

ГОУ ВПО «Московский физико-технический институт  
(государственный университет)»

Факультет молекулярной и химической физики

Кафедра физики высокотемпературных процессов, ОИВТ РАН

Диссертация допущена к защите  
зав. кафедрой

\_\_\_\_\_ Фортов В. Е.

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г.

**Выпускная квалификационная работа  
на соискание степени  
МАГИСТРА**

**Тема: Использование метода метадинамики для  
вычисления коэффициента диффузии вакансий в  
ОЦК-уране**

Направление: 03.04.01 – Прикладные математика и физика

Магистерская программа: 0109104 – Молекулярная физика

Выполнил студент гр. 041 \_\_\_\_\_ Фиданян Карен Саркисович

Научный руководитель,

д. ф.-м. н., зав. отд. в ОИВТ РАН \_\_\_\_\_ Стегайлов В. В.

Москва – 2016

# Оглавление

1.	Введение . . . . .	3
2.	Атомистическая модель . . . . .	5
2.1.	Межатомные потенциалы . . . . .	5
3.	Прямое моделирование диффузии . . . . .	7
4.	Уравнение Аррениуса и теория Вайнъярда . . . . .	8
5.	Вычисление предэкспоненциального множителя . . . . .	10
6.	Энергетический барьер диффузии . . . . .	12
6.1.	Метод “Nudged Elastic Band” . . . . .	13
6.2.	Метадинамика . . . . .	15
7.	Выводы . . . . .	18
	<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>27</b>

## 1. Введение

Диффузия точечных дефектов определяет скорость самодиффузии, диффузии продуктов деления и прочих включений в ядерном топливе. Она также играет определяющую роль в подвижности дислокаций в кристалле [1]. Понимание кинетики диффузии важно для предсказания эволюции механических и переносных свойств материала.

К сожалению, существует не так много методов для экспериментального изучения диффузии дефектов. Основные причины этого в слабой технике наблюдения на атомных масштабах и большое количество одновременно протекающих процессов, которые трудно различать. Эксперименты проводятся с помощью позитронно-аннигиляционной спектроскопии [2–5] при низких температурах и дифференциальной дилатометрии [2] при высоких. Но эти методы определяют только концентрацию и имеют низкое пространственное разрешение. И хотя эти методы дают полезную информацию об энергии образования дефектов, они не позволяют определить энергию миграции.

Атомистическое моделирование – распространенный метод изучения микроскопических свойств твердых тел. Но диффузия дефектов относительно медленный процесс, особенно для квантовых расчетов. Есть успешные попытки моделировать диффузию явно при очень высоких температурах [6], но прямое квантовое моделирование слишком вычислительно затратно для ежедневного применения. В последние годы прогресс в квантовых вычислениях привел к созданию точных межатомных потенциалов для урана [7–10], на котором мы сосредоточили наши исследования. Эти модели открыли путь для моделирования объемно-центрированного кубического  $\gamma$ -урана и дефектов решетки с помощью классической молекулярной динамики. Эти свойства, в свою очередь, могут

быть положены в основу метода кинетического Монте-Карло, позволяющего проводить моделирование на временах вплоть до секунд и выше [11]. На протяжении 20-го века была разработана теория переходного состояния (ТПС) для расчета энергии активации и эффективных частот для активационных процессов в газах и жидкостях [12], и позднее для твердых тел, в предположении гармоничности межатомных взаимодействий [13–15]. Эта теория успешно применяется для легких элементов, таких как алюминий, медь и тд. Однако тяжелые элементы, такие как уран, молибден и им подобные, имеют сложную электронную структуру и фазовую диаграмму. На высоких температурах уран представлен ОЦК-фазой, но при низких температурах и нормальном давлении ОЦК-фаза нестабильна. Это делает применение статических методов предсказания затруднительным. Вдобавок, ангармоничность в ОЦК-металлах становится существенной при относительно низких температурах [16, 17], и гармоническая модель не может описать термодинамику, концентрацию и подвижность дефектов.

В последние годы исследователи активно ищут пути изучения ангармонических свойств кристаллов. Есть очень многообещающие работы по созданию температурно-зависимых эффективных потенциалов [18] и методов восстановления ангармонического вклада в энергию из DFT-расчетов при нулевой температуре [19, 20], однако на сегодняшний день нет общепринятой точки зрения по этому вопросу. В то время как авторы предлагают новые методы определения межатомных потенциалов, мы пытаемся решить проблему ангармоничности, пользуясь универсальными ЕАМ потенциалами, которые показали себя достаточно точными.

В предыдущем десятилетии был предложен и разработан метод метадинамики - новый способ изучения поверхности свободной энергии [21–23]. Он позволяет выйти за рамки гармонического приближения и рас-

считать температурную зависимость свободной энергии.

В последние годы ученые успешно применяют метадинамику для изучения диффузионных свойств твердых тел [24–27].

В разделе 3 описано прямое МД-моделирование диффузии, которое мы провели, затем в разделе 4 мы даем краткий обзор наиболее часто применяемой кинетической модели для твердых тел – теории Вайнъярда. В разделе 5 обсуждены специфические трудности, возникающие при моделировании  $\gamma$ -U при низких и нулевых температурах, и после этого в разделе 6 мы предлагаем путь, как получить параметры для уравнения Аррениуса из NEB- и метадинамических расчетов.

## 2. Атомистическая модель

### 2.1. Межатомные потенциалы

Модель межатомного взаимодействия - один из ключевых элементов в классическом МД-моделировании. Наиболее часто используемая модель для симуляции металлов это полу-эмпирическая Модель погруженного атома (EAM [28]). В этом приближении потенциальная энергия атома представляется в виде суммы парного взаимодействия и так называемой "энергии погружения":

$$U_i = U_i^{pair} + U_i(\rho). \quad (1)$$

Энергия погружения есть функция электронной плотности в точке, где находится данный атом:

$$U_i(\rho) = F_i(\rho_{h,i}), \quad (2)$$

где электронная плотность вычисляется как сумма плотностей, наведенных всеми окружающими атомами:

$$\rho_{h,i} = \sum_{j(\neq i)} \rho_j(R_{ij}). \quad (3)$$

Функции  $\rho(R_{ij})$ ,  $F(\rho)$  и  $U^{pair}(R_{ij})$  могут быть получены из экспериментально измеренных свойств материала (этот метод описан в оригинальной статье Доу и Баскеса [28]), или могут быть построены таким образом, чтобы правильно описывать значения сил, получаемые в квантовых расчетах [29]. Эта модель достаточно универсальна и подходит для описания чистых металлов и сплавов. Хотя есть свидетельства, что электронная структура актинидов имеет существенную зависимость от температуры [30], эффективный ЕАМ-потенциал, полученный из репрезентативного набора конфигураций, обчисленных с помощью теории функционала плотности (DFT), дает удовлетворительное описание различных фаз и фазовых переходов при соответствующих температурах [7]. Рост вычислительной мощности сделал возможным построение ЕАМ потенциалов для множества различных и сложных материалов. Так, в последние несколько лет были созданы модели для урана и его сплавов [7–10, 31, 32], но не все они способны описывать и орторомбическую, и ОЦК фазу правильно. Также между ними есть небольшие отличия в равновесной плотности и других свойствах, для более детального рассмотрения рекомендуем указанные выше статьи.

В данной работе мы использовали ЕАМ потенциалы для урана и молибдена, созданные в 2012-13 годах [7, 8]. Мы не обсуждаем свойства молибдена в данной статье, но даем наглядное сравнение свойств колебательных спектров стабильного ОЦК-Мо и нестабильного ОЦК-U в сопутствующих материалах.

### 3. Прямое моделирование диффузии

Поскольку нет экспериментальных данных по диффузии вакансий в гамма-уране, возможный путь изучения микроскопических свойств диффузии – прямое МД-моделирование с классическими межатомными потенциалами. При температурах больше 700K диффузия идёт достаточно быстро для прямого наблюдения за разумное вычислительное время. Системы из  $5^3$ ,  $7^3$  и  $15^3$  элементарных ОЦК-ячеек были смоделированы чтобы убедиться, что размерные эффекты не меняют результат существенно. Чтобы ликвидировать граничные эффекты, были использованы периодические граничные условия. Всё моделирование было проведено с помощью пакета LAMMPS [33]. Всё моделирование проводилось при одном и том же объеме ( $a = 3.493\text{\AA}$  [7]), чтобы избежать изменения колебательного спектра и потенциального ландшафта. Определение положения вакансий производилось через каждые 10 фс для уверенности в том, что все отдельные прыжки различимы. Была проанализирована встречаемость разных типов скачков и подтверждено доминирование прыжков по направлению  $\langle 111 \rangle$  (более 95%, детальные данные даны в сопутствующих материалах). Пуассоновское распределение времен ожидания скачков было подтверждено. Типичные траектории вакансии при разных температурах показаны на рисунке 1. Был проанализирован набор траекторий и построено среднеквадратичное отклонение (СКО) по всем траекториям. Коэффициент диффузии получен через уравнение Эйнштейна-Смолуховского. Его зависимость от температуры обсуждается в разделе 6.2. При низких температурах зависимость имеет аррениусовский вид, но начиная с 1100 кельвин подвижность ниже, чем предсказывает уравнение Аррениуса.

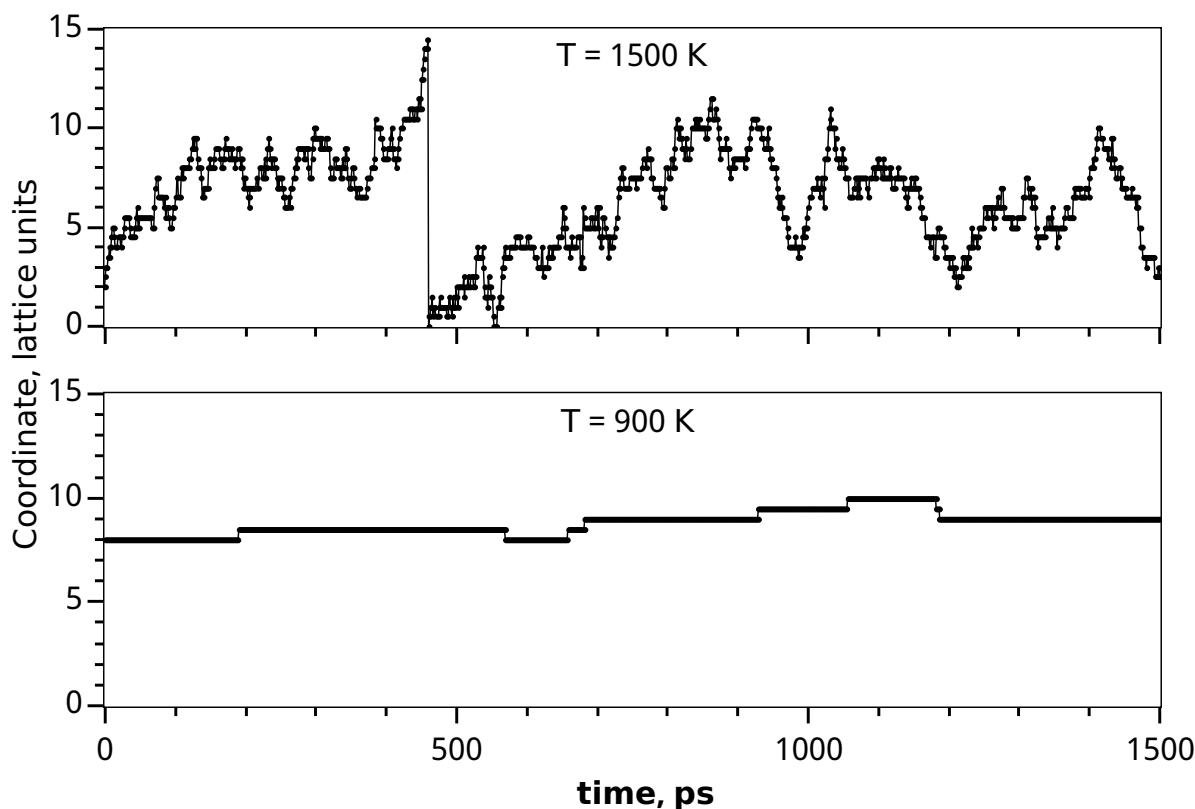


Рис. 1. Типичные траектории вакансии при 1500K (верхний рисунок) и 900K (нижний), спроектированные на ось  $x$ . На верхней траектории показан прыжок через периодическую границу.

#### 4. Уравнение Аррениуса и теория Вайнъярда

Поскольку необходимо рассчитывать эволюцию дефектов на временах, сопоставимых со сроком эксплуатации реакторных материалов, нативный подход с использованием прямой МД слишком затратен. Если мы хотим сохранить детальное рассмотрение атомных процессов, разумным компромиссом между детализацией и вычислительной эффективностью является кинетический подход. Наша цель – построить кинетическую модель, которая бы воспроизводила свойства прямого МД моделирования с использованием значительно меньшего количества вычислений. Модель должна быть применима как с классическими ЕАМ потенциалами так и с DFT расчетами, это значит, что расчета длинных



траекторий лучше избегать. В данной статье мы обсуждаем только вакансии, имея в виду, что все те же подходы могут быть применены и к изучению межузельных атомов.

Диффузия вакансий может быть описана через теорию переходного состояния (ТПС) [34]. Для редких событий предполагается, что система большую часть времени пребывает в термодинамическом равновесии. Тогда вероятность события может быть разделена на два независимых сомножителя: вероятность того, что частица достигнет "переходного состояния т.е. седловой точки на поверхности потенциальной энергии, и вероятность того, что частица пересечет "водораздел". В предположении, что потенциальный барьер и колебательный спектр не зависят от температуры, частота скачков вакансии  $\Gamma$  должна удовлетворять уравнению Аррениуса:

$$\Gamma = \nu \exp \left[ \frac{-E_a}{k_B T} \right], \quad (4)$$

где  $E_a$  есть энергия активации скачка из одного узла решетки в другой, а  $\nu$  - эффективная частота попыток перескока.

Существует несколько способов оценки предэкспоненциального множителя для твердотельных процессов, наиболее общий из них – теория Вайнъярда[13]. Она рассматривает систему из  $N$  частиц как  $3N$ -мерную поверхность потенциальной энергии, показанную схематично на рисунке 3а. Есть два минимума потенциальной энергии,  $A$  и  $B$ , и  $(3N - 1)$ -мерная плоскость водораздела  $S$  между ними. В предположении, что потенциал гармонический вблизи минимумов и почти гармонический вблизи седлоой точки  $P$  (т.е. гармоничен во всем подпространстве  $x_2 \dots x_{3N}$ , которое ортогонально направлению реакции). Вайнъярд показал, что ча-

стота скачков может быть записана как

$$\Gamma = \left( \frac{\prod_{j=1}^{3N} \tilde{\nu}_j}{\prod_{j=2}^{3N} \tilde{\nu}'_j} \right) \exp \left( -\frac{U(P) - U(A)}{k_B T} \right), \quad (5)$$

где  $U$  это полная потенциальная энергия,

$\tilde{\nu}_j$  – все  $3N$  нормальные частоты кристалла в положении минимума,

$\tilde{\nu}'_j$  –  $(3N - 1)$  частоты в точке  $P$  при условии, что система может двигаться только вдоль гиперплоскости  $S$ .

Хотя теория Вайнъярда достаточно проста математически, её реализация на практике связана с трудностями как при определении барьера реакции, так и при вычислении  $\tilde{\nu}_j$  и  $\tilde{\nu}'_j$ . В разделе 5 мы рассмотрим теорию Вайнъярда для миграции дефектов и затем обсудим ее применимость к ОЦК-решетке урана. Мы обсудим проблемы, возникающие из-за неустойчивости объемно-центрированной кубической  $\gamma$ -фазы урана при низкой температуре.

## 5. Вычисление предэкспоненциального множителя

Как уже упоминалось выше, для построения модели Вайнъярда необходимо рассчитать нормальный колебательный спектр  $\{\nu_j\}$  кристалла в положении равновесия и спектр  $\{\nu'_j\}$  в седловой точке. Естественный способ получения спектра – динамика решетки (Lattice Dynamics или LD). Идея заключается в получении матрицы вторых производных потенциальной энергии по всевозможным смещениям атомов системы. Эта

матрица также известна как матрица Гесса [35]:

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_{3N}} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial x_{3N} \partial x_1} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{3N}^2} \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Добавив в модель массы атомов, получаем динамическую матрицу:

$$M = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_1} \frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} & \cdots & \frac{1}{\sqrt{m_1} \sqrt{m_{3N}}} \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_{3N}} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{1}{\sqrt{m_{3N}} \sqrt{m_1}} \frac{\partial^2 U}{\partial x_{3N} \partial x_1} & \cdots & \frac{1}{m_{3N}} \frac{\partial^2 U}{\partial x_{3N}^2} \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Решив задачу на собственные значения

$$M \tilde{\mathbf{x}} = 4\pi^2 \tilde{\nu}^2 \tilde{\mathbf{x}}, \quad (8)$$

мы получаем нормальные частоты матрицы  $M$ . Собственные векторы  $\tilde{\mathbf{x}}$  показывают, какое смещение атомов соответствует каждой частоте. Если мы рассчитаем нормальные моды для достаточно большой системы, скажем, для нескольких тысяч атомов, мы получим почти непрерывную плотность колебательных состояний.

Нормальный спектр для урана показан на рисунке 4. ОЦК-U с ЕАМ потенциалом механически неустойчив при  $T = 0$ , поэтому на спектре появляются мнимые моды. Но для фазового перехода первого рода необходим зародыш новой фазы. В силу ограниченных размеров моделируемой области и периодических граничных условий зародыш не может появиться. Поэтому можно провести минимизацию потенциальной энергии и найти близкое к ОЦК, но механически устойчивое состояние. Прделав это, мы получаем другой спектр с заметно меньшей мнимой частью. Поскольку выражение Вайнъярда требует, чтобы все частоты были действительными, этот спектр также не может быть использован для расчета предэкспоненциального члена, но он дает достоверную информацию о колебательных свойствах реальной решетки.

Для сравнения читатель может посмотреть на нормальный спектр молибдена, представленный в сопроводительных данных. Видна существенная разница между ураном и молибденом. ОЦК-фаза молибдена устойчива при нулевой температуре, поэтому его спектр полностью действителен. Это также означает, что никакой дополнительной оптимизации структуры не требуется, поскольку узлы ОЦК-решетки являются абсолютными минимумами потенциальной энергии.

Есть способ проверить колебательные спектры, полученные из статических расчетов (LD). Поскольку в периодических граничных условиях ОЦК-решетка с небольшими искажениями сохраняется, можно изучать её свойства с помощью динамических методов. Если мы запустим расчет траектории системы при конечной температуре и рассчитаем автокорреляционную функцию скорости атомов (АКФС)

$$g(\tau) = \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(\tau) \rangle$$

( $\tau$  – время,  $\mathbf{v}$  – скорость)

для достаточно длинного временного интервала, преобразование Фурье от АКФС

$$F[g](\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (9)$$

даст нам плотность колебательных состояний для изучаемой системы [36]. Ее можно сравнить с LD спектром при нулевой температуре. Это сравнение показано на рисунке 4.

## 6. Энергетический барьер диффузии

Второй параметр для уравнения Аррениуса – энергия активации скачка вакансии. Есть разные формы записи уравнения Аррениуса. В

наиболее общем виде энергия активации есть энергия Гиббса, но в нашем случае она может быть упрощена до свободной энергии Гельмгольца, поскольку прыжки считаются быстрыми [37], и изменение объема и давления в системе являются локальными и не могут рассматриваться как термодинамические величины. Наконец, в классических работах Вайнъярда, Мэнли и Глайда энтропийный член переносится в предэкспоненциальный фактор, так что под экспонентой остается только потенциальная энергия [13–15].

### 6.1. Метод “Nudged Elastic Band”

Для поиска путей наименьшей энергии (Minimal Energy Path или MEP) между двумя состояниями-минимумами существует хорошо известный статический метод. Это так называемый “метод упругой ленты” (“Nudged Elastic Band” или NEB). Основная идея метода NEB заключается в параллельном моделировании нескольких копий одной и той же изучаемой системы, в которых добавлены искусственные “силы”, связывающие эти копии между собой. Эти силы заставляют копии системы выстраиваться вдоль пути наименьшей энергии между двумя наперед заданными состояниями. Когда эта цепочка располагается вдоль MEP, начинается вторая фаза для уточнения высоты барьера. Для копии с наибольшей потенциальной энергией компоненты сил вдоль MEP инвертируются, и система “вскарабкивается” на седловую точку реакции. Для более детального описания см. статьи Г. Хенкельмана, Г. Миллса и Х. Йонссона [38–40]. Однако, применение этого метода для  $\gamma$ -U наталкивается на проблему. Проблема в неустойчивости решетки гамма-урана при нулевой температуре. Попытки задать полностью минимизированное начальное и конечное состояния приводят к случайным смещениям ато-

мов, искусственной асимметрии барьера и нефизичному вкладу в величину барьера от окружающих вакансию атомов. Чтобы преодолеть эти проблемы, мы запускали расчеты NEB между двумя квази-устойчивыми идеальными решетками с различным положением вакансии. Мы считаем, что такой подход оправдан, поскольку интересующий нас процесс происходит при высоких температурах, на которых ЕАМ потенциал дает устойчивую ОЦК-фазу.

В случае одиночного скачка атома предэкспоненциальный член в выражении Аррениуса также может быть оценен в контексте NEB. Если рассчитать кривизну потенциала вдоль МЕР вблизи точки минимума, эта величина даст эффективную частоту  $\nu^{\text{NEB}}$  вдоль направления скачка. Физический смысл этой частоты объяснен в работе Вайнъярда[13]. Предэкспоненциальный член может быть разделен на две части:

$$\left( \frac{\prod_{j=1}^{3N} \tilde{\nu}_j}{\prod_{j=2}^{3N} \tilde{\nu}'_j} \right) = \left( \frac{\prod_{j=2}^{3N} \tilde{\nu}_j}{\prod_{j=2}^{3N} \tilde{\nu}'_j} \right) \cdot \tilde{\nu}_1^{\text{A}} = \exp \left( \frac{\Delta S}{k_B} \right) \cdot \tilde{\nu}_1^{\text{A}}, \quad (10)$$

где  $\tilde{\nu}_1^{\text{A}}$  в точности равна  $\nu^{\text{NEB}}$ .

Полученная нами частота для скачка в направлении  $\langle 111 \rangle$  равна  $4.28 \cdot 10^{11}$  Гц. Это меньше большинства частот в кристалле, и есть экспериментальная работа, в которой показано, что подобное смягчение характерно для многих ОЦК-металлов и коррелирует с высоким коэффициентом диффузии [41].

Результаты NEB для различных направлений скачка вакансии в ОЦК-U показаны на рисунке 5. Поскольку барьер вдоль  $\langle 111 \rangle$  ниже, чем остальные, мы сконцентрировались на этом механизме в наших последующих исследованиях. Прямое МД-моделирование также показывает, что скачки по остальным направлениям вносят пренебрежимо малый вклад

по сравнению с  $\langle 111 \rangle$ .

Однако высота барьера и эффективная частота, полученные методом NEB, не могут описать результаты прямого МД-моделирования, которое мы провели ранее. NEB не может описать отклонение от закона Аррениуса при высоких температурах (см. рисунок 8). В литературе встречаются попытки измерить температурную зависимость энергии активации. Так, авторы получили эту зависимость для различных потенциалов Леннарда-Джонса [42, 43]. Но на сегодняшний день нет общепринятого подхода к этой проблеме. Мы сделали оценки энергии активации для конечных температур с помощью метода метадинамики, описанного в разделе 6.2.

## 6.2. Метадинамика

Метадинамика представляет собой относительно новый метод ускоренного исследования конфигурационного пространства [21–23]. Он восстанавливает поверхность свободной энергии (ПСЭ) исследуемой системы путем задания некоторого набора обобщенных переменных и запуска в них динамики с потенциалом, зависящим от предыстории:

$$V_G(S(x), t) = w \sum_{\substack{t'=\tau_G, 2\tau_G, \dots, \\ t' < t}} \exp \left( -\frac{(S(x) - s(t'))^2}{2\delta s^2} \right), \quad (11)$$

где  $s(t) = S(x(t))$  – значение обобщенной переменной в момент времени  $t$ .

Для задания потенциала  $V_G$  необходимы три параметра:

- (i) высота гауссианы  $w$
- (ii) ширина гауссианы  $\delta s$
- (iii) частота  $\tau_G$ , с которой гауссианы добавляются к потенциалу.

Через некоторое время дополнительный потенциал “наполняет” по-

тенциальную яму, и система начинает исследовать новые участки конфигурационного пространства. В отличие от NEB и других статических методов, метадинамика не ограничена гармоническим приближением и может в явном виде давать информацию о динамике системы при высоких температурах.

Метадинамическое моделирование проводилось с помощью LAMMPS-совместимого пакета COLVARS [44]. Для описания процесса в качестве обобщенной координаты было выбрано расстояние между двумя противостоящими соседями вакансии. На рисунке 3 это расстояние между атомами A и C. Поскольку вакансия в ОЦК-решетке имеет 4 пары  $\langle 111 \rangle$ -соседей, мы могли бы взять 4 обобщенных координаты, но их перекрестное взаимодействие приводило бы к нефизичному смягчению общего потенциала для каждой из них, что сделало бы барьер диффузии ниже. Поэтому мы задали лишь одну из них в качестве метадинамической координаты, но вели наблюдение за всеми, чтобы исключить спонтанные переходы по остальным направлениям.

Исследования точности метода дали интересные результаты (рисунок 6). Наблюдаемый барьер сильно зависит от частоты  $\tau_G$ , с которой обновляется метадинамический потенциал. Выбор корректного значения  $\tau_G$  — дискуссионный вопрос. На рисунке 6 есть два предельных случая: правый край соответствует практически не измененной динамике, когда переходы происходят спонтанно и метадинамический потенциал в момент перехода еще практически нулевой; левый край соответствует очень быстрому изменению потенциала, которое дает минимальную оценку на член  $TS$ , или максимальную оценку свободной энергии  $\Delta F$ . При низких температурах  $TS \rightarrow 0$ , и мы видим хорошее согласие со статическими вычислениями методом NEB. Основываясь на этом, мы использовали в дальнейшей работе “быстрый” предел.



У. Ашауэр с соавторами в работе [24] отмечают, что температурная зависимость барьеров диффузии в некоторых случаях нелинейная. В наших измерениях для  $\gamma$ -U эта нелинейность носит ярко выраженный характер, и мы считаем, что это объясняет отклонение скорости диффузии вакансий от закона Аррениуса которое хорошо видно на рисунке 8а.

Поверхности свободной энергии, усредненные по нескольким независимым расчетам, показаны на рисунке 7, а температурная зависимость  $\Delta F$  дана на графике 8b.

Для сопоставления данных прямого МД-моделирования и метадинамики первые интерполировались аррениусовской кривой с энергией активации, зависящей от температуры:

$$D = a/2 \cdot \nu^{\text{NEB}} \cdot \exp\left(-\frac{E_a(T)}{k_B T}\right). \quad (12)$$

Здесь  $a/2$  – геометрический фактор для скачков вдоль  $\langle 111 \rangle$ ,  $a$  – постоянная решетки. Аналитический вид  $E_a(T)$  был получен из данных метадинамики. Эта форма представляет собой отдельный вопрос, но на данной стадии исследования мы просто используем экспоненциальный спад

$$E_a(T) = \Delta E^{\text{NEB}} \cdot \exp(-T/T_0), \quad (13)$$

поскольку он дает хорошее описание данных метадинамики. Здесь  $T_0$  – свободный параметр.  $T_0$ , полученная из данных СКО, нанесена обратно на график 8b в виде синего пунктира. Хотя общий тренд похож, заметно существенное расхождение между предсказанием из СКО и метадинамическими расчетами барьера. Мы интерпретируем это как специфическое свойство выбранной обобщенной координаты. Поскольку в нее входят координаты двух атомов, относительная скорость их движения вдвое выше, следовательно, эффективная температура вдоль выбранной обобщенной

координаты в 4 раза выше. Если мы построим  $E_a(T)$  с  $T^{\text{eff}} = 4T_0$  (красная линия на графике 8b), мы увидим, что измеренное значение лежит чуть выше. Это может быть интерпретировано как взаимодействие обобщенной координаты с окружением, так что итоговое значение лежит между этими двумя. На данном этапе этот результат недостаточно точен для практического применения, но метод выглядит многообещающим для дальнейшей разработки.

## 7. Выводы

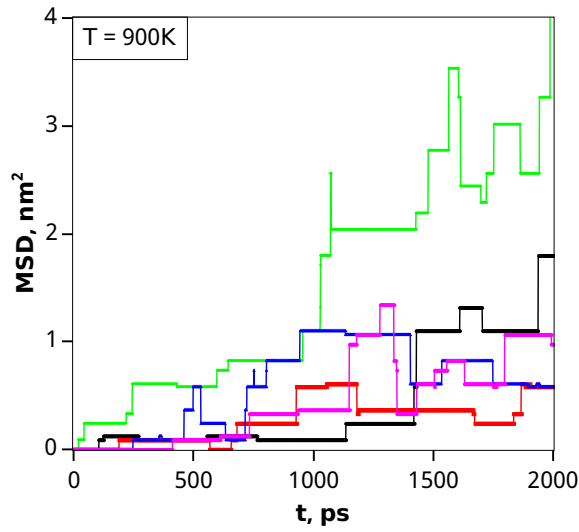
Показаны серьезные сложности в вычислении частоты Вайнъярда для  $\gamma$ -U. Из-за неустойчивости ОЦК-решетки урана при нулевой температуре невозможно получить спектр нормальных частот. Эта проблема не возникает в случае устойчивого ОЦК-Mo.

С помощью преобразования Фурье от автокоррелятора скорости построена плотность колебательных состояний для  $\gamma$ -U. Существенная температурная зависимость также является следствием неустойчивости ОЦК-решетки при низких температурах.

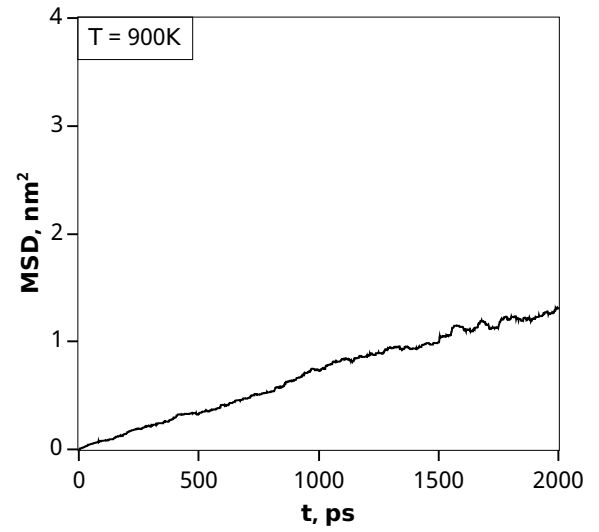
Предложен метод оценки предэкспоненты на основе кривизны потенциала NEB вместо расчета частоты Вайнъярда. Полученная частота много меньше, чем частота максимума распределения, но есть экспериментальное подтверждение, что такая ситуация характерна для различных ОЦК-металлов с высоким коэффициентом самодиффузии [41].

С помощью метадинамического моделирования получена температурная зависимость поверхности свободной энергии. Эта зависимость существенно нелинейна и дает информацию об ангармоническом вкладе в диффузию вакансий. На низких температурах показано хорошее согласие с результатами NEB.

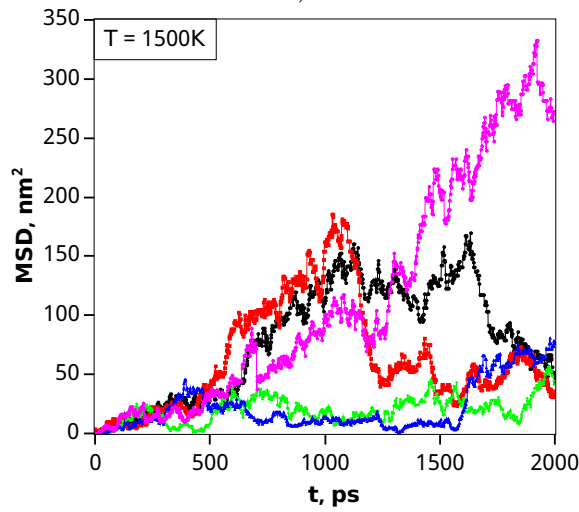
Через среднеквадратичное отклонение вакансии от начального положения на серии траекторий проведено вычисление коэффициента диффузии вакансий. На температурах больше 1100K коэффициент диффузии меньше, чем предсказывает закон Аррениуса. Этот факт может быть объяснен в контексте NEB+метадинамика, если сделать предположение, что эффективная температура вдоль выбранной в метадинимике обобщенной переменной больше, чем измеренная температура всей системы. Некоторые вопросы о форме  $E_a(T)$  и точности метадинимических расчетов остаются, но они, вероятно, разрешимы.



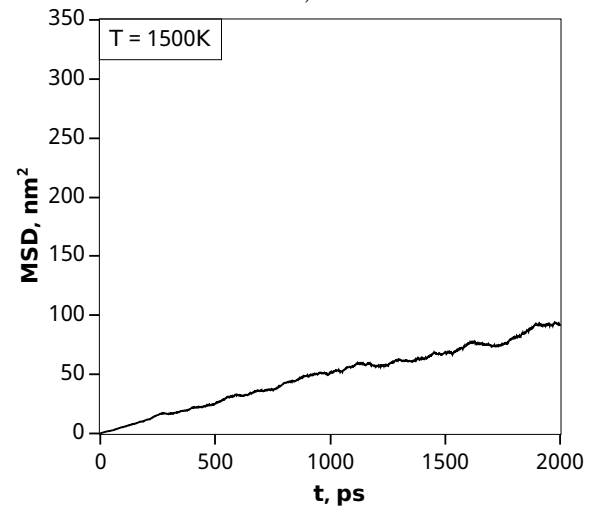
a)



b)



c)



d)

Рис. 2. Среднеквадратичное отклонение вакансии от первоначального положения на нескольких независимых МД-траекториях для 900К (a) и 1500К (c).

СКО, усредненное по всем независимым расчетам для 900К (b) и 1500К (d).

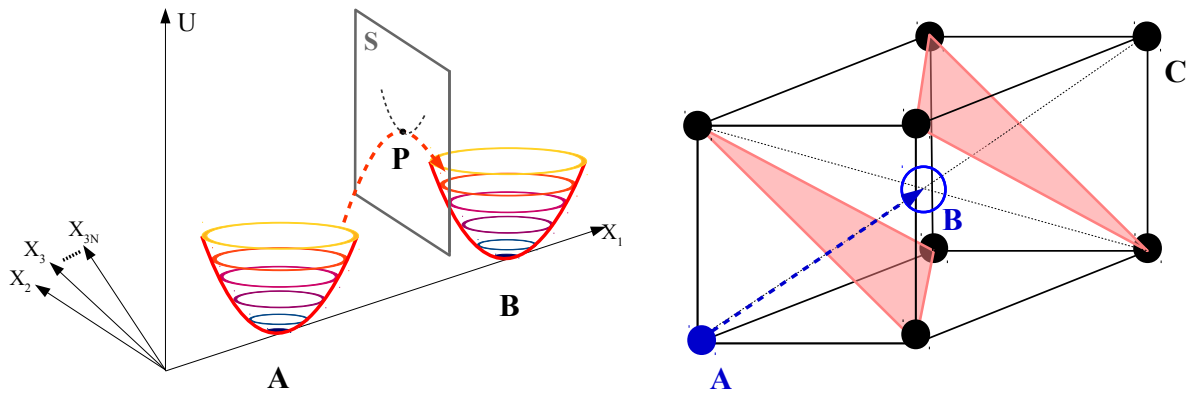
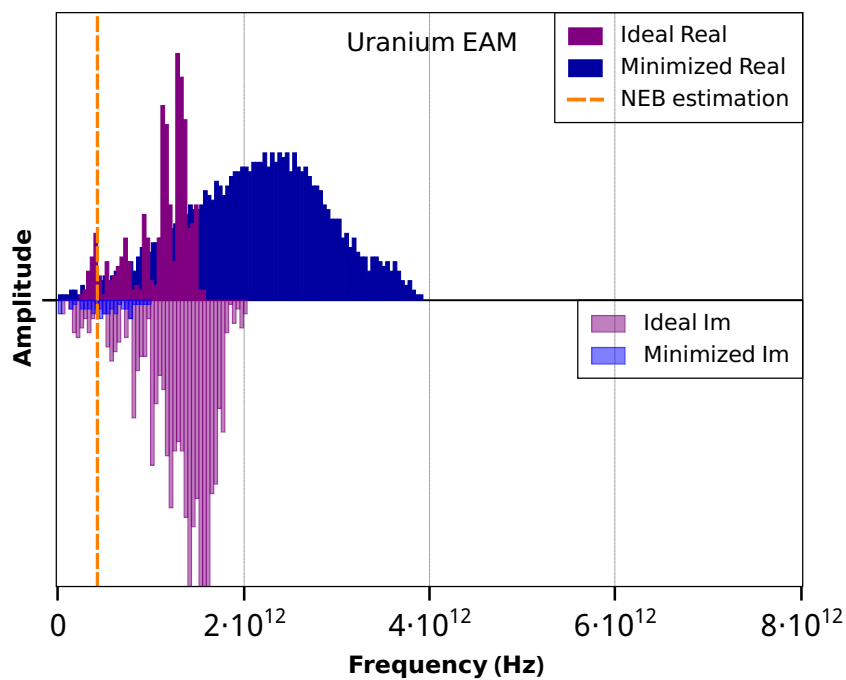
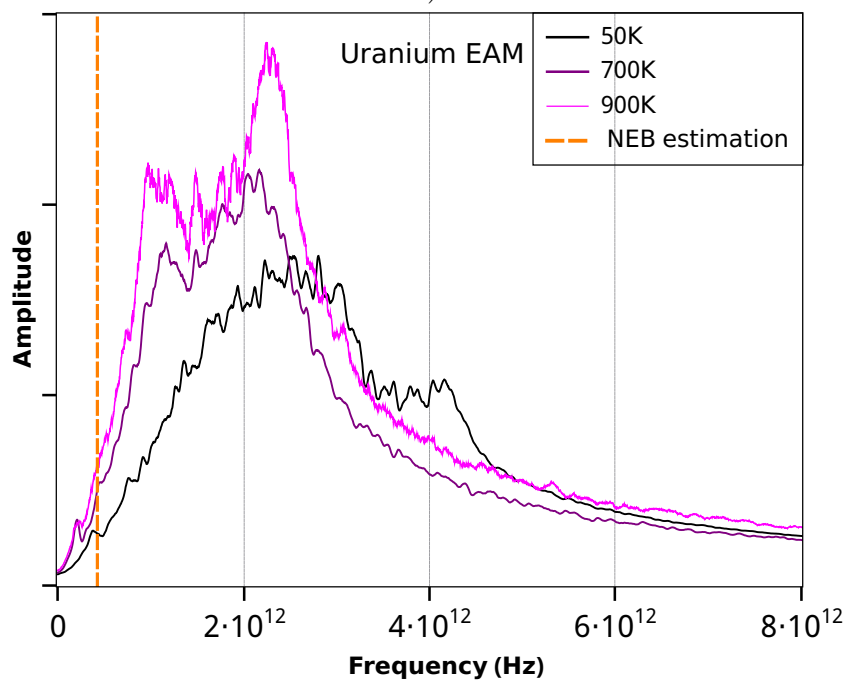


Рис. 3. а) Конфигурационное  $3N$ -мерное пространство, схематично показывающее два потенциальных минимума системы  $A$ ,  $B$  и воображаемую гиперплоскость водораздела  $S$ , которая разделяет эти минимумы. Приближение Вайнъярда требует, чтобы потенциал в точке  $P$  был гармоническим вдоль гиперплоскости  $S$ . б)

Прыжок атома в соседний вакантный узел в направлении  $\langle 111 \rangle$ , которое наиболее часто встречается при миграции дефектов в ОЦК-решетке.



a)



b)

Рис. 4. а) Нормальные спектры ОЦК-урана с потенциалом EAM [7], полученные из статических расчетов. Неустойчивость ОЦК-фазы приводит к появлению в спектре мнимых мод. б) Плотность колебательных состояний, полученная с помощью преобразования Фурье автокоррелятора скорости при различных температурах. Оранжевым пунктиром представлена оценка предэкспоненты, сделанная по кривизне потенциала NEB.

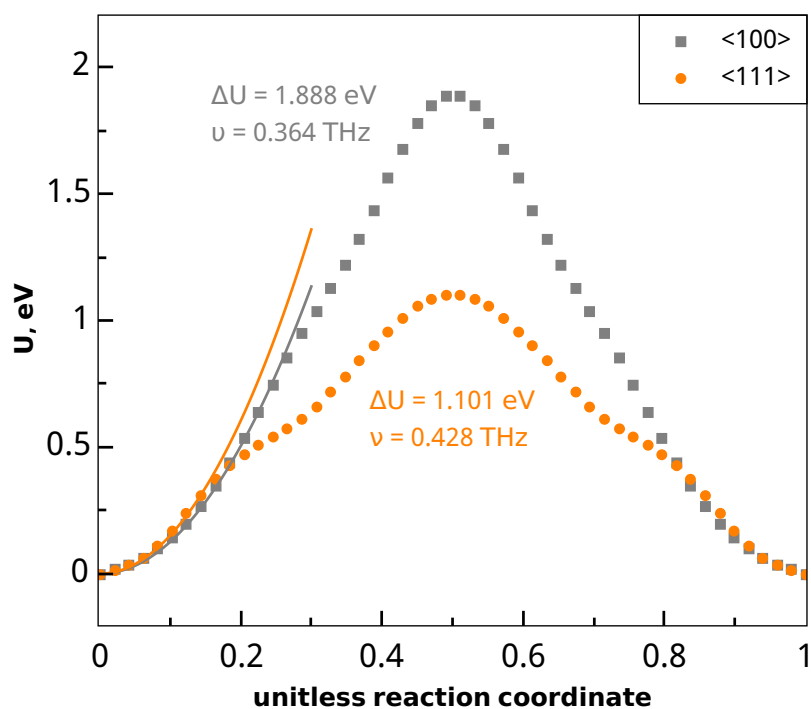


Рис. 5. Результаты моделирования методом Nudged Elastic Band для скачков вакансии вдоль кристаллографических направлений  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$ . Кривизна потенциала вблизи точки минимума дает оценку на частоты колебаний для перескакивающего атома. По горизонтальной оси отложена безразмерная координата реакции.

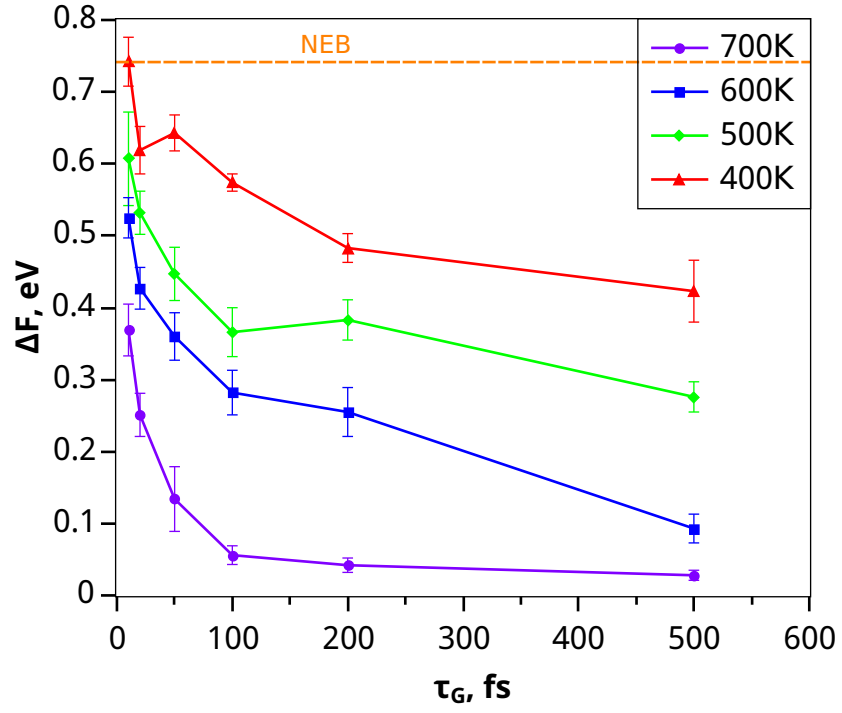


Рис. 6. Результаты метадинамического моделирования для скачков вакансии вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  при различных температурах и частоте  $\tau_G$ , с которой к потенциалу добавляются гауссианы. Этот расчет был поведен для постоянной решетки  $a = 3.54$  Å, поэтому значение барьера здесь отличается, однако общая зависимость такая же. Метадинамические параметры расчета:  $w = 2 \times 10^{-4}$  eV,  $\delta s = 0.2$  Å.



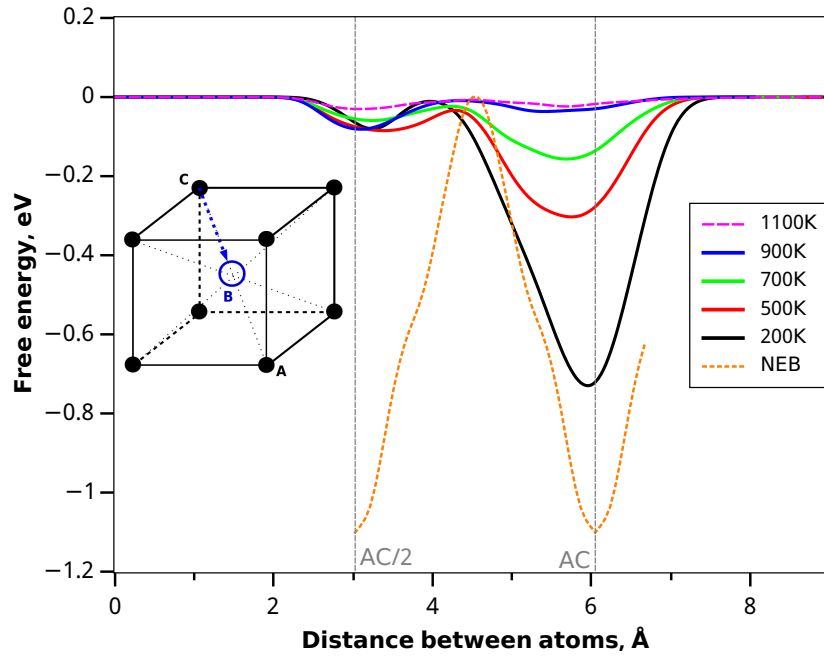
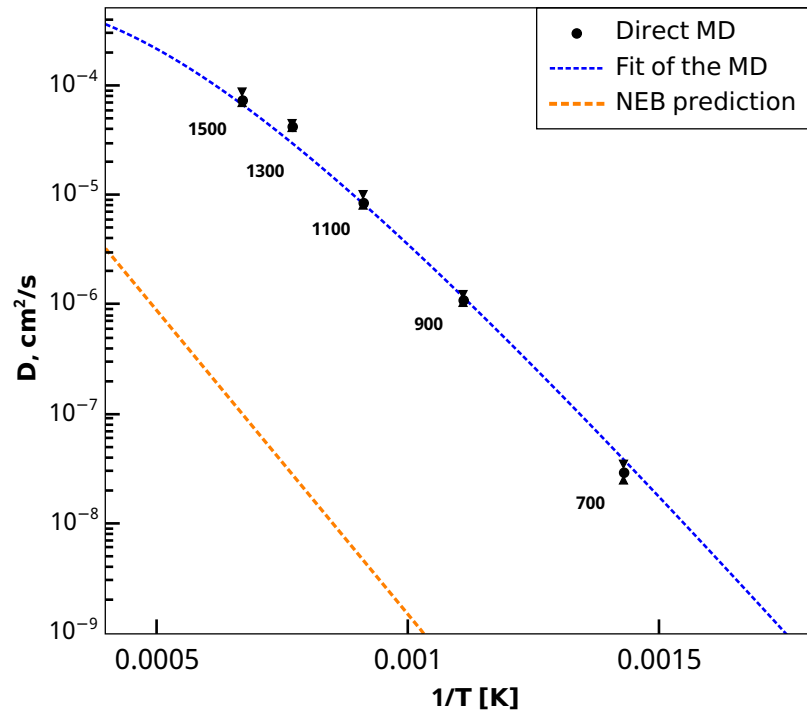
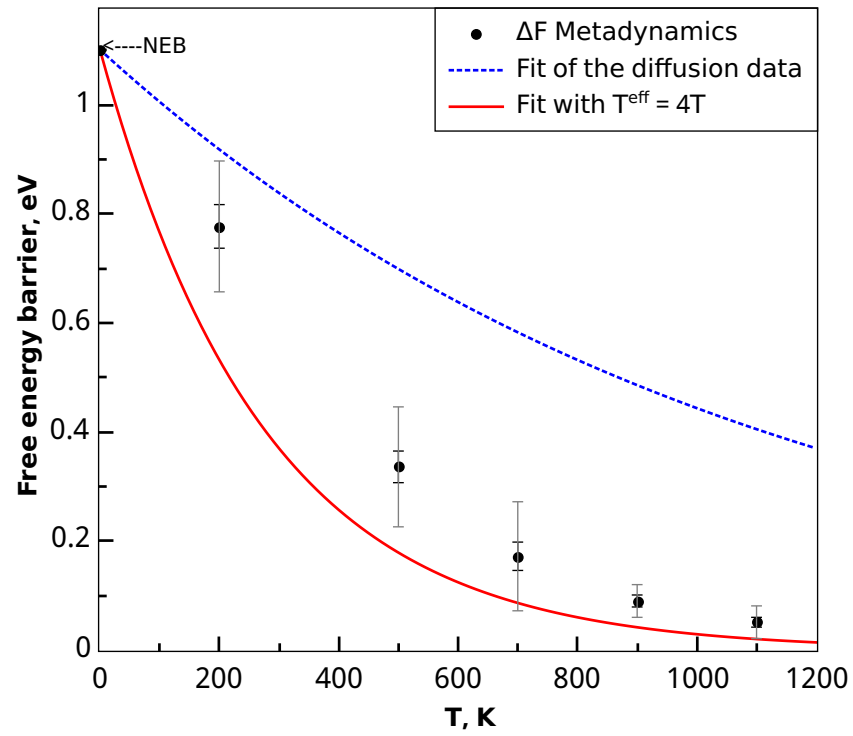


Рис. 7. Поверхности потенциальной энергии при разных температурах. Сплошные линии усреднены по 6-15 независимым расчетам. Потенциальная яма на  $AB/2$  не видна, поскольку моделирование останавливалось сразу после скачка дефекта. Оранжевым пунктиром показан барьер  $\Delta U$ , полученный с помощью NEB.



a)



b)

Рис. 8. а) Прямое МД-моделирование диффузии вакансии. б) Температурная зависимость барьера свободной энергии, полученная из метадинамики. Синий пунктир показывает  $\Delta F(T)$ , ожидаемый по данным прямого МД-моделирования. Красная сплошная линия показывает то же предсказание, но с увеличенной в 4 раза температурой  $\Delta F(4T)$ .

## Список литературы

1. Elastic Strain Fields and Dislocation Mobility. North Holland, 1992. — May. Vol. 31. P. 713. ISBN: [9780444568892](#).
2. Hehenkamp T. Absolute vacancy concentrations in noble metals and some of their alloys // [Journal of Physics and Chemistry of Solids](#). 1994. Vol. 55, no. 10. P. 907 – 915. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369794901104>.
3. Rubaszek A. Positron Annihilation Study of Defects in the Cage-Type Uranium Compound // [Acta Physica Polonica A](#). 2014.
4. Mukherjee S., Sharma S. K., Sinha V., Pujari P. K. Positron annihilation spectroscopy of Uranium Molybdenum alloys // [Journal of Physics: Conference Series](#). 2015. Vol. 618, no. 1. P. 012019. URL: <http://stacks.iop.org/1742-6596/618/i=1/a=012019>.
5. Wiktor J., Barthe M.-F., Jomard G. et al. Coupled experimental and DFT +  $U$  investigation of positron lifetimes in  $\text{UO}_2$  // [Phys. Rev. B](#). 2014. — Nov. Vol. 90. P. 184101. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.184101>.
6. Mattsson T. R., Sandberg N., Armiento R., Mattsson A. E. Quantifying the anomalous self-diffusion in molybdenum with first-principles simulations // [Phys. Rev. B](#). 2009. — Dec. Vol. 80. P. 224104. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.224104>.
7. Smirnova D. E., Starikov S. V., Stegailov V. V. Interatomic potential for uranium in a wide range of pressures and temperatures // [Journal of Physics: Condensed Matter](#). 2012. Vol. 24, no. 1. P. 015702.
8. Smirnova D. E., Kuksin A. Y., Starikov S. V. et al. A ternary EAM interatomic potential for U–Mo alloys with xenon // [Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering](#). 2013. Vol. 21, no. 3.

- P. 035011.
9. Beeler B., Deo C., Baskes M., Okuniewski M. Atomistic properties of  $\gamma$  uranium // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2012. Vol. 24, no. 7. P. 075401.
  10. Fernàndez J. R., Pascuet M. I. On the accurate description of uranium metallic phases: a MEAM interatomic potential approach // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2014. Vol. 22, no. 5. P. 055019. URL: <http://stacks.iop.org/0965-0393/22/i=5/a=055019>.
  11. Fichthorn K. A., Weinberg W. H. Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations // *The Journal of Chemical Physics*. 1991. Vol. 95, no. 2.
  12. Eyring H. The Activated Complex in Chemical Reactions // *The Journal of Chemical Physics*. 1935. Vol. 3, no. 2.
  13. Vineyard G. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes // *J. Phys. Chem. Solid*. 1957. Vol. 3. P. 121–127.
  14. Manley O. A method of evaluating diffusion coefficients in crystals // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1960. Vol. 13, no. 3–4. P. 244–250.
  15. Glyde H. R. Rate Processes in Solids // *Rev. Mod. Phys.* 1967. — Apr. Vol. 39. P. 373–382.
  16. Asker C., Belonoshko A. B., Mikhaylushkin A. S., Abrikosov I. A. First-principles solution to the problem of Mo lattice stability // *Phys. Rev. B*. 2008. — Jun. Vol. 77. P. 220102. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.220102>.
  17. Ozolins V. First-Principles Calculations of Free Energies of Unstable Phases: The Case of fcc W // *Phys. Rev. Lett.* 2009. — Feb. Vol. 102. P. 065702. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett>.

102.065702.

18. Hellman O., Steneteg P., Abrikosov I. A., Simak S. I. Temperature dependent effective potential method for accurate free energy calculations of solids // *Phys. Rev. B*. 2013.—Mar. Vol. 87. P. 104111. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.104111>.
19. Glensk A., Grabowski B., Hickel T., Neugebauer J. Breakdown of the Arrhenius Law in Describing Vacancy Formation Energies: The Importance of Local Anharmonicity Revealed by Ab initio Thermodynamics // *Phys. Rev. X*. 2014. Vol. 4. P. 121–127.
20. Glensk A., Grabowski B., Hickel T., Neugebauer J. Understanding Anharmonicity in fcc Materials: From its Origin to *ab initio* Strategies beyond the Quasiharmonic Approximation // *Phys. Rev. Lett.* 2015.—May. Vol. 114. P. 195901. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.114.195901>.
21. Francesco Luigi Gervasio ., Laio A., , Parrinello M. Flexible Docking in Solution Using Metadynamics // *Journal of the American Chemical Society*. 2005. Vol. 127, no. 8. P. 2600–2607. <http://dx.doi.org/10.1021/ja0445950>. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja0445950>.
22. Bussi G., Laio A., Parrinello M. Equilibrium Free Energies from Nonequilibrium Metadynamics // *Phys. Rev. Lett.* 2006.—Mar. Vol. 96. P. 090601. doi:10.1103/PhysRevLett.96.090601. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.090601>.
23. Laio A., Gervasio F. L. Metadynamics: a method to simulate rare events and reconstruct the free energy in biophysics, chemistry and material science // *Reports on Progress in Physics*. 2008. Vol. 71, no. 12. P. 126601. URL: <http://stacks.iop.org/0034-4885/71/i=12/a=126601>.
24. Aschauer U., Bowen P., Parker S. Oxygen vacancy diffusion in alumina:

- New atomistic simulation methods applied to an old problem // *Acta Materialia*. 2009. Vol. 57, no. 16. P. 4765 – 4772. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645409003917>.
25. Kozma D., Tóth G. Microscopic Rate Constants of Crystal Growth from Molecular Dynamic Simulations Combined with Metadynamics // *Advances in Physical Chemistry*. 2012. Vol. 2012. P. 10.
  26. Rabone J., Uffelen P. V. DFT-based Metadynamics simulation of proton diffusion in tetragonal zirconia at 1500 K // *Journal of Nuclear Materials*. 2015. Vol. 459. P. 30 – 36. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311515000069>.
  27. Rabone J., López-Honorato E. Density functional theory metadynamics of silver, caesium and palladium diffusion at  $\beta$ -SiC grain boundaries // *Journal of Nuclear Materials*. 2015. Vol. 458. P. 56 – 63. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002231151400823X>.
  28. Daw M. S., Baskes M. I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // *Phys. Rev. B*. 1984. — Jun. Vol. 29. P. 6443–6453.
  29. Brommer P., Kiselev A., Schopf D. et al. Classical interaction potentials for diverse materials from ab initio data: a review of potfit // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2015. Vol. 23, no. 7. P. 074002.
  30. Soderlind P., Eriksson O., Johansson B. et al. A unified picture of the crystal structures of metals // *Nature*. 1995. — 04. Vol. 374. P. 524–525.
  31. Huang G.-Y., Wirth B. D. First-principles study of bubble nucleation and growth behaviors in  $\alpha$  U–Zr // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2012. Vol. 24, no. 41. P. 415404.
  32. Li Y., Shan T.-R., Liang T. et al. Classical interatomic potential for

- orthorhombic uranium // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2012. Vol. 24, no. 23. P. 235403.
33. Plimpton S. J. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *Journal of Computational Physics*. 1995. — March. Vol. 117. P. 1–19.
  34. Truhlar D. G., Hase W. L., Hynes J. T. Current Status of Transition-State Theory // *Journal of Physical Chemistry*. 1983. Vol. 87. P. 2664–2682.
  35. Landau L. D., Lifshitz E. M. *Mechanics*. 3 edition. Butterworth-Heinemann, 1976. Vol. 1. ISBN: 978-0-7506-2896-9.
  36. Rahman A. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon // *Phys. Rev.* 1964. — Oct. Vol. 136. P. A405–A411. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.A405>.
  37. Valikova I., Nazarov A. Simulation of the features determining strain influence on diffusion fluxes in FCC and BCC metals // *The physics of metals and metallography*. 2010. Vol. 109, no. 3. P. 220–226.
  38. Mills G., Jónsson H. Quantum and thermal effects in H<sub>2</sub> dissociative adsorption: Evaluation of free energy barriers in multidimensional quantum systems // *Phys. Rev. Lett.* 1994. — Feb. Vol. 72. P. 1124–1127. doi:10.1103/PhysRevLett.72.1124. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.72.1124>.
  39. Mills G., Jónsson H., Schenter G. K. Reversible work transition state theory: application to dissociative adsorption of hydrogen // *Surface Science*. 1995. Vol. 324, no. 2–3. P. 305 – 337. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602894007314>.
  40. Henkelman G., Uberuaga B. P., Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // *The Journal of Chemical Physics*. 2000. Vol. 113,

- no. 22. P. 9901–9904. URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/113/22/10.1063/1.1329672>.
41. Herzig C. *Diffusion in Materials* // Ed. by A. L. Laskar, J. L. Bocquet, G. Brebec, C. Monty. Dordrecht: Springer Netherlands, 1990. P. 287–296. ISBN: 978-94-009-1976-1. URL: [http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-1976-1\\_11](http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-1976-1_11).
  42. De Lorenzi G., Jacucci G., Flynn C. P. Jump rate of the fcc vacancy in the short-memory – augmented-rate-theory approximation. I. Difference Monte Carlo sampling for the Vineyard rate // *Phys. Rev. B*. 1987. — Dec. Vol. 36. P. 9461–9468. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.36.9461>.
  43. Sato K., Takizawa S., Mohri T. Theoretical Calculation of Activation Free Energy for Self-Diffusion in Prototype Crystal // *MATERIALS TRANSACTIONS*. 2010. Vol. 51, no. 9. P. 1521–1525.
  44. Fiorin G., Klein M., Hénin J. Using collective variables to drive molecular dynamics simulations // *Mol. Phys.* 2013. doi:10.1080/00268976.2013.813594.