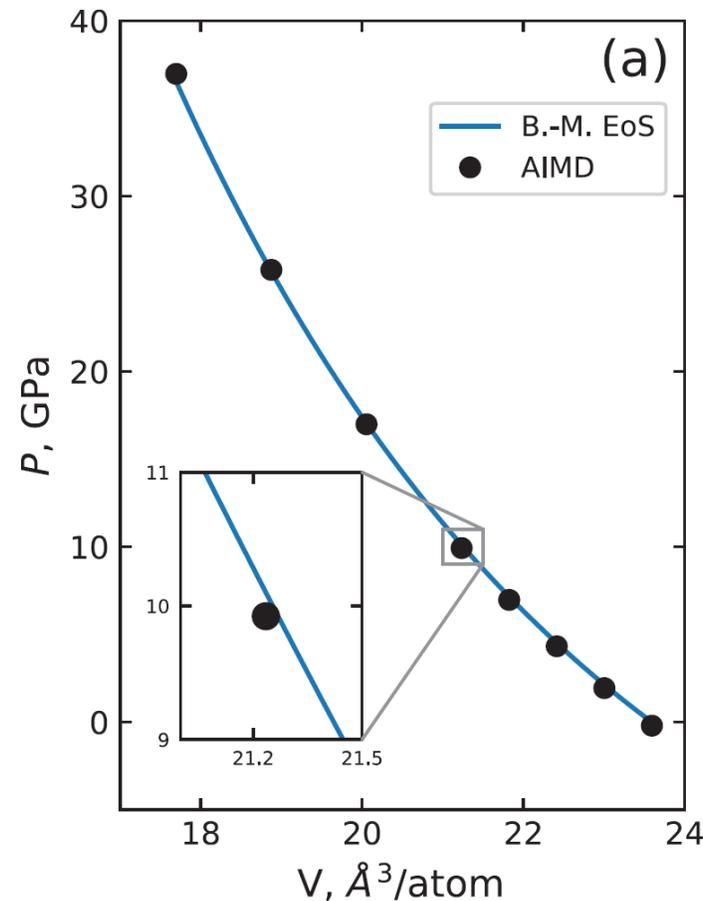
$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} = -P, \quad \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)}\right)_{N,V} = E, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{N,P} = S, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{N,P} = T, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{N,T} = V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

$T = const :$

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

$V = const :$

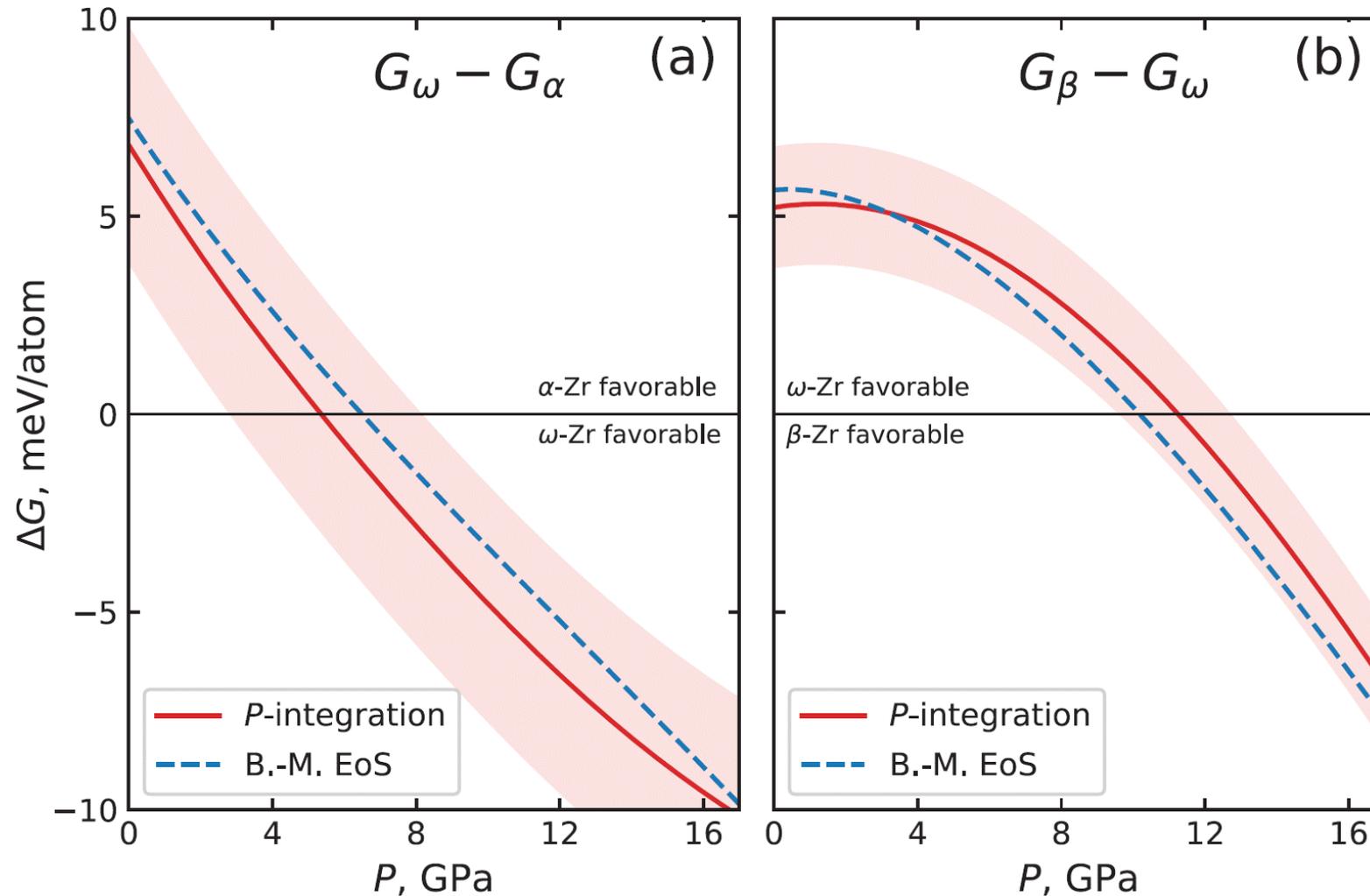
$$\frac{F}{T} = \frac{F_0}{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{E(T)}{T^2} dT$$



# Определение точек фазовых переходов



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

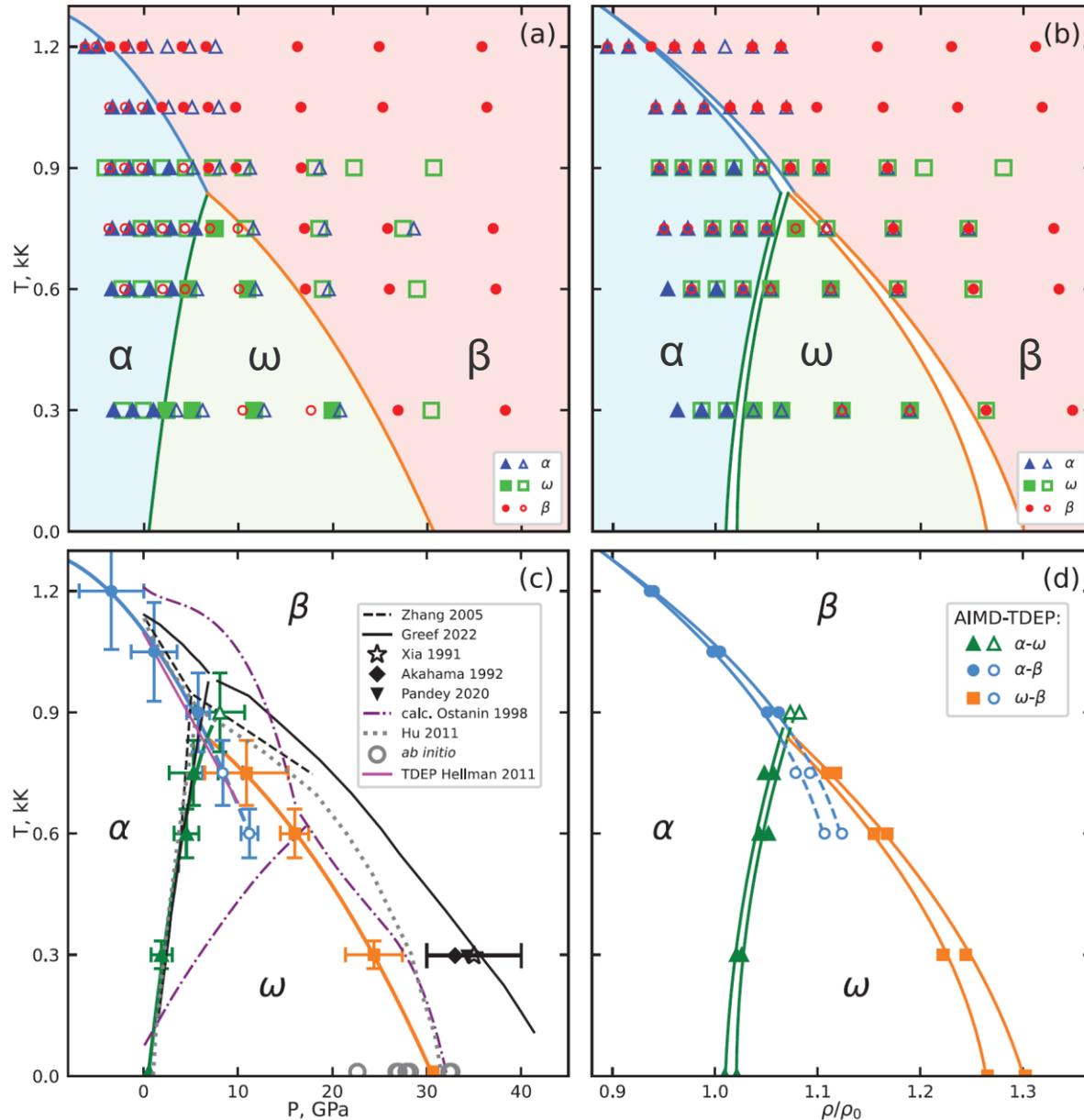


Оценка  
погрешностей!

# Фазовая диаграмма циркония QMD + TDEP



РФЯЦ-ВНИИТФ  
РОСАТОМ



## 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 $\omega$ - $\beta$ 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)

## Работа опубликована:

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

# Фазовая диаграмма урана



РФЯЦ-ВНИИТФ  
РОСАТОМ

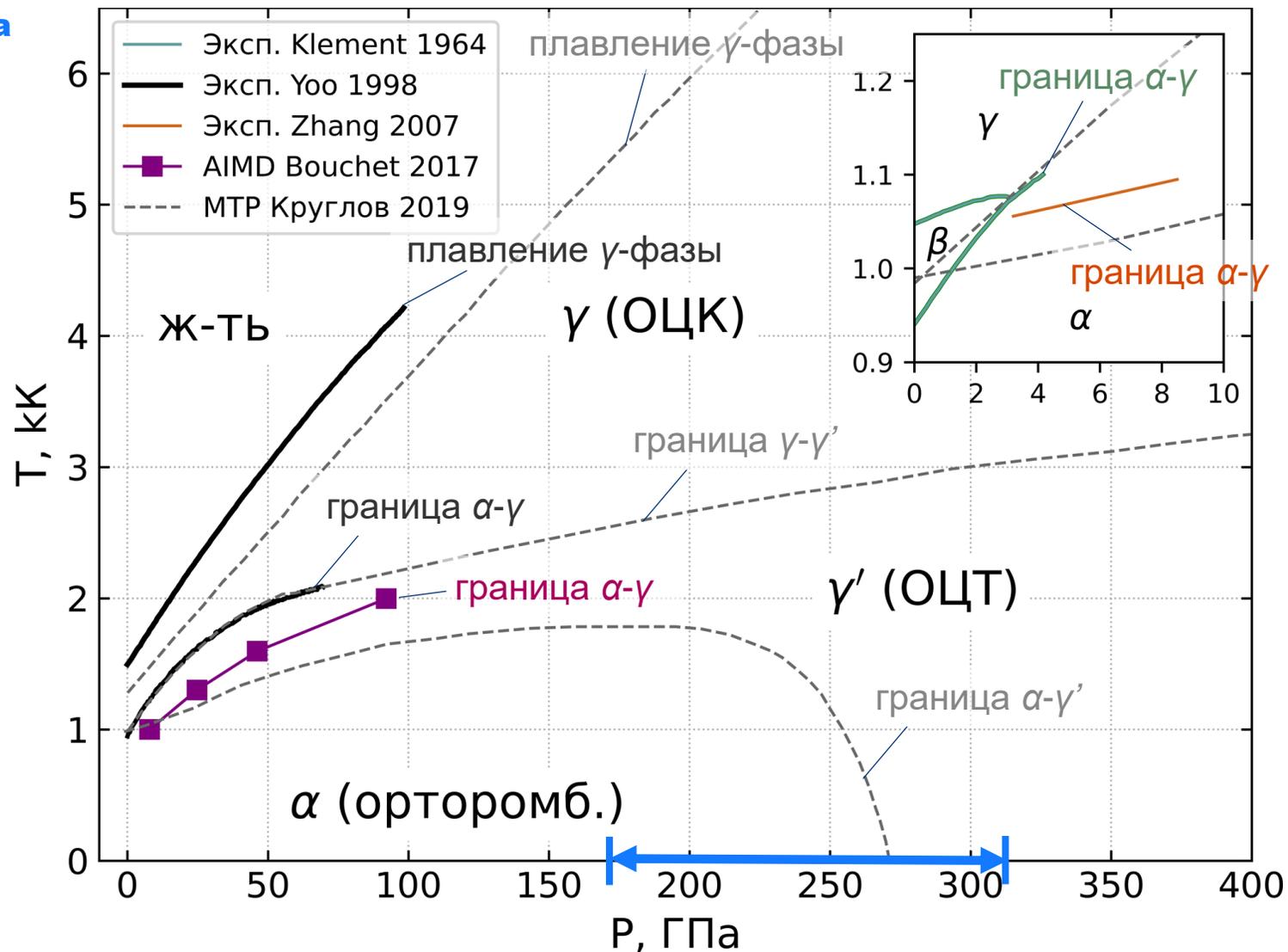
## Теоретические DFT расчёты для $\alpha$ - $\gamma'$ перехода при $T=0$ в различных приближениях DFT:

- 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)

## DFT расчёты Bouchet 2017 и Kruglov 2019:

- 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)



# Постановка AIMD-TDEP расчетов

- *ab initio* расчеты VASP [1]:
  - Суперячейка 200-250 атомов U,
  - GGA-PBE
  - $E_{cut}^{pw} = 500$  эВ,
  - сетка 2×2×2 в обратном пространстве;
  - МД-траектории 5 пс;
  - TDEP с учетом силовых констант до 4 порядка и вклад в свободную энергию



## Литература:

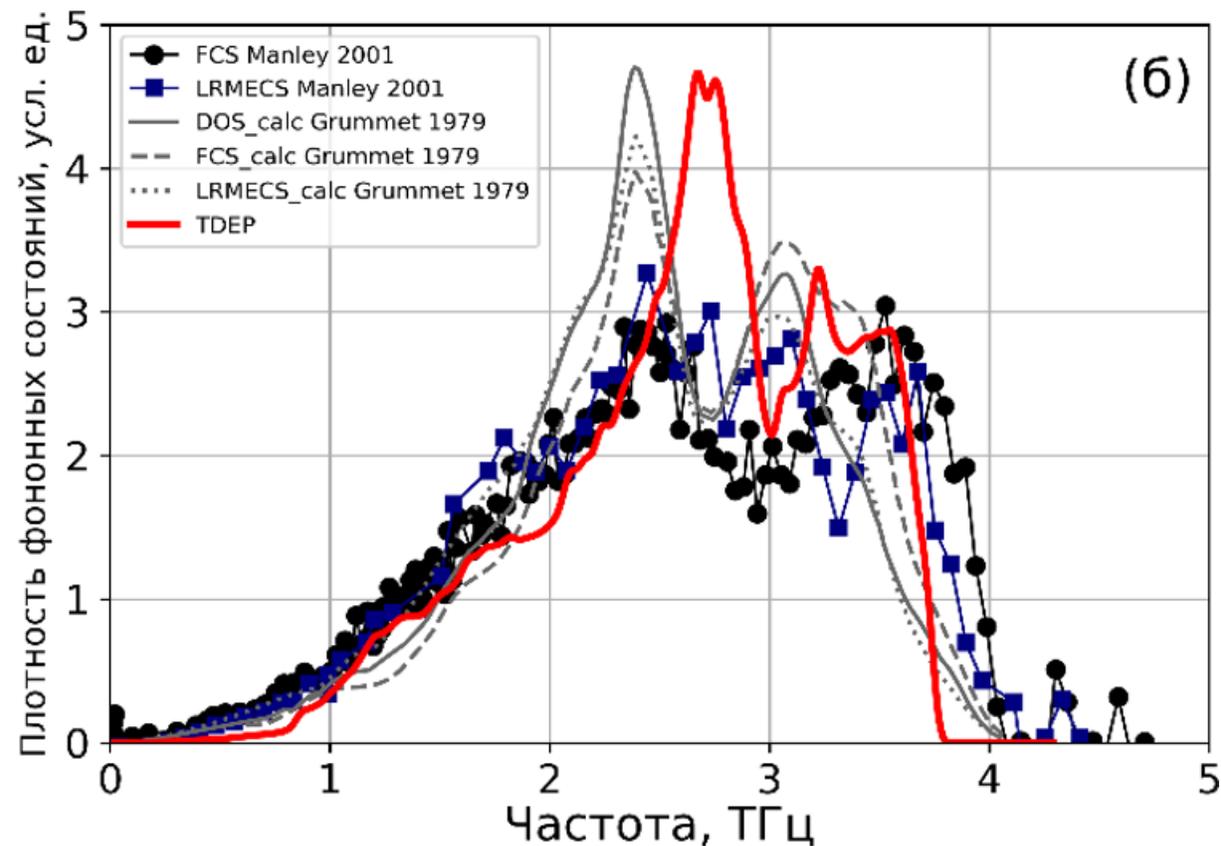
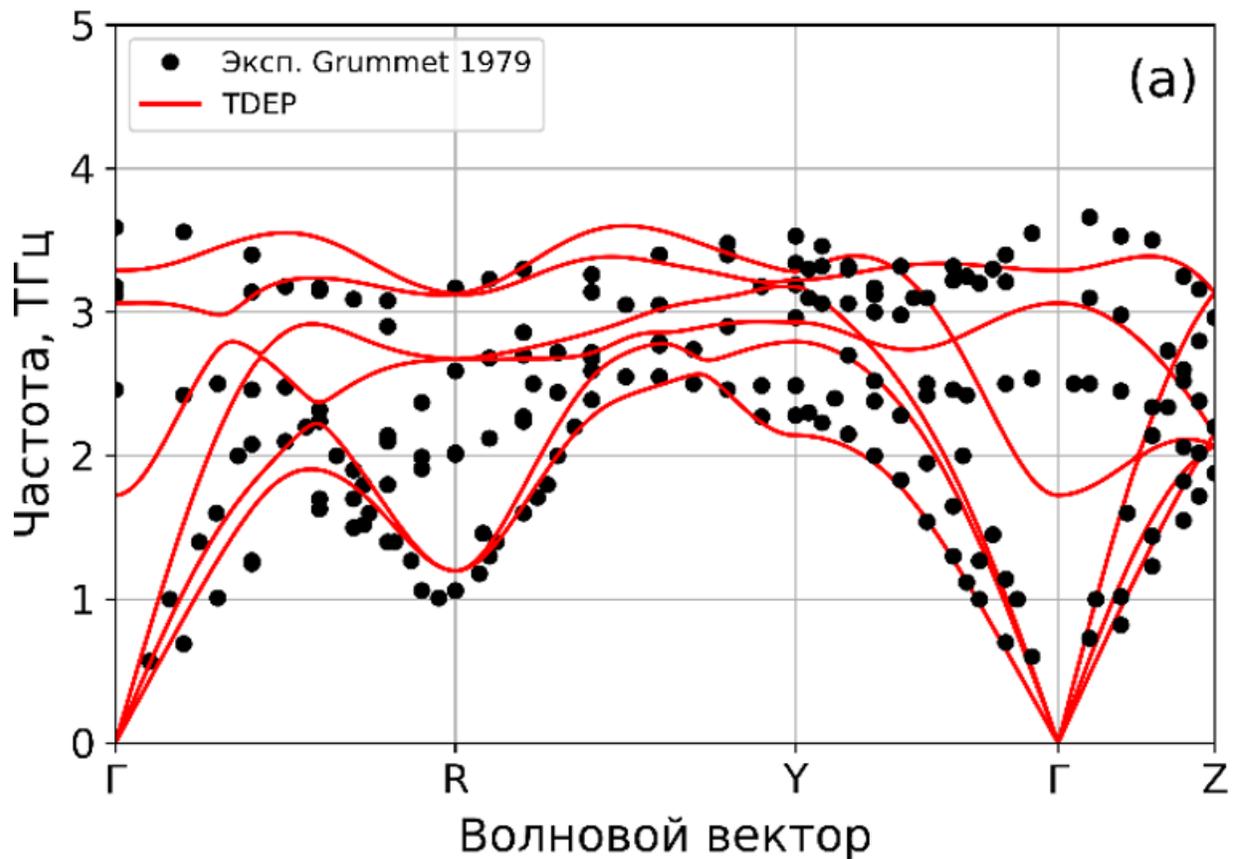
[1] – Kresse G., *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54. 11169.

# Уран. AIMD + TDEP

## Определение точек фазовых переходов



РФЯЦ-ВНИИТФ  
РОСАТОМ

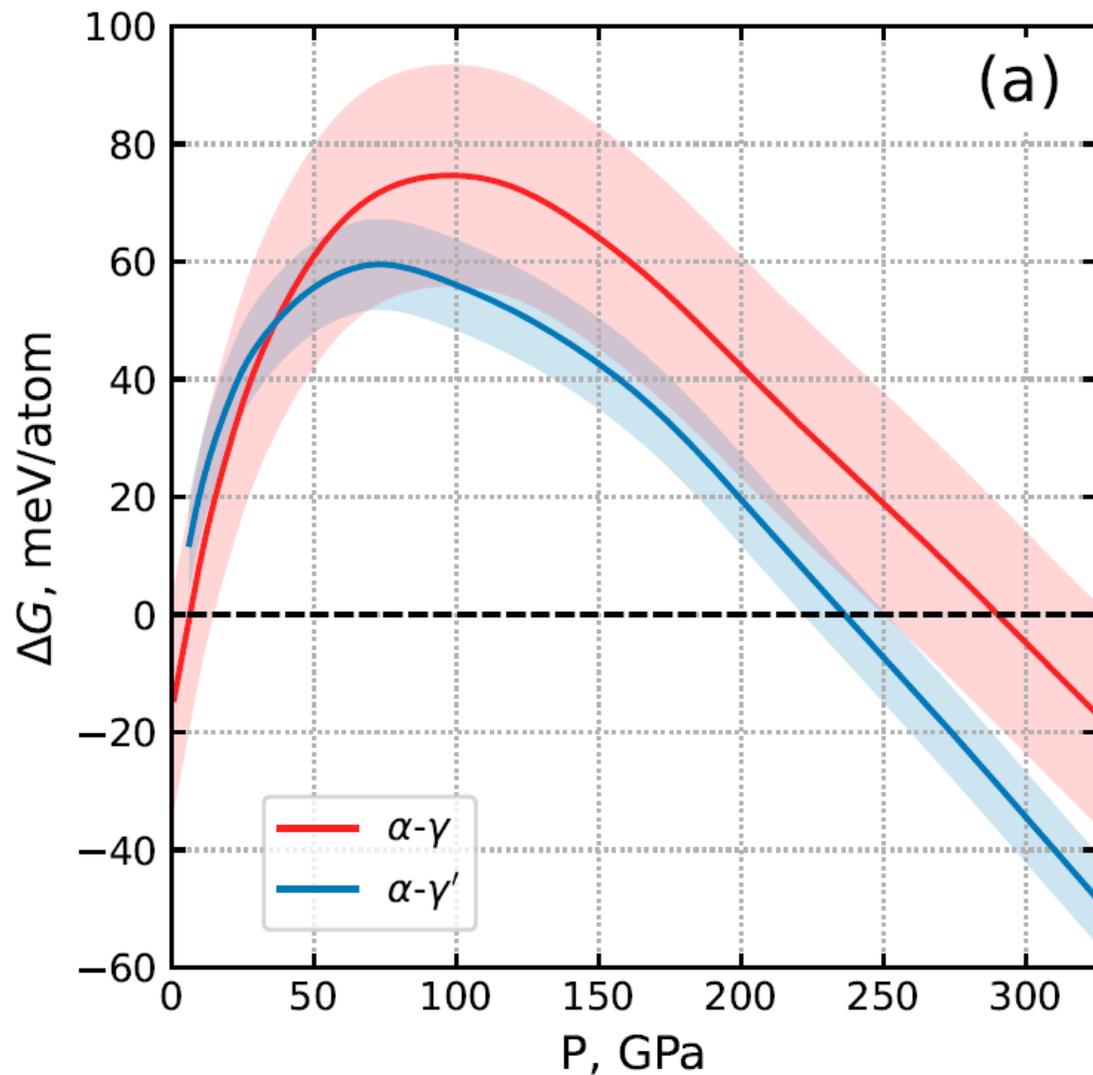


# Уран. AIMD + TDEP

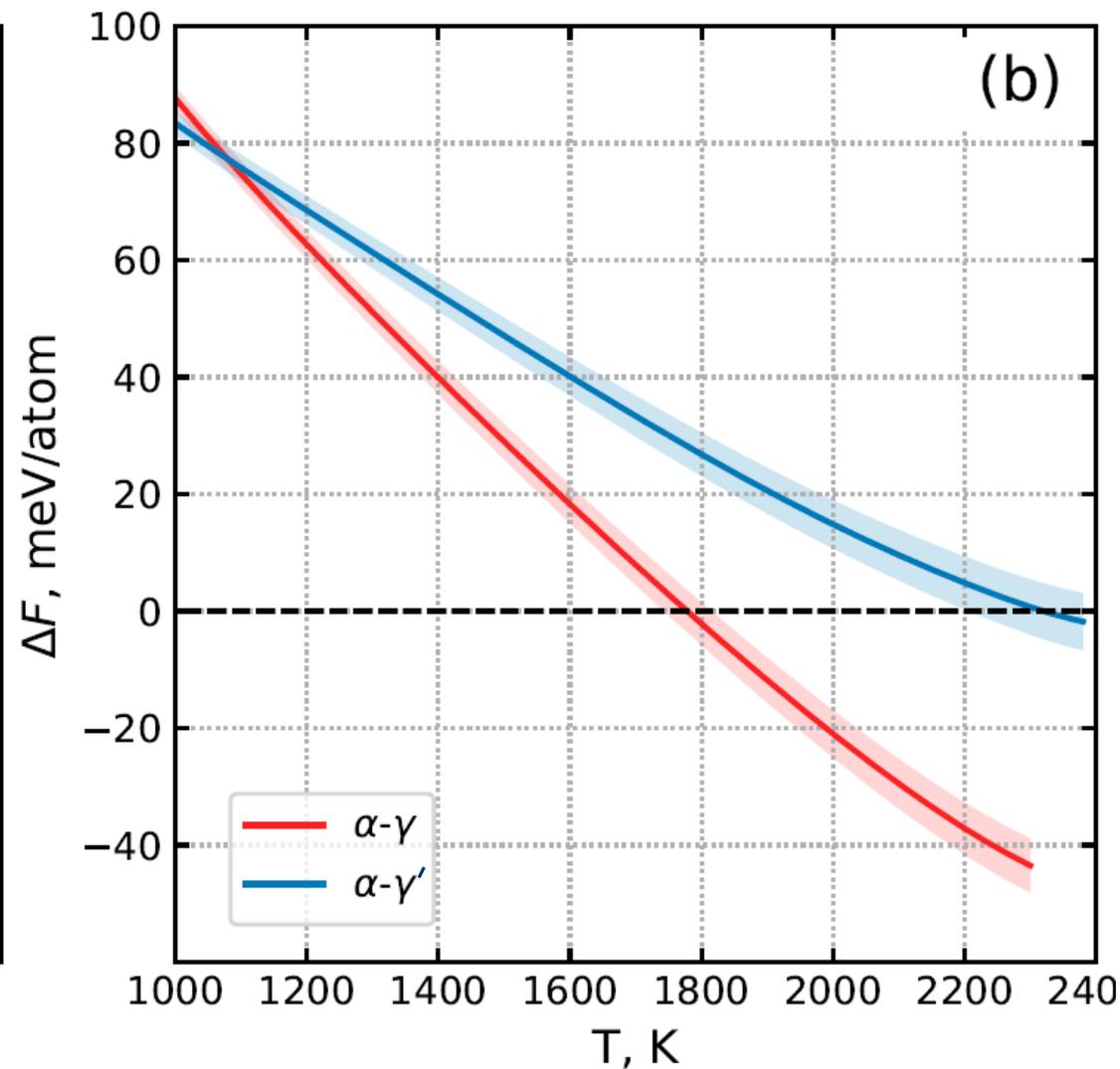
## Определение точек фазовых переходов



РФЯЦ-ВНИИТФ  
РОСАТОМ

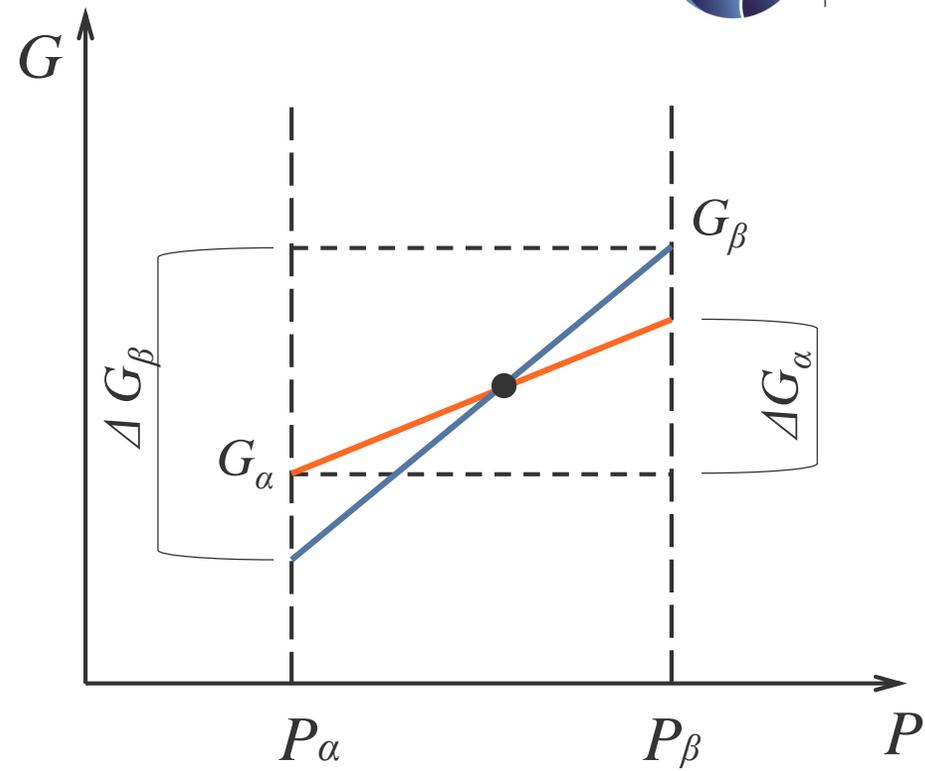
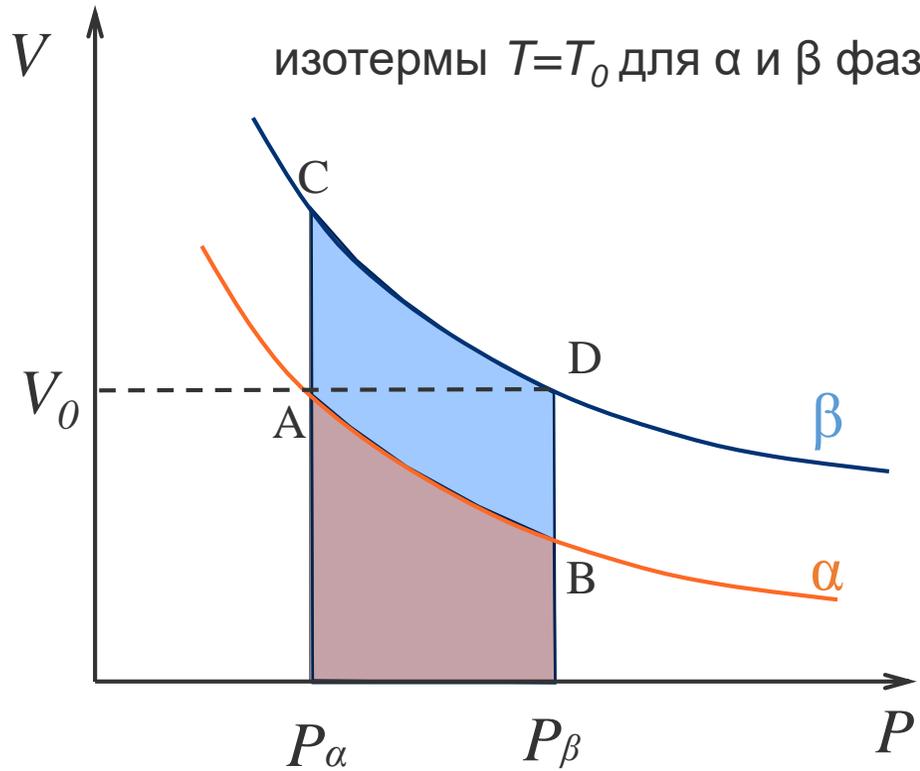


Изотерма  $T = 1300$  К



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

# Определение точки фазового превращения при $V = \text{const}$



$$F_{\alpha}(V_0, T_0) = F_{\beta}(V_0, T_0)$$

$$G_{\alpha}(V_0, T_0) = F_{\alpha} + p_{\alpha} V_0$$

$$G_{\beta}(V_0, T_0) = F_{\beta} + p_{\beta} V_0$$

$$\Delta G_{\alpha\beta} = (p_{\beta} - p_{\alpha}) V_0$$

$$\Delta G_{\alpha} = \int_{p_{\alpha}}^{p_{\beta}} V_{\alpha}(p) dp = S_{ABP_{\beta}P_{\alpha}}$$

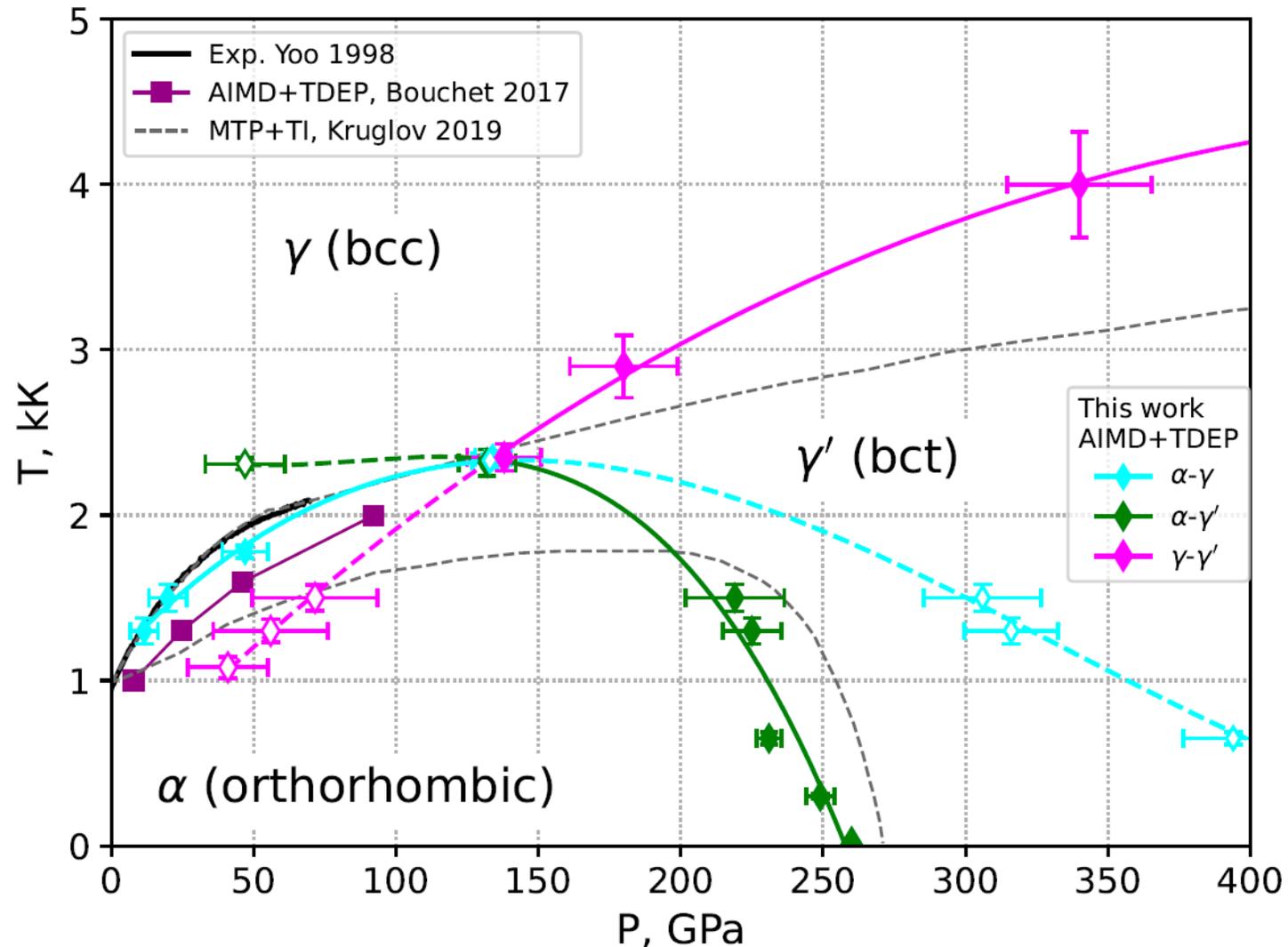
$$\Delta G_{\beta} = \int_{p_{\beta}}^{p_{\alpha}} V_{\beta}(p) dp = S_{CDP_{\beta}P_{\alpha}}$$

$$\Delta G_{\alpha} < \Delta G_{\alpha\beta} < \Delta G_{\beta}$$

$$p_{\alpha} < p_{\text{ph.tr}} < p_{\beta}$$

# 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)

# Для каких материалов важно



РФАЦ-ВНИИТФ  
РОСАТОМ

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ													
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
1	1	<b>H</b> 1.00794 Hydrogenium Водород	ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА										<b>He</b> 4.0026 Helium Гелий	Символ элемента Относительная атомная масса Порядковый номер Название элемента	
2	2	<b>Li</b> 6.941 Lithium Литий	<b>Be</b> 9.0122 Beryllium Бериллий	<b>B</b> 10.811 Borum Бор	<b>C</b> 12.011 Carboneum Углерод	<b>N</b> 14.007 Nitrogenium Азот	<b>O</b> 15.999 Oxigenium Кислород	<b>F</b> 18.998 Fluorum Фтор	<b>Ne</b> 20.179 Neon Неон						
3	3	<b>Na</b> 22.99 Natrium Натрий	<b>Mg</b> 24.305 Magnesium Магний	<b>Al</b> 26.9815 Aluminium Алюминий	<b>Si</b> 28.086 Silicium Кремний	<b>P</b> 30.974 Phosphorus Фосфор	<b>S</b> 32.066 Sulfur Сера	<b>Cl</b> 35.453 Chlorium Хлор	<b>Ar</b> 39.948 Argon Аргон						
4	4	<b>K</b> 39.098 Kalium Калий	<b>Ca</b> 40.08 Calcium Кальций	<b>Sc</b> 44.956 Scandium Скандий	<b>Ti</b> 47.90 Titanium Титан	<b>V</b> 50.941 Vanadium Ванадий	<b>Cr</b> 51.996 Chromium Хром	<b>Mn</b> 54.938 Manganum Марганец	<b>Fe</b> 55.847 Ferrum Железо	<b>Co</b> 58.933 Cobaltum Кобальт	<b>Ni</b> 58.70 Niccolum Никель				
	5	<b>Cu</b> 63.546 Cuprum Медь	<b>Zn</b> 65.39 Zincum Цинк	<b>Ga</b> 69.72 Gallium Галлий	<b>Ge</b> 72.59 Germanium Германий	<b>As</b> 74.992 Arsenicum Мышьяк	<b>Se</b> 78.96 Selenium Селен	<b>Br</b> 79.904 Bromum Бром	<b>Kr</b> 83.80 Krypton Криптон						
5	6	<b>Rb</b> 85.468 Rubidium Рубидий	<b>Sr</b> 87.62 Strontium Стронций	<b>Y</b> 88.906 Yttrium Иттрий	<b>Zr</b> 91.22 Zirconium Цирконий	<b>Nb</b> 92.906 Niobium Ниобий	<b>Mo</b> 95.94 Molybdaenum Молибден	<b>Tc</b> 97.91 Technetium Технеций	<b>Ru</b> 101.07 Ruthenium Рутений	<b>Rh</b> 102.96 Rhodium Родий	<b>Pd</b> 106.4 Palladium Палладий				
	7	<b>Ag</b> 107.868 Argentum Серебро	<b>Cd</b> 112.41 Cadmium Кадмий	<b>In</b> 114.82 Indium Индий	<b>Sn</b> 118.71 Stannum Олово	<b>Sb</b> 121.75 Stibium Сурьма	<b>Te</b> 127.60 Tellurium Теллур	<b>I</b> 126.9045 Iodum Йод	<b>Xe</b> 131.29 Xenon Ксенон						
6	8	<b>Cs</b> 132.905 Cesium Цезий	<b>Ba</b> 137.33 Barium Барий	<b>La*</b> 138.9055 Lanthanum Лантан	<b>Hf</b> 178.49 Hafnium Гафний	<b>Ta</b> 180.9479 Tantalum Тантал	<b>W</b> 183.85 Wolframium Вольфрам	<b>Re</b> 186.207 Rhenium Рений	<b>Os</b> 190.2 Osmium Осьмий	<b>Ir</b> 192.22 Iridium Иридий	<b>Pt</b> 195.08 Platinum Платина				
	9	<b>Au</b> 196.967 Aurum Золото	<b>Hg</b> 200.59 Hydrargyrum Ртуть	<b>Tl</b> 204.38 Thallium Таллий	<b>Pb</b> 207.19 Plumbum Свинец	<b>Bi</b> 208.980 Bismuthum Висмут	<b>Po</b> 209.98 Polonium Полоний	<b>At</b> 209.99 Astatium Астат	<b>Rn</b> [222] Radon Радон						
7	10	<b>Fr</b> [223] Francium Франций	<b>Ra</b> [226] Radium Радий	<b>Ac**</b> [227] Actinium Актиний	<b>Rf</b> [261] Rutherfordium Резерфордий	<b>Db</b> [262] Dubnium Дубний	<b>Sg</b> [263] Seaborgium Сиборгий	<b>Bh</b> [265] Bohrium Борий	<b>Hs</b> [265] Hassium Хассий	<b>Mt</b> [269] Meitnerium Мейтнерий					
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R <sub>2</sub> O	RO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	RO <sub>4</sub>						
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH <sub>4</sub>	RH <sub>3</sub>	RH <sub>2</sub>	RH							
ЛАНТАНОИДЫ*		<b>Ce</b> 140.12 Cerium Церий	<b>Pr</b> 140.908 Praseodymium Празеодим	<b>Nd</b> 144.24 Neodymium Неодим	<b>Pm</b> 144.91 Promethium Прометий	<b>Sm</b> 150.36 Samarium Самарий	<b>Eu</b> 151.96 Europium Европий	<b>Gd</b> 157.25 Gadolinium Гадолиний	<b>Tb</b> 158.926 Terbium Тербий	<b>Dy</b> 162.50 Dysprosium Диспрозий	<b>Ho</b> 164.930 Holmium Гольмий	<b>Er</b> 167.26 Erbium Эрбий	<b>Tm</b> 168.934 Thulium Тулий	<b>Yb</b> 173.04 Ytterbium Иттербий	<b>Lu</b> 174.967 Lutetium Лютеций
АКТИНОИДЫ**		<b>Th</b> 232.038 Thorium Торий	<b>Pa</b> 231.04 Protactinium Протактиний	<b>U</b> 238.03 Uranium Уран	<b>Np</b> 237.05 Neptunium Нептуний	<b>Pu</b> 244.06 Plutonium Плутоний	<b>Am</b> 243.06 Americium Америций	<b>Cm</b> 247.07 Curium Кюрий	<b>Bk</b> 247.07 Berkelium Берклий	<b>Cf</b> 251.08 Californium Калифорний	<b>Es</b> 252.08 Einsteinium Эйнштейний	<b>Fm</b> 257.10 Fermium Фермий	<b>Md</b> 258.10 Mendelevium Менделевий	<b>No</b> 259.10 Nobelium Нобелий	<b>Lr</b> 260.10 Lawrencium Лоуренсий

3d

4f

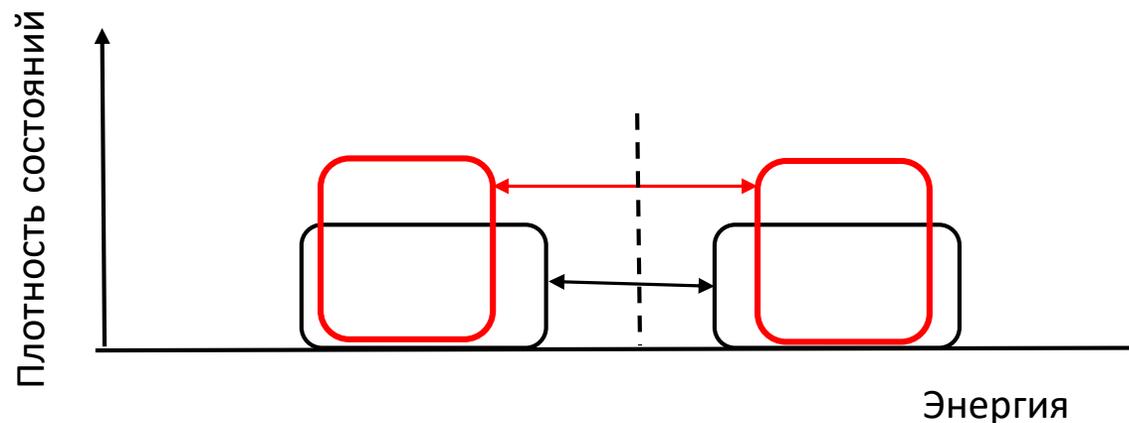
5f

# Теория функционала плотности: учёт сильных межэлектронных кулоновских корреляций



Функционал полной энергии:  $E = E^{DFT} - \frac{1}{2}UN(N - 1) + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$

Орбитальные энергии:  $\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon^{DFT} + U(\frac{1}{2} - n_i)$



# Постановка AIMD-MLIP расчетов

- *ab initio* расчеты VASP [1]:
  - Суперячейка 200-250 атомов U,
  - GGA-PBE
  - $E_{cut}^{pw} = 500$  эВ,
  - сетка 2×2×2 в обратном пространстве;
  - Статические электронные корреляции согласно методу DFT+U [2] с параметром  $U_{eff}=0.6$  эВ
  - Учет влияния конечных температур на электронную подсистему за счет возбуждения высокоэнергетичных состояний в соответствии с распределением Ферми-Дирака:

$$f_n \left( \frac{\varepsilon_n - \mu}{k_B T} \right) = \frac{1}{\exp((\varepsilon_n - \mu)/k_B T) + 1}$$



Отдельный МТР для каждой температуры!

## Литература:

[1] – Kresse G., *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54. 11169.

[2] – Dudarev S.L., *Phys. Rev. B.* 1995. Vol. 57. 1505.

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

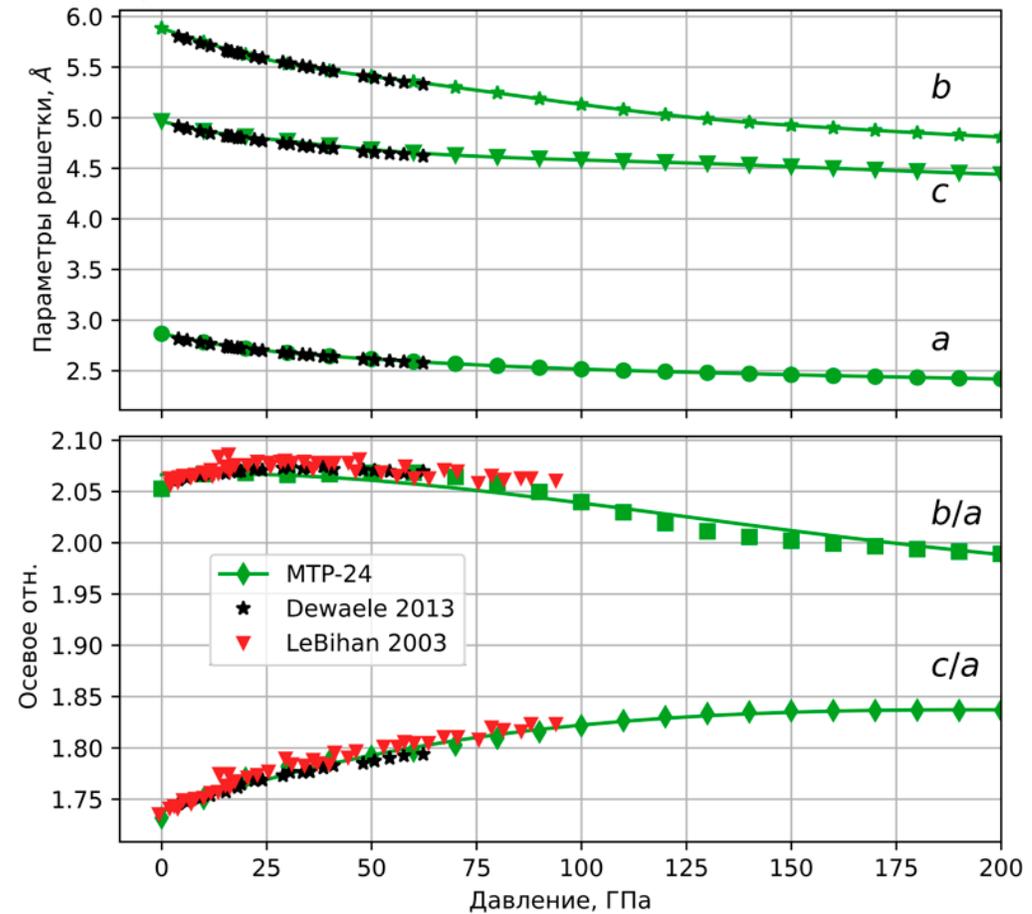
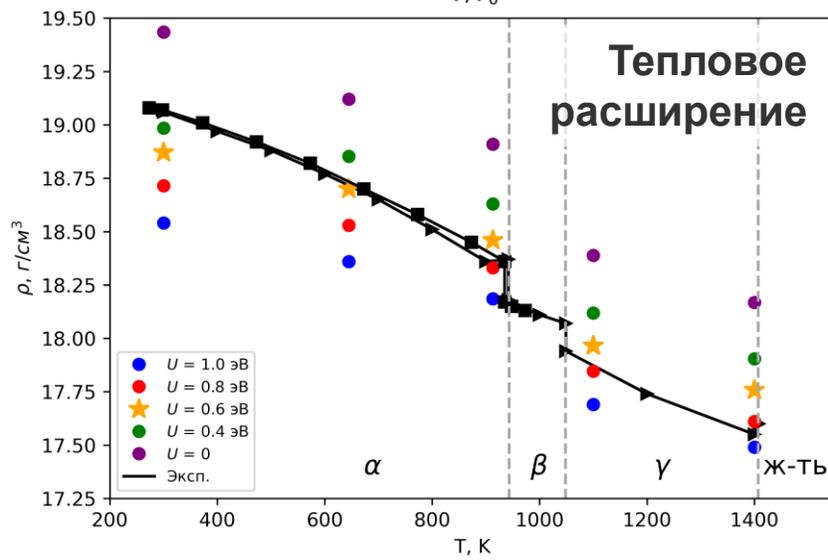
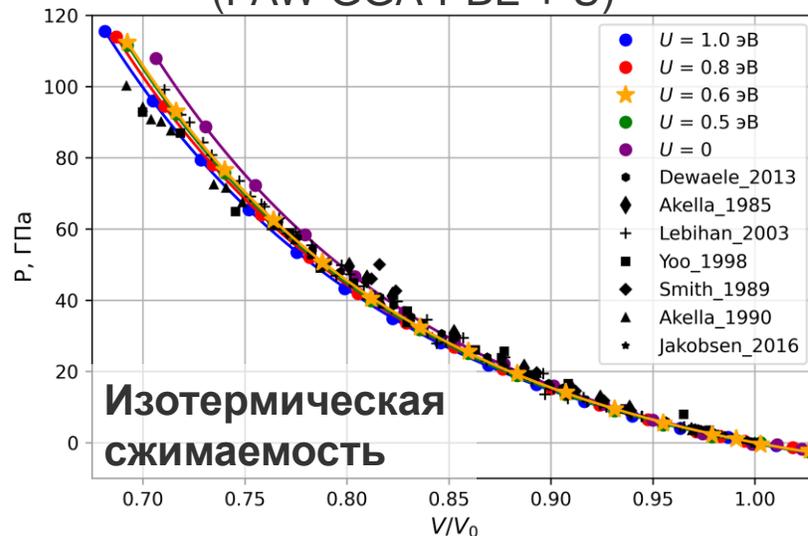


РФЯЦ-ВНИИТФ  
РОСАТОМ

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



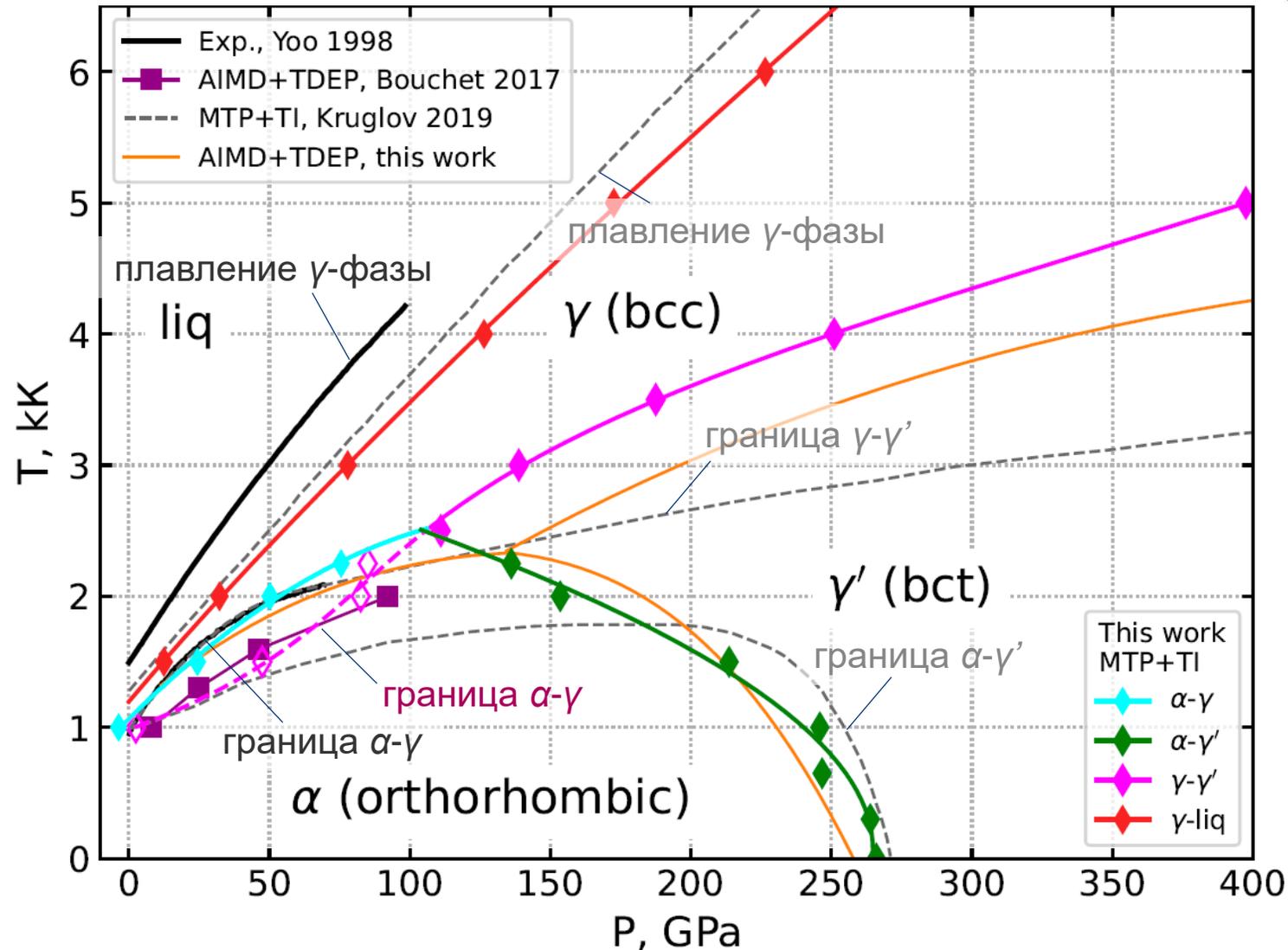
Построение машинно-обученных потенциалов на результатах AIMD расчетов и их верификация



Параметры орторомбической ячейки  $\alpha$ -фазы вдоль изотермы T  $\approx$  300 К

**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)

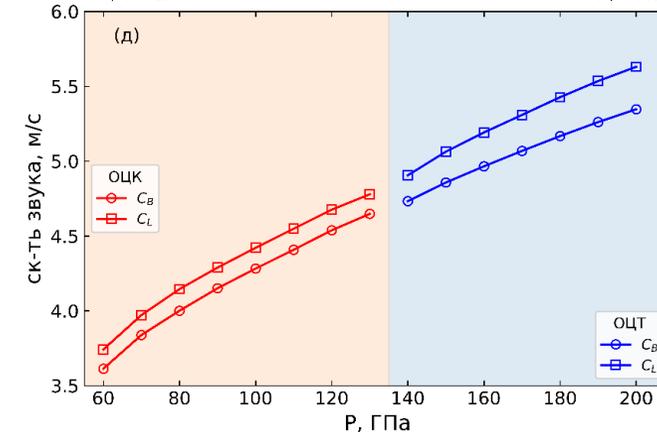
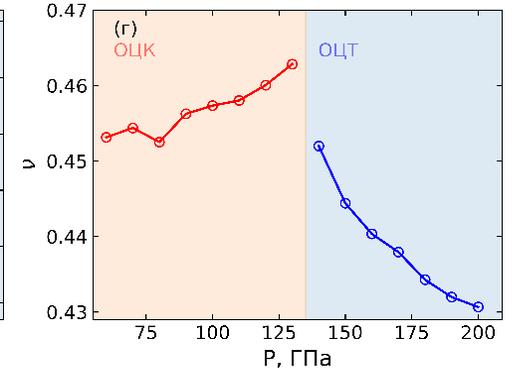
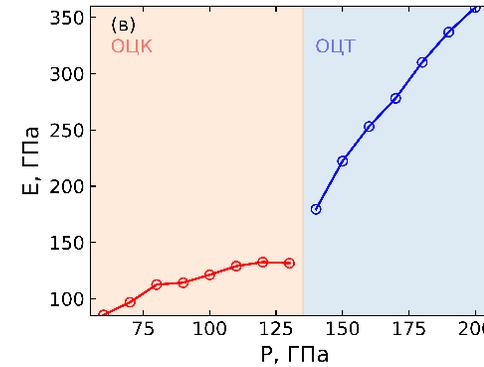
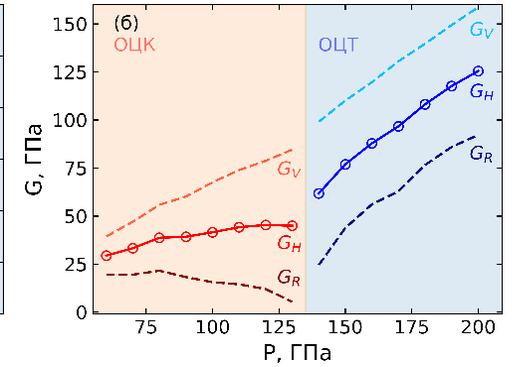
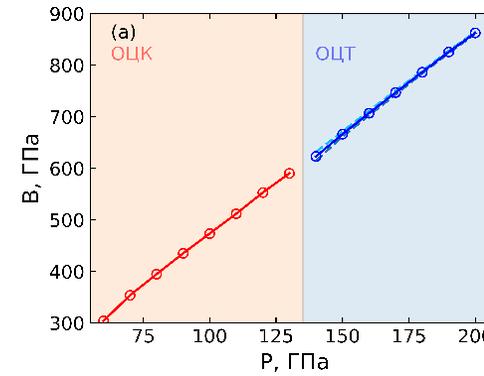
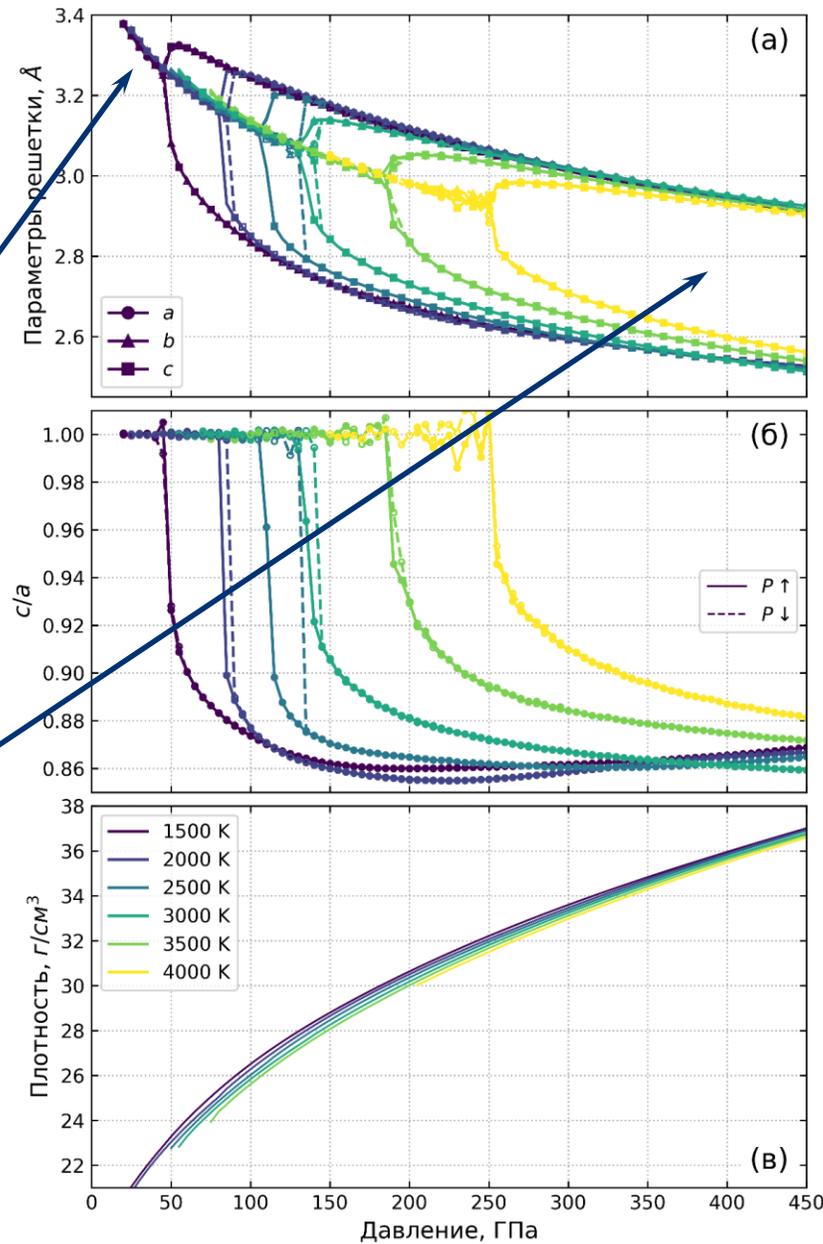
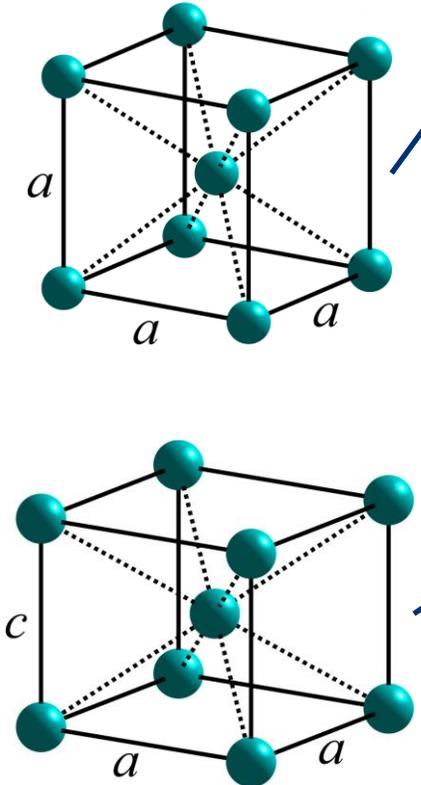
# Расчётная фазовая диаграмма урана



Yoo et al. Phys.Rev.B **57**, 10362 (1998)  
Kruglov et al. Phys.Rev.B **100**, 174104 (2019)

Bouchet et al. Phys. Rev.B **95**, 054113 (2017)  
Настоящая работа – PRB 112 (2025) 024101

# Особенности ОЦК-ОЦТ ( $\gamma$ - $\gamma'$ ) перехода



# Цепочка усложнений



## DFT

Электрон в  
среднем поле

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f(\varepsilon_i) |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$



Основное  
невозбужденное  
состояние

## DMFT

Локальное  
взаимодействие между  
электронами

Функция Грина (амплитуда вероятности  
создания электрона со спином, на узле  $i$  в  
момент времени  $t'$ ):

$$G_{i\sigma}(\tau - \tau') \equiv -\langle c_{i\sigma}(\tau) c_{i\sigma}^\dagger(\tau') \rangle$$

$$G[\Delta(\omega)] = \sum_{\mathbf{k}} \{ \omega - \Sigma[\Delta(\omega)] - t_{\mathbf{k}} \}^{-1}$$

СЭЧ (частотно зависимый потенциал):

$$\Sigma[\Delta(\omega)] \equiv \Delta(\omega) - 1/G[\Delta(\omega)] + \omega$$

Гибридизационная функция:

$$\Delta(\omega) = \sum_v \frac{|V_v|^2}{\omega - \varepsilon_v^{\text{bath}}}$$



Возбужденное  
коррелированное  
состояние

Квантовые многочастичные  
эффекты

Плавный переход металл-изолятор

Температурная магнитная  
восприимчивость

Температурные эффекты в  
электронной подсистеме

Возникновение и локализация  
магнитных моментов

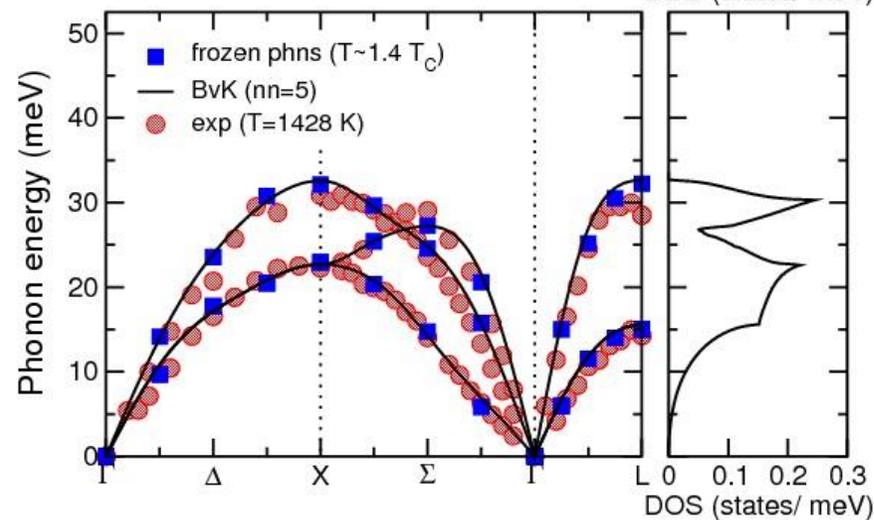
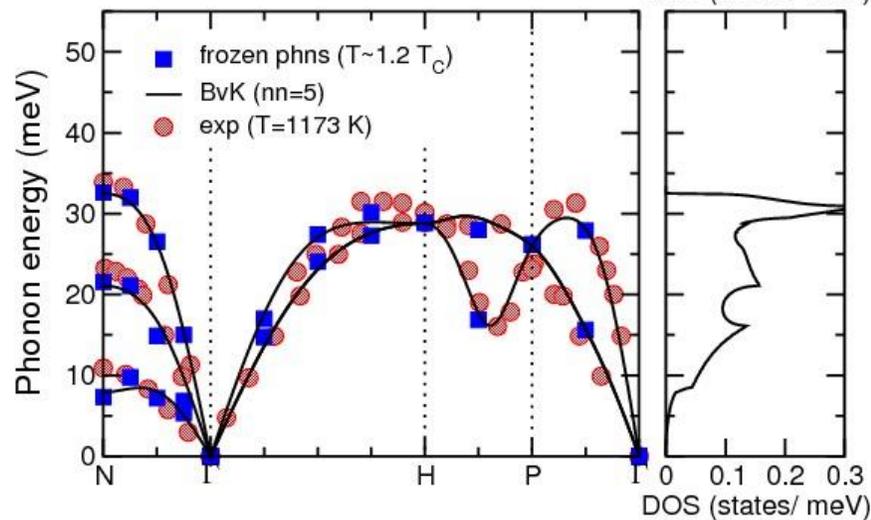
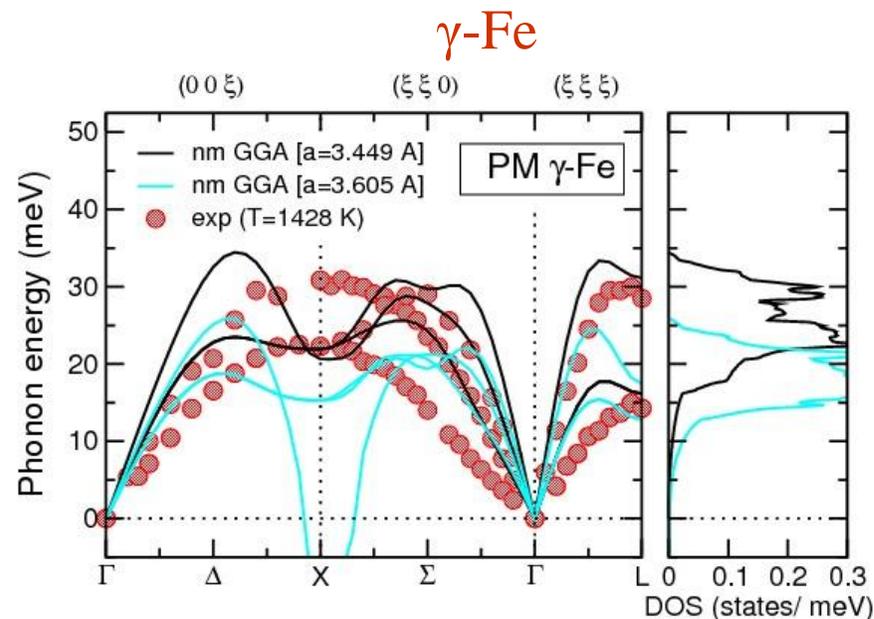
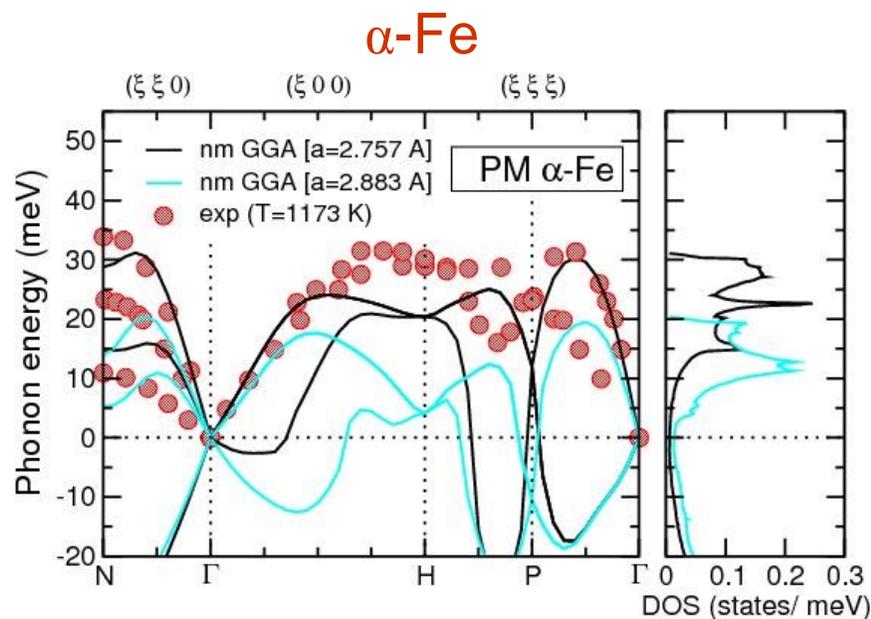
Перенормировка массы  
носителей заряда

Кондо-эффект

Парамагнитное неупорядоченное  
состояние

...

# Дисперсионные кривые фононов железа



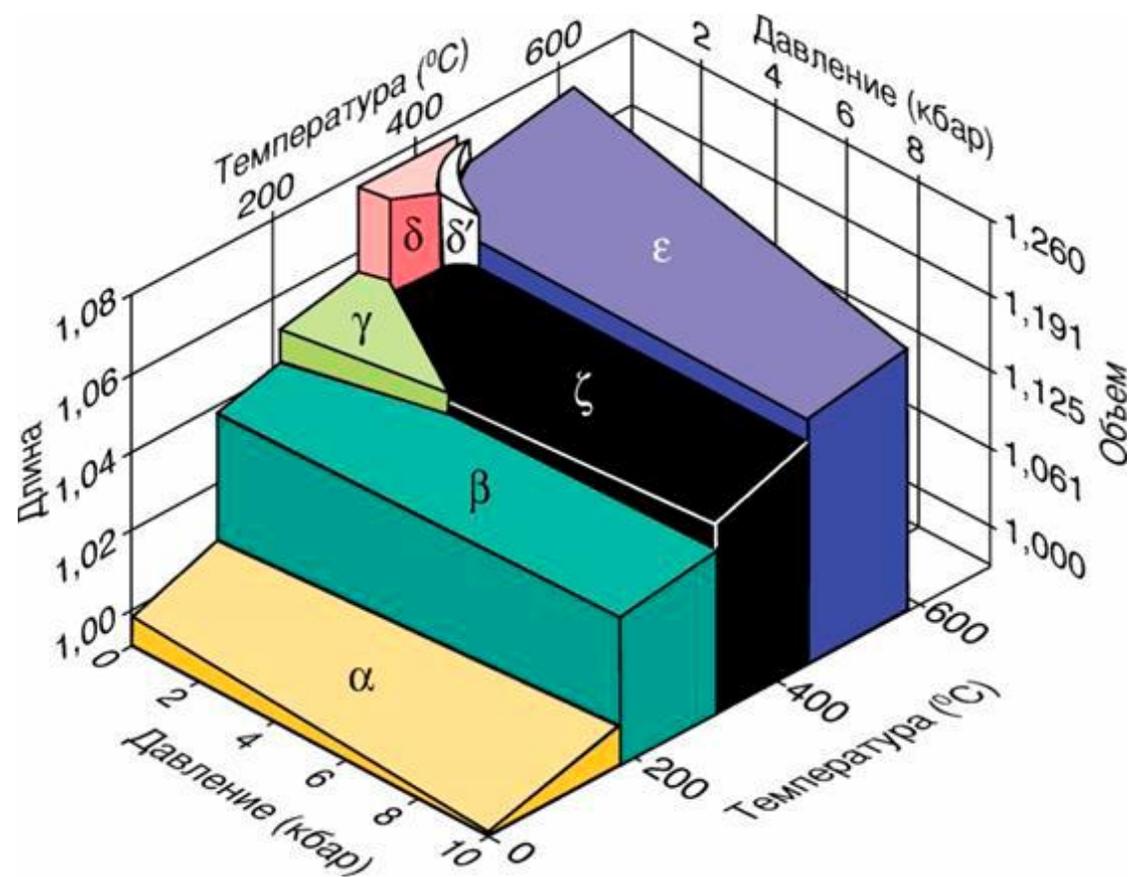
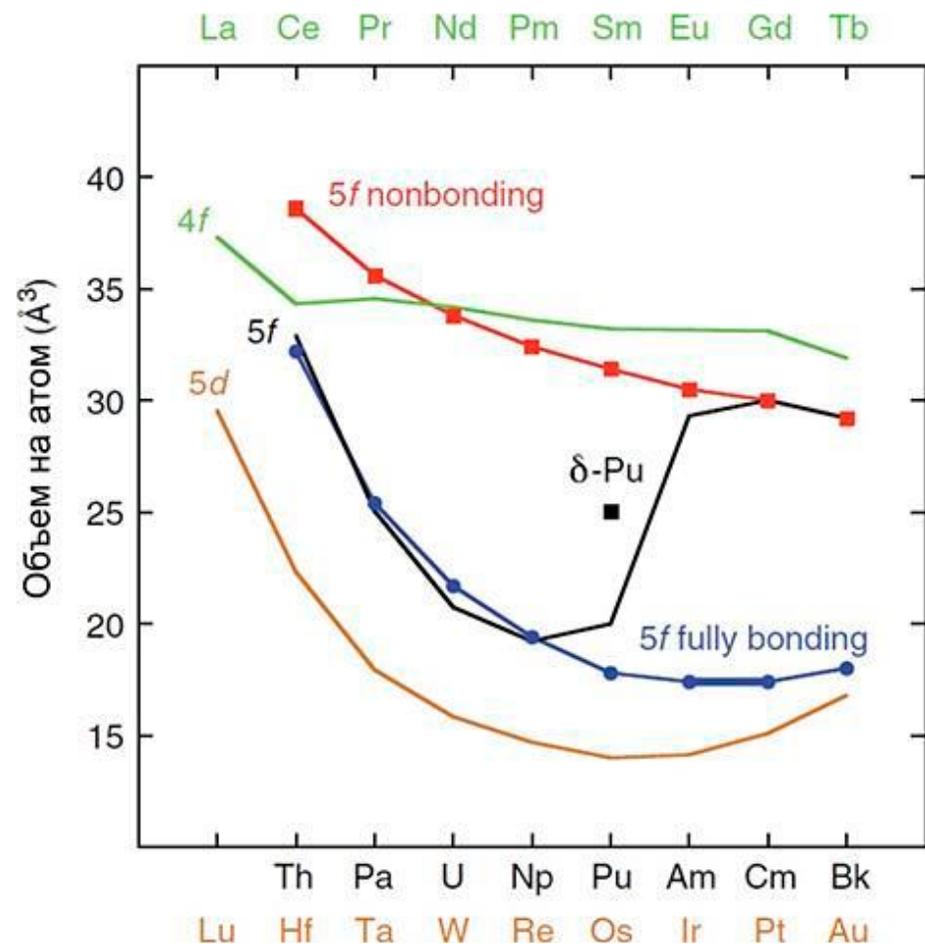
Без учета  
сильных  
корреляций

С учетом  
сильных  
корреляций

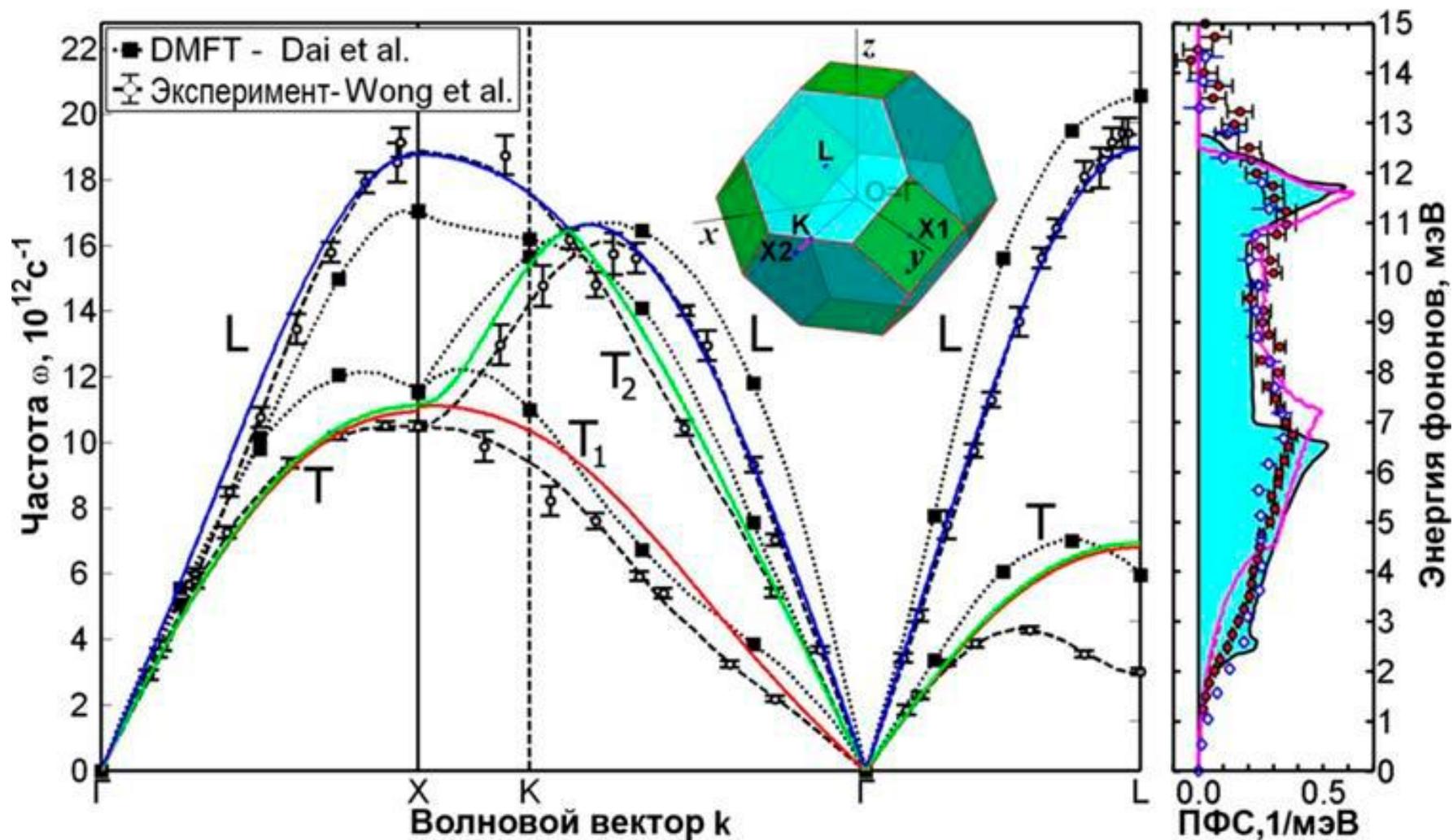
# Проявления сильных корреляций в актинидах



РФЯЦ-ВНИИТФ  
РОСАТОМ



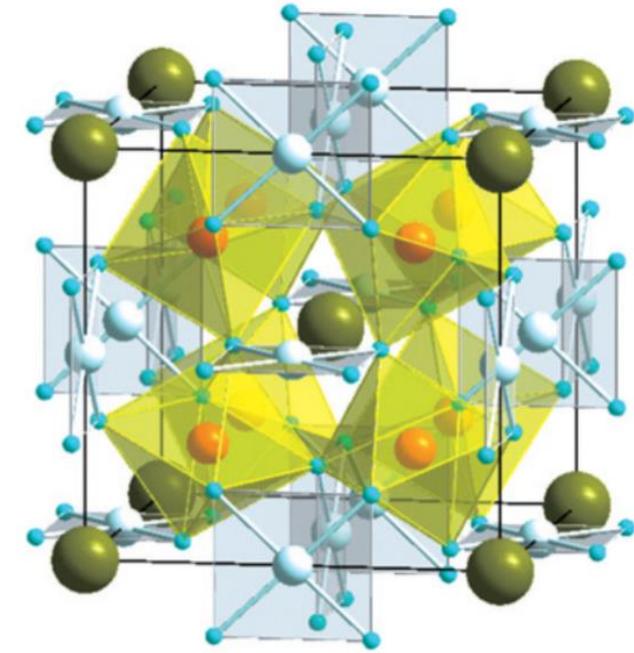
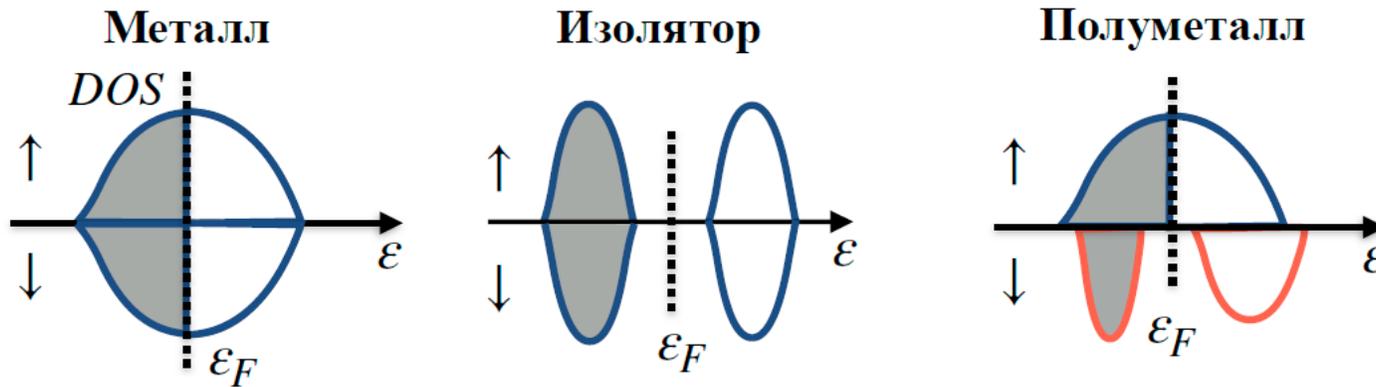
# Фононный спектр Ru



# Материалы для спинтроники: полуметаллы



РФЯЦ-ВНИИТФ  
РОСАТОМ



Поиск магнитных полуметаллов со структурой  
четверенного перовскита  $AA'_3B_2B'_2O_{12}$  с  
коэффициентом результативности  $\alpha = T_c \times E_g \times M > 1600$   
(где  $E_g$  – запрещенная щель,  $M$  – локальный магнитный  
момент,  $T_c$  – температура Кюри) для использования в  
качестве спиновых фильтров

$B/B' = 3d/4d/5d$  металл

$A = Na^+, Cu^+, Ca/Sr/Ba^{2+},$   
 $R^{3+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Mn^{2+}$  и т.д.

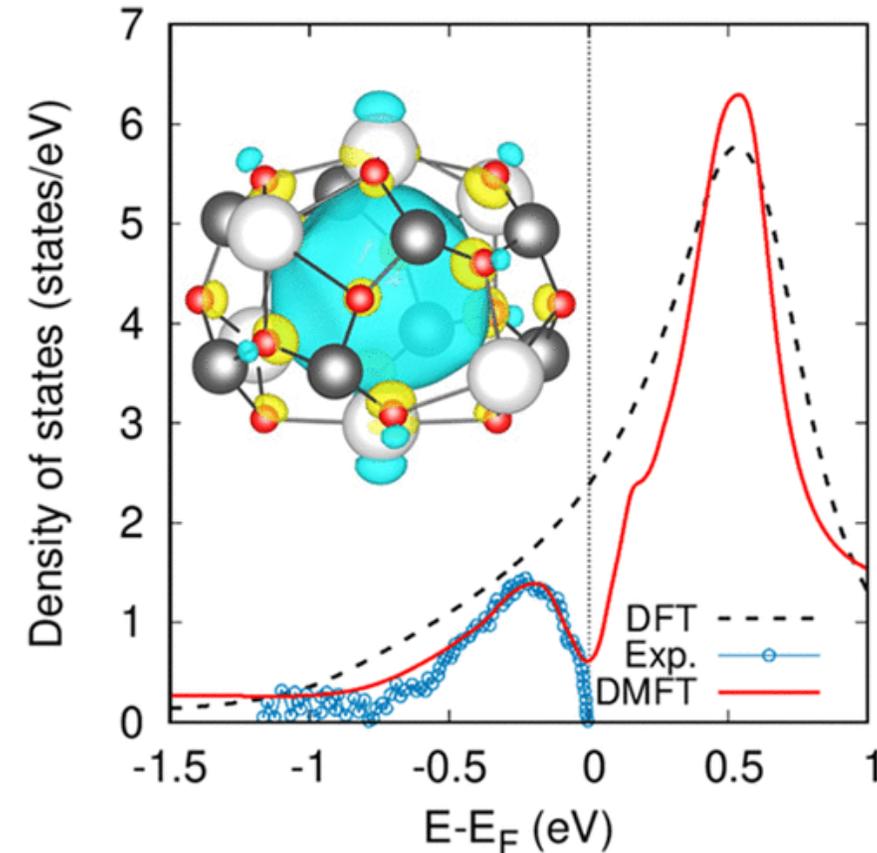
$A' = Cu^{2+/3+}, Mn^{3+},$   
 $Fe^{2+}, Co^{2+}$  и т.д.

# Материалы для новых источников питания: Электриды



РФЯЦ-ВНИИТФ  
РОСАТОМ

Исследование механизмов формирования электронных транспортных свойств на межузельных электронных состояниях в низкоразмерных слоистых электридах и поиск эффективных анодных материалов для аккумуляторов нового поколения с целевыми характеристиками: разрядная емкость  $>500$  mAh/g, энергия миграции  $\sim 0.01$  eV, холостое напряжение OCV  $< 0.2$  V

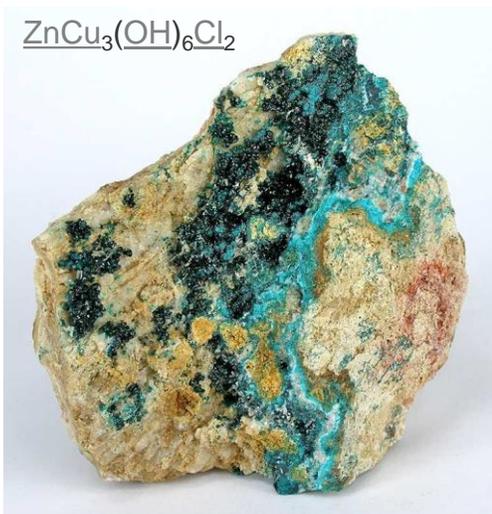


Dmitry Y. Novoselov et al.  
J. Phys. Chem. Lett. 13, 31, 7155–7160 (2022)

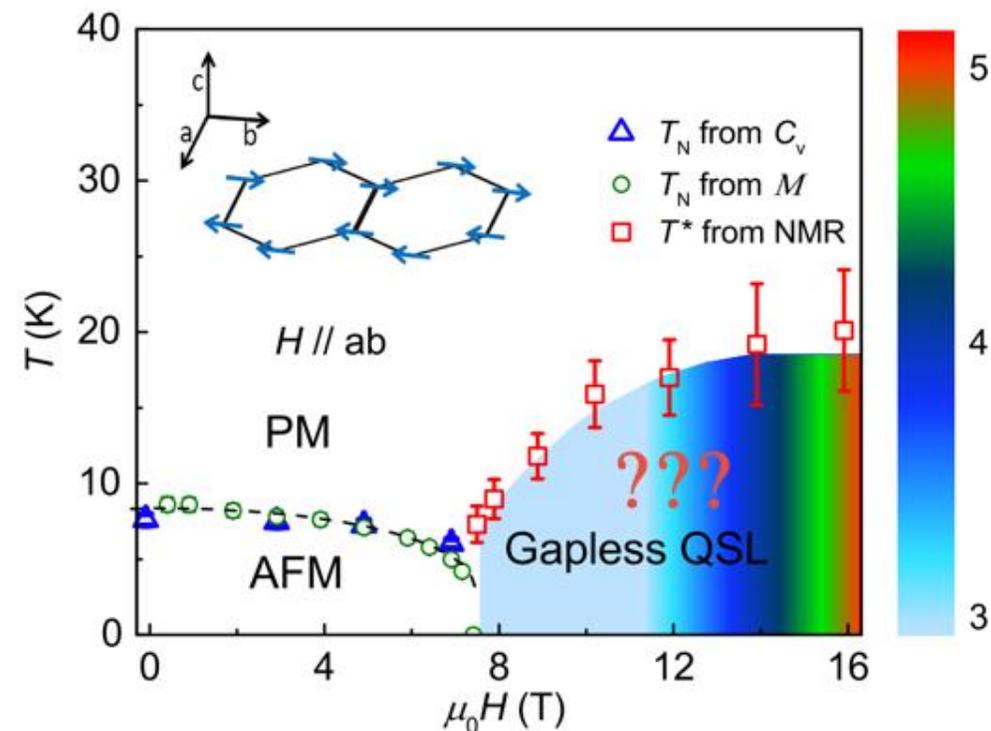
# Материалы для квантовых компьютеров: спиновые жидкости



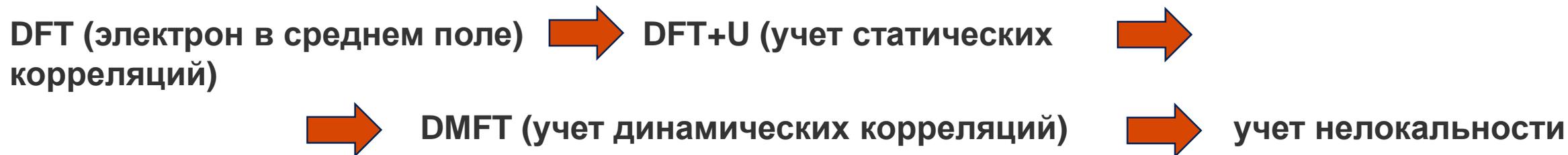
РФЯЦ-ВНИИТФ  
РОСАТОМ



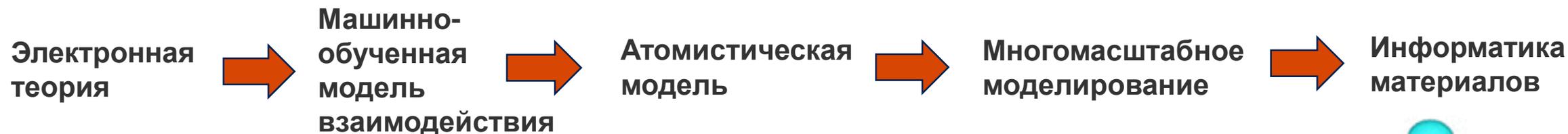
Поиск перспективных систем с реализацией спин-жидкостного основного состояния на основе китаевских магнетиков, для которых модуль отношения обменного параметра Гайзенберга к параметру Китаева ( $|J/K| < 1$ ).  
Требование для перспективных систем - спин-жидкостное основное состояние отделенное спиновой щелью.  
Подзадача: реализация одновременного полного учета сильных кулоновских корреляций и спин-орбитального взаимодействия за пределами статического среднего поля.



Khomskii, Streltsov, Chem. Rev. 121, 2992 (2021)  
Maksimov et al. PRB 106, 165131 (2022)  
Vavilova et al. PRB 107, 054411 (2023)

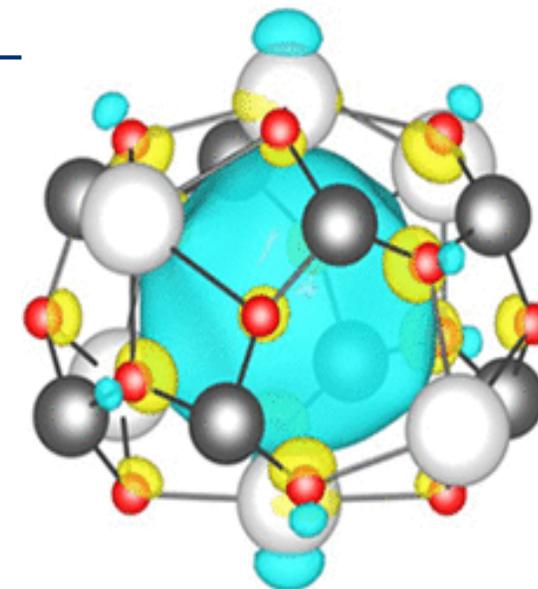


## Цепочка развития цифровых инструментов



## Новые функциональные и конструкционные материалы для:

- Аккумуляторов нового поколения => Электриды
- Спинтроники => Низкоразмерные магнетики
- Квантовых компьютеров => Материалы со спин-жидкостным состоянием
- Машиностроения => Стали (3d)
- Химической промышленности => Соединения редких земель (4f)
- Ядерной энергетики и ЯОК => Соединения актинидов (5f)



**Спасибо за  
внимание**

