

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова»

на правах рукописи

Новоселов Иван Игоревич

Исследование диффузионных свойств материалов с помощью метода параллельных реплик

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: к.ф.-м.н. А. В. Янилкин

Москва – 2018

Оглавление

Введение	3
1 Основы теории диффузии	9
1.1 Континуальная теория диффузии	9
1.2 Диффузия на атомном масштабе	11
1.2.1 Эффекты корреляции	12
1.2.2 Зависимость от температуры	13
2 Методы исследования диффузионных свойств	16
2.1 Экспериментальные методы	16
2.1.1 Диффузия меченных атомов	17
2.1.2 Ядерный магнитный резонанс	18
ЯМР в градиенте магнитного поля	20
Релаксационные методы ЯМР	20
2.2 Теоретические методы	21
2.2.1 Статические методы расчета	22
2.2.2 Динамические методы расчета	26
Методы ускоренной молекулярной динамики	27
2.2.3 Метод параллельных реплик	31
Алгоритм МПР	32
3 Разработка и оптимизация МПР для ускорения квантовой МД	35
3.1 Оптимизация параметров МПР	36
3.2 Коррекция ошибок МПР	40
3.3 Реализация МПР для ускорения КМД	45
3.3.1 Message Passing Interface	46
3.3.2 Distributed Python	47
3.3.3 Asynchronous computing	48

3.3.4	Адаптация для работы с VASP	49
3.4	Выводы по главе 3	51
4	Применение МПР для ускорения квантовой МД	52
4.1	Самодиффузия алюминия	52
4.1.1	Методика расчета	54
4.1.2	Результаты и обсуждение	54
4.2	Диффузия водорода в гидриде титана	57
4.2.1	Методика расчета	60
4.2.2	Результаты и обсуждение	62
	Механизмы диффузии	62
	Коэффициенты диффузии	71
4.3	Выводы по главе 4	74
5	Применение МПР для ускорения классической МД	76
5.1	Самодиффузия в поликристаллическом молибдене	76
5.1.1	Методика расчета	77
5.1.2	Структура и энергия границ зерен	80
5.1.3	Структура и энергия образования дефектов на МЗГ	82
5.1.4	Коэффициенты диффузии вдоль границ зерен и в поликристаллах	88
5.2	Взаимодействие дефектов на МЗГ и их влияние на ее структуру	97
5.2.1	Методика расчета	98
5.2.2	Результаты и обсуждение	100
	Симметричные границы	100
	Асимметричные границы	106
5.3	Выводы по главе 5	109
	Заключение	110
	Список литературы	111

Введение

На протяжении последних десятилетий роль атомистического моделирования в материаловедении постоянно возрастает. Отчасти это обусловлено ростом доступных вычислительных мощностей, но во многом - и развитием методов моделирования. Благодаря активному развитию, в наши дни, атомистическое моделирование - это уже не просто вспомогательный инструмент, дополняющий эксперимент и облегчающий его интерпретацию, но полноценный метод исследования, опережающий экспериментальные работы во многих областях, например, в задаче поиска новых материалов или при исследовании свойств вещества в экстремальных условиях.

Одним из наиболее точных методов атомистического моделирования является молекулярная динамика. Она позволяет рассчитывать траектории движения отдельных атомов и молекул исследуемой системы. Платой за точность является высокая вычислительная сложность метода. Даже при текущем уровне развития вычислительных систем характерное время моделируемого процесса не превышает десятков пико- или десятков наносекунд, в зависимости от точности используемых моделей.

Высокая информативность и достоверность делает молекулярную динамику идеальным инструментом для исследования диффузионных процессов. Однако из-за высокой вычислительной сложности молекулярно-динамических расчетов прямое моделирование диффузионных процессов возможно только при достаточно высоких температурах, зачастую, существенно выше тех, что доступны эксперименту.

Для моделирования диффузии при более низких температурах могут быть использованы алгоритмы ускоренной молекулярной динамики. Наиболее точным из них является метод параллельных реплик (МПР). Поэтому данная работа посвящена развитию МПР и его использованию для исследования диффузионных свойств материалов.

Актуальность. Исследование диффузионных процессов актуально, поскольку диффузия является основным механизмом транспорта на атомных масштабах и, как следствие, определяет скорость многих физико-химических процессов. Информация о диффузионных свойствах, например, необходима для описания термически- и радиационно-индуцированной деградации материалов, сорбционных процессов, ионной проводимости.

Однако использование метода параллельных реплик для расчета диффузионных свойств материалов сопряжено с рядом сложностей. В частности, неизвестна ошибка метода и ее зависимость от внутренних параметров алгоритма. Также не исследована применимость метода для ускорения квантово-механических расчетов. Более того, отсутствует программная реализация метода, которая позволила бы провести соответствующее исследование.

Целью данной работы является развитие метода параллельных реплик, его адаптация для ускорения квантовой молекулярной динамики и применение для исследования процессов самодиффузии на примере алюминия, молибдена и гидрида титана. Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Исследовать влияние параметров метода параллельных реплик (МПР) на точность его работы. На основе полученной информации разработать методику подбора оптимального набора параметров.
2. Создать программную реализацию алгоритма МПР для ускорения квантово-механических расчетов. Провести ее апробацию путем расчета коэффициентов самодиффузии алюминия.
3. Определить механизмы и рассчитать коэффициенты диффузии водорода в гидридах титана различной стехиометрии.
4. Определить механизмы и рассчитать коэффициенты зернограницной диффузии молибдена. На основе полученной информации рассчитать эффективные коэффициенты самодиффузии в поликристаллах.
5. Исследовать взаимодействие собственных междоузлий с межзеренными границами в молибдене, определить насыщенность межзеренных границ как стока собственных дефектов.

Научная новизна. В ходе выполнения диссертационной работы получен ряд новых научных результатов. В частности, впервые показано, что:

1. Алгоритм детектирования событий, используемый в методе Параллельных Реплик, систематически недооценивает частоту их совершения. Предложена методика корректировки этой ошибки.
2. Для корректного описания кинетики самодиффузии алюминия в широком диапазоне температур необходимо учитывать зависимость энтальпии и энтропии образования вакансий от температуры, обусловленную эффектами ангармонизма.

3. Водород в стехиометрическом дигидриде титана диффундирует не только за счет образования термических пар Френкеля, но и по механизму прямого обмена.
4. Ключевым этапом образования термических пар Френкеля является возбуждение водорода в октаэдрическое положение. В стехиометрическом дигидриде это состояние нестабильно, но может быть временно стабилизировано за счет тепловых колебаний решетки титана. Наличие структурных вакансий также стабилизирует водород в октаэдрическом состоянии.
5. Структура межзеренных границ может восстанавливаться при сегрегации собственных междоузлий. Причем симметричные границы восстанавливаются периодически по мере достижения определенной поверхностной плотности сегрегированных дефектов, в то время как восстановление асимметричных границ происходит нерегулярно.

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в следующем:

- Продемонстрирована важность учета ангармонических поправок к энергии образования вакансий для корректного описания самодиффузии в алюминии.
- Установлены механизмы диффузии водорода в гидриде титана, а также их зависимость от температуры.
- Рассчитаны структуры собственных междоузлий на межзеренных границах различной структуры в молибдене, а также механизмы их диффузии вдоль границ.
- Показано, что межзеренные границы способны восстанавливать свою структуру при сегрегации собственных междоузлий. Как следствие, их можно считать ненасыщаемым стоком собственных точечных дефектов.

В то же время, результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы имеют и **практическую значимость**:

- Разработан вычислительный код, который может использоваться для ускорения квантовой молекулярной динамики методом параллельных реплик.
- Предложена и верифицирована методика корректировки ошибок, обусловленных использованием метода параллельных реплик. Она может использоваться для повышения точности результатов МПР расчетов.

- Рассчитаны коэффициенты диффузии водорода в гидриде титана, а также коэффициенты самодиффузии в поликристаллическом молибдене, которые могут использоваться для описания кинетики диффузионно-контролируемых процессов, протекающих в этих материалах.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Предложенное корректировочное выражение позволяет устранить систематическую ошибку, обусловленную дискретностью алгоритма детектирования событий используемого в методе параллельных реплик.
2. Разработана программная реализация метода параллельных реплик для ускорения квантовой молекулярной динамики. На примере самодиффузии алюминия и диффузии водорода в гидридах титана показано, что ее использование позволило существенно расширить область температур, доступных для моделирования диффузионных процессов.
3. В стехиометрическом дигидриде титана октаэдрическое состояние водорода нестабильно, но может быть временно стабилизировано за счет тепловых колебаний решетки титана. В субстехиометрическом дигидриде это состояние стабилизируется за счет взаимодействия со структурными вакансиями.
4. Межзеренные границы наклона способны восстанавливать свою структуру в результате сегрегации собственных междоузлий. Восстановление симметричных границ происходит по мере накопления значительной поверхностной плотности сегрегированных дефектов и сопровождается смещением плоскости границы. Восстановление асимметричных границ не требует высокой концентрации дефектов, поскольку происходит локально. Это может приводить не только к смещению, но и искривлению плоскости границы.

Публикации. Основные результаты, изложенные в диссертации, опубликованы в 5 работах. Из них 5 [1–5] опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК.

Личный вклад соискателя. Все результаты, приведенные в работе, получены автором лично.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на 5 всероссийских и 9 международных конференциях. Список международных конференций приведен ниже:

1. Фазовые превращения и прочность кристаллов, Черноголовка, Россия, 2012;

2. X Международный уральский семинар “Радиационная физика металлов и сплавов”, Кыштым, Россия, 2013;
3. Забабахинские Научные Чтения, Снежинск, Россия, 2014;
4. Diffusion in Materials (DIMAT), Мюнстер, Германия, 2014;
5. XI Международный уральский семинар “Радиационная физика металлов и сплавов”, Кыштым, Россия, 2015;
6. Electronic Structure Theory for the Accelerated Design of Structural Materials (ESTADSM), Москва, Россия, 2015;
7. Multiscale Materials Modeling, Дижон, Франция, 2016;
8. The Nuclear Materials Conference (NuMat), Монпелье, Франция, 2016;
9. XII Международный уральский семинар “Радиационная физика металлов и сплавов”, Кыштым, Россия, 2017.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из Введения, пяти глав, и Заключения. Работа изложена на 121 странице, включая 39 рисунков и 1 таблицу. Список литературы содержит 126 наименований.

Глава 1

Основы теории диффузии

Диффузия - это процесс переноса вещества за счет теплового движения атомов и молекул. Диффузия играет ключевую роль в огромном количестве процессов, протекающих в различных системах от сильно неидеальной плазмы до клеточных мембран, поскольку именно она зачастую является единственным механизмом транспорта, доступным на атомных масштабах.

1.1 Континуальная теория диффузии

Для наблюдения диффузии необходимо наличие как минимум двух различных веществ: среды, выступающей в роли матрицы, и диффундирующего агента (диффузанта). Это могут быть разные соединения или простые вещества, или даже изотопы одного элемента. Вне зависимости от природы этих веществ в одномерной постановке поток вещества J пропорционален производной его концентрации c по координате:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.1)$$

Коэффициент пропорциональности с обратным знаком D называется коэффициентом диффузии, а выражение (1.1) - первым законом Фика. Первый закон Фика легко обобщается на три измерения:

$$\vec{J} = -D \nabla c \quad (1.2)$$

В этом случае коэффициент диффузии описывается тензором второго ранга. Из соотношений взаимности Онзагера следует, что $\mathbf{D}$ представим в виде симметричного тензора с диагональными компонентами D_{xx} , D_{yy} и D_{zz} , которые называются главными коэффициентами диффузии. В изотропных газах и жидкостях, а также в кристаллах с кубической

решеткой главные коэффициенты диффузии равны. Для материалов с гексагональной решеткой $D_{xx} = D_{yy} \neq D_{zz}$, для кристаллов с ромбической симметрией все три главных коэффициента диффузии различны. Поскольку большинство металлов обладают решеткой с кубической симметрией, а также для простоты изложения, ниже будем считать коэффициент диффузии скаляром.

Обычно в ходе процесса диффузии число атомов каждого из компонентов сохраняется. Следовательно, если поток в некоторый элемент объема неравен потоку из него, то концентрация вещества внутри этого объема должна изменяться. Это соображение математически формулируется в виде уравнения непрерывности:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \vec{J} \quad (1.3)$$

Применяя оператор ∇ к выражению (1.2), с учетом уравнения непрерывности, получим второй закон Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D\nabla c) \quad (1.4)$$

Обратите внимание, что в случае, когда коэффициент диффузии не зависит от концентрации и положения в пространстве, второй закон Фика записывается в виде:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c \quad (1.5)$$

В качестве примера, рассчитаем концентрационный профиль в тонкопленочной геометрии. Пусть есть массивный образец с плоской поверхностью на которую нанесена пленка диффузанта с поверхностной плотностью M . Будем считать образец достаточно большим (в пределе - полупространство), настолько, что эффектами на его краях можно пренебречь, то диффузия будет происходить в одном направлении - вглубь образца. В этом случае решение (1.5) будет иметь вид:

$$c(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (1.6)$$

Выражение (1.6) представляет собой важный практический случай, который часто реализуется в экспериментах по диффузии меченных атомов.

Обратите внимание, что в континуальной теории коэффициент диффузии является внешним параметром. Этот подход не предоставляет никакой информации о его природе, не говорит, от чего может этот коэффициент может зависеть и не позволяет сопоставить скорости диффузии в различных материалах. Для этого необходимо более детальное рассмотрение диффузионных процессов.

1.2 Диффузия на атомном масштабе

Данная работа посвящена исследованию диффузионных процессов в твердых телах. В этом случае с атомистической точки зрения диффузия представляет собой термически активируемое скачкообразное движение атомов на решетке.

Рассмотрим процесс одномерной диффузии на простой кубической решетке. Вычислим поток вещества J между соседними кристаллографическими плоскостями, назовем их 1 и 2. Пусть n_1 и n_2 - поверхностные плотности атомов диффузанта в соответствующих плоскостях, ν - средняя частота диффузионных скачков, а Δ - их длина. Тогда суммарный поток диффузанта из первой плоскости во вторую задается выражением

$$J = \frac{1}{6}\nu(n_1 - n_2) \quad (1.7)$$

Обратите внимание, что перед частотой скачков в выражении (1.7) стоит множитель $1/6$. Он отражает пространственную изотропность диффузии, поскольку из шести возможных (и эквивалентных) направлений в решетке нас интересуют скачки только в одном. Поскольку расстояние между кристаллографическими плоскостями совпадает с длиной диффузионного скачка, то объемная концентрация диффузанта связана с поверхностной как $c_i = n_i/\Delta$. Тогда (1.7) преобразуется к виду:

$$J = \frac{\nu}{6}\Delta(c_1 - c_2) \quad (1.8)$$

Поскольку межплоскостное расстояние - это минимальный пространственный масштаб в нашей модели, производную концентрации по координате можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_2 - c_1}{\Delta} \quad (1.9)$$

Подставляя (1.9) в (1.8), получим:

$$J = -\frac{\nu\Delta^2}{6} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.10)$$

Из сопоставления полученного выражения с первым законом Фика (1.1) следует выражение для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{\nu\Delta^2}{6} \quad (1.11)$$

Обратите внимание, что (1.11) получено для диффузии на простой кубической решетке, однако можно показать, что оно справедливо и для любой другой решетки, обладающей кубической симметрией. Выражение (1.11) связывает коэффициент диффузии с вре-

менной характеристикой процесса - частотой диффузионных скачков, теперь рассмотрим его взаимосвязь с пространственными параметрами.

Пусть положение атома после n диффузионных скачков задается вектором $\vec{R}_n$. Из определения ясно, что $\vec{R}_n$ представим в виде суммы векторов отдельных скачков $\vec{r}_i$:

$$\vec{R}_n = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \quad (1.12)$$

Возводя (1.12) в квадрат, получим:

$$R_n^2 = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} (\vec{r}_i \cdot \vec{r}_{i+j}) \quad (1.13)$$

Далее, учтем, что при диффузии на решетке (если рассматривается один механизм) векторы индивидуальных скачков имеют одинаковую длину, обозначим ее Δ . Тогда после усреднения по всем атомам системы, (1.13) примет вид:

$$\langle R_n^2 \rangle = \langle n \rangle \Delta^2 \left(1 + \frac{2}{\langle n \rangle} \left\langle \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos[\theta_{i,i+j}] \right\rangle \right) \quad (1.14)$$

где $\theta_{i,i+j}$ - угол между векторами i и $i+j$ скачков. Если считать, что направление данного скачка не зависит от предыдущих перескоков, то есть скачки нескоррелированы, то усреднение двойной суммы в (1.13) в пределе бесконечного количества скачков даст 0. Тогда для нескоррелированной диффузии получим:

$$\langle R_n^2 \rangle = \langle n \rangle \Delta^2 \quad (1.15)$$

Учитывая, что $\langle n \rangle = \nu t$, а также выражение для коэффициента диффузии (1.11), получим взаимосвязь среднеквадратичного смещения с коэффициентом диффузии:

$$\langle R_n^2 \rangle = 6Dt \quad (1.16)$$

Из выражения (1.16) следует, что среднеквадратичное смещения атомов диффузанта растет линейно со временем со скоростью $6D$. Это соотношение называется законом Эйнштейна-Смолуховского.

1.2.1 Эффекты корреляции

Обратите внимание, что при выводе (1.16) диффузионные скачки считались абсолютно независимыми, однако во многих случаях это слишком грубое допущение. В качестве примера рассмотрим диффузию в кристалле, протекающую по вакансионному механизму.

Выберем фиксированный атом, он может совершить диффузионный скачок только когда в его первой координационной сфере окажется вакансия. Вакансия может приблизиться к атому равновероятно с любого направления, то есть ориентация данного (пусть i -го) вектора смещения $\vec{r}_i$ случайна. Однако сразу после скачка вакансия все еще будет находиться в первой координационной сфере атома. Следовательно, существует вероятность, что атом повторно обменяется местами с той же вакансией. Если это произойдет, то $\vec{r}_{i+1} = -\vec{r}_i$, тогда часть косинусов в (1.14) будет равна -1 , и выражение в круглых скобках станет несколько меньше единицы. Чтобы учесть подобные эффекты вводят понятие фактора корреляции. В случае вакансионно-контролируемой диффузии фактор корреляции равен:

$$f = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{2}{n} \left\langle \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos[\theta_{i,i+j}] \right\rangle \right) \quad (1.17)$$

Фактор корреляции при диффузии (по вакансионному механизму) в ОЦК решетке равен примерно 0.721, в ГЦК - 0.781, в простой кубической решетке - 0.655 [6]. Учет эффектов корреляции приводит к модификации выражения для коэффициента диффузии:

$$D = f\nu \frac{\Delta^2}{6} \quad (1.18)$$

Обратите внимание, что при расчете коэффициентов диффузии вакансий по формуле (1.18), фактор корреляции следует полагать равным 1, поскольку вероятность скачка вакансий в любом из направлений одинакова. Также следует отметить, что произведенная корректировка выражения (1.11) не повлияет на справедливость соотношения (1.16), поскольку учет эффектов корреляции “спрятан” в коэффициенте диффузии.

1.2.2 Зависимость от температуры

Чтобы установить зависимость коэффициента диффузии от температуры, рассмотрим как происходят диффузионные скачки. Большую часть времени атом колеблется вблизи его положения равновесия (узла кристаллической решетки), при этом его энергия составляет около kT (k - постоянная Больцмана). Однако, чтобы перескочить в соседнее вакантное положение равновесия, атому необходимо существенно больше энергии, поскольку в процессе перескока он должен сблизиться с другими атомами (“протиснуться” между ними), и таким образом совершить работу. Энергию (разность потенциалов Гиббса), которую необходимо сообщить атому для совершения диффузионного скачка называют энергией миграции, обозначим ее ΔG_m , или кратко G_m . Из закона распределения частиц по энергиям следует, что вероятность обнаружить частицу с такой энергией пропорциональна

$\exp(-G_m/kT)$. Следовательно, зависимость частоты диффузионных скачков от температуры должна описываться соотношением:

$$\nu = \nu_0 \exp\left(\frac{-G_m}{kT}\right) \quad (1.19)$$

ν_0 - частота попыток диффузионных скачков, обычно величина Дебаевской частоты является приемлемой оценкой ν_0 . Соотношение вида (1.19) называется зависимостью Аррениуса. Из (1.19) следует, что $\ln(\nu)$ является линейной функцией от $1/T$, это удобно использовать при анализе температурной зависимости скорости диффузии. Соответствующая система координат называется Аррениусовской.

Подставляя (1.19) в (1.18), получим вид температурной зависимости коэффициента диффузии:

$$D = f\nu_0 \frac{\Delta^2}{6} \exp\left(\frac{-G_m}{kT}\right) \quad (1.20)$$

Обратите внимание, что при выводе (1.20) предполагалось, что атомы (или молекулы) диффузанта совершают диффузионные скачки самостоятельно. Поэтому (1.20) может быть использовано для расчета коэффициентов диффузии вакансий, собственных междоузлий или междоузельных примесей (например, углерода). Однако (1.20) не пригодно для оценки коэффициентов самодиффузии, поскольку в этом случае атомы диффундируют, как правило, посредством миграции дефектов кристаллической решетки, зачастую вакансий. В этом случае коэффициент самодиффузии определяется следующим образом:

$$D_{self} = fD_v c_v \quad (1.21)$$

В этом выражении коэффициент диффузии вакансий описывается (1.20) (при f равном 1). Подставляя (1.20) в (1.21), получим:

$$D_{self} = f\nu_0 \frac{\Delta^2}{6} \exp\left(\frac{-G_m}{kT}\right) c_v \quad (1.22)$$

Обратите внимание, что в (1.22) рассматривается диффузия атомов, а не вакансий, поэтому фактор корреляции уже не равен 1. Концентрация вакансий также зависит от температуры:

$$c_v = \exp\left(-\frac{G_f}{kT}\right) \quad (1.23)$$

G_f - энергия (Гиббса) образования вакансий. Подставляя (1.23) в (1.22), получим:

$$D_{self} = f\nu_0 \frac{\Delta^2}{6} \exp\left(-\frac{G_m + G_f}{kT}\right) \quad (1.24)$$

Как видно из (1.24), коэффициент самодиффузии также зависит от температуры по закону Аррениуса. Знаменатель дроби в (1.24) называют энергией активации самодиффузии и обозначают G_a . Соотношение (1.24) также часто записывают в виде:

$$D_{self} = D_0 \exp \left(\frac{-H_a}{kT} \right) \quad (1.25)$$

Где H_a - энтальпия активации самодиффузии, D_0 - предэкспоненциальный фактор. Выражение (1.25) часто используют для определения D_0 и H_a из экспериментальных данных.

Глава 2

Методы исследования диффузионных свойств

2.1 Экспериментальные методы

Существует множество экспериментальных методик, позволяющих получить информацию о характеристиках диффузионных процессов в материалах. Мы не ставим перед собой цель привести их детальный обзор или классификацию в этой работе. Тем не менее, поскольку соотнесение полученных результатов с экспериментальными данными является неотъемлемой частью любого теоретического исследования, необходимо представлять себе арсенал доступных экспериментальных методик, их возможности и ограничения.

Мы ограничимся рассмотрением только тех методов, которые наиболее часто используются при изучении диффузии в твердых телах. С некоторой степенью условности их можно условно разделить на прямые и косвенные.

Прямые методы основаны на феноменологическом определении коэффициентов диффузии на основе законов Фика. Они измеряют диффузию на достаточно больших расстояниях и в этом смысле являются макроскопическими. Из прямых методов для нас наибольший интерес представляют: измерение диффузии меченных атомов (как правило, радиоактивной метки), ядерный магнитный резонанс в стационарном и импульсном градиенте магнитного поля (ЯМР ГМП и ИГМП соответственно).

Косвенные методы, как следует из названия, изучают явления, которые зависят от диффузионных процессов. Некоторые из этих методов являются микроскопическими, то есть чувствительны к одному или нескольким диффузионным скачкам, к ним относятся: ЯМР измерения времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации (T_1 - и T_2 -ЯМР соответственно) и ширины линий квазиупругого нейтронного рассеяния (КУРН). К мак-

роскопическим косвенным методам относятся, например, измерения релаксации Горского.

подавляющее большинство экспериментальных данных, к которым мы будем обращаться в рамках данной работы, получено путем измерения диффузии меченных атомов или из ЯМР экспериментов (T_1 - и ИГМП ЯМР). Поэтому ниже рассмотрим эти методы несколько подробнее.

2.1.1 Диффузия меченных атомов

Как следует из названия, в экспериментах данного типа исследуется диффузия атомов, отличающихся по каким-либо характеристикам от атомов среды, в которой они распространяются.

При исследовании самодиффузии в качестве метки, как правило, используется число нейтронов в ядре. Таким образом, меткой атомов является их масса, а если изотоп нестабилен, то еще и удельная радиоактивность. Последнее особенно удобно, поскольку, высокая чувствительность счетчиков радиоактивности позволяет проводить наиболее точные измерения.

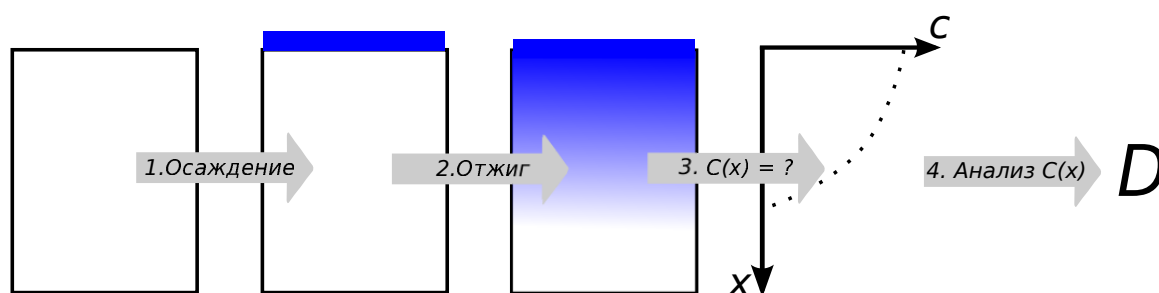


Рис. 2.1: Схема последовательности шагов в экспериментах по диффузии меченных атомов.

Методика проведения экспериментов по диффузии меченных атомов схематично представлена на рис.2.1, она состоит из следующих основных шагов:

1. Осаждение меченых атомов на поверхность образца. Наиболее распространенными методами осаждения являются: напыление, ионная имплантация, осаждение из раствора и нанесение электролитических покрытий.
2. Диффузионный отжиг, в ходе которого меченные атомы проникают из осажденного слоя вглубь образца. Отжиг проводится при фиксированной температуре, как правило, в инертной атмосфере или в вакууме.

3. Восстановление профиля концентрации меченых атомов по глубине. В простейшем случае используется механическое секционирование образца, однако возможно также восстановление профиля с помощью ионно-лучевого распыления, вторичной ионной масс-спектрометрии, обратного Резерфордского рассеяния.
4. Определение коэффициентов диффузии из концентрационного профиля меченных атомов. В простейшей одномерной постановке решение диффузионного уравнения дает профиль (1.6).

Одним из важных параметров в экспериментах по диффузии меченных атомов является диффузионная длина $\sqrt{Dt}$. От нее зависит допустимый масштаб неоднородностей по толщине осажденного слоя меченных атомов, она же определяет метод восстановления концентрационного профиля. Так, для $\sqrt{Dt}$ порядка нескольких микрон можно использовать механическое секционирование, для меньших диффузионных длин необходимо использовать электронно-лучевое распыление или масс-спектрометрию вторичных ионов.

2.1.2 Ядерный магнитный резонанс

В экспериментах по ЯМР образец помещается в постоянное магнитное поле $\vec{B}_0$ величиной порядка нескольких Тесла. Взаимодействие магнитного поля с магнитным моментом ядра приводит к расщеплению уровней энергии ядра.

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hbar m B_0 \quad (2.1)$$

γ - гиромагнитное отношение; $\hbar$ - постоянная Планка; m - магнитное квантовое число, для ядра со спином I $m \in \{-I, -I+1, \dots, I\}$. Из (2.1) следует, что разница энергий между соседними уровнями составляет:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (2.2)$$

Следовательно, если воздействовать на полученную систему переменным электромагнитным полем $\vec{B}_1$, где $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_0$, то на частоте γB_0 (как правило, лежит в радиочастотном диапазоне) будет наблюдаться его резонансное поглощение. Это и есть эффект ядерного магнитного резонанса. Поглощение системой кванта электромагнитного поля приведет к увеличению ее энергии. Если длительность этого воздействия достаточна, то, как следует из (2.1), магнитный момент ядра выстроится против поля.

Необходимо обратить внимание, что (2.1) записано для единичного изолированного магнитного момента - это очень сильное упрощение. В реальном веществе имеется целый

ансамбль ядер, для его описания используют макроскопическую характеристику - вектор намагниченности $\vec{M}$ (магнитный момент единицы объема).

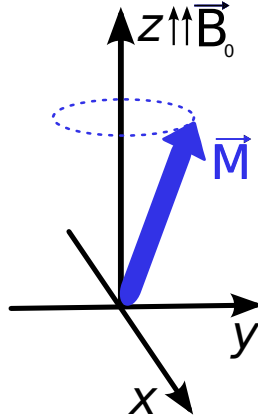


Рис. 2.2: Прецессия вектора намагниченности в ЯМР.

Пусть постоянное поле $\vec{B}_0$ направлено вдоль оси Z, как показано на рис.2.2. Известно, что в этом случае динамика вектора намагниченности описывается уравнением Блоха:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma[\vec{M} \times \vec{B}] - \frac{M_z - M_z^{eq}}{T_1} \vec{M} - \frac{M_\perp}{T_2} \vec{M} + \nabla(D\nabla(\vec{M} - \vec{M}^{eq})) \quad (2.3)$$

$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$ - суммарный вектор магнитного поля; M^{eq} - равновесный вектор намагниченности; M_z и M_z^{eq} - проекции $\vec{M}$ и $\vec{M}^{eq}$ на ось Z; $M_\perp$ - проекция $\vec{M}$ на плоскость XY; T_1 и T_2 - времена продольной и поперечной релаксации соответственно; D - коэффициент диффузии.

Первый член в уравнении (2.3) описывает прецессию вектора намагниченности вокруг вектора магнитного поля. Второе и третье слагаемые определяют релаксацию намагниченности к равновесному $\vec{M}^{eq}$. Причем, как следует из (2.1), релаксация компоненты M_z сопровождается изменением энергии спиновой подсистемы. Это возможно за счет взаимодействия с термостатом, который в ЯМР называют “решеткой”. Соответственно, T_1 называют временем спин-решеточной релаксации. В то же время, изменение $M_\perp$ вызвано расфазировкой прецессии отдельных спинов, обусловленной взаимодействием между ними. Поэтому T_2 называют временем спин-спиновой релаксации.

Последний член в уравнении Блоха описывает эволюцию вектора намагниченности в неоднородном магнитном поле. Действительно, неоднородность поля обуславливает зависимость вектора намагниченности от координат, иначе $\nabla(\vec{M} - \vec{M}^{eq})$ обращался бы в ноль. Поскольку последнее слагаемое (2.3) включает в себя коэффициент диффузии, ЯМР в неоднородном магнитном поле может быть использован для прямого измерения скорости диффузионных процессов.

ЯМР в градиенте магнитного поля

При наличии постоянного градиента B_0 диффузия ядерных спинов приводит к возникновению необратимого фазового сдвига и, как следствие, уменьшению $M_\perp$ [7]. Это явление можно использовать для измерения коэффициентов диффузии в ЯМР ГМП, но только в том случае, если уменьшение $M_\perp$, обусловленное диффузией, существенно больше, чем обусловленное спин-спиновой релаксацией. Для фиксированных T_2 и градиента магнитного поля это означает, что величина коэффициента диффузии должна быть достаточно большой. Для измерения меньших значения D необходимо увеличивать градиент поля, это возможно с использованием импульсных методик [8, 9].

Одной из основных сложностей при использовании ГПМ и ИГМП ЯМР является наличие локальных неоднородностей магнитного поля - “фоновых градиентов” (“background gradients”) [10]. Фоновые градиенты могут быть вызваны, например, различием формы и размера частиц в случае использования порошковых образцов. Согласно работе *Bustard* с соавторами, наличие фоновых градиентов может приводить к существенной недооценке коэффициентов диффузии, если не предпринимать специальных усилий по их уменьшению [11].

Релаксационные методы ЯМР

Информация о временах релаксации также может быть использована для оценки коэффициентов диффузии, причем, как правило, для этих целей используется T_1 . При обработке T_1 -ЯМР предполагается, что скорость спин-решеточной релаксации представляется в виде суммы:

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_e + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{dip} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{quad} \quad (2.4)$$

Первое слагаемое соответствует скорости релаксации за счет взаимодействия с электронами проводимости, второе и третье - за счет дипольных и квадрупольных взаимодействий соответственно. Для ядер со спином $1/2$ вклад квадрупольных взаимодействий отсутствует. Кроме того, первый член в (2.4) приближенно подчиняется соотношению Коринги:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_e = const \cdot T \quad (2.5)$$

T - температура в Кельвинах. Таким образом, из выражений (2.4-2.5) можно определить скорость релаксации за счет дипольных взаимодействий. Далее эта скорость связывается с частотой диффузионных скачков посредством одной из моделей [12–17]. Мы не будем детально рассматривать каждую из них, но для нас важно, что, в зависимости от используемой модели, оценка величины предэкспоненциального фактора может меняться в

два-три раза, а энергии активации - на 10% [18–20]. Обратите внимание, что из измерений T_1 можно определить только частоту диффузионных скачков, но не коэффициенты диффузии. Соответственно, для оценки D необходима дополнительная информация о механизме диффузии.

2.2 Теоретические методы

Как следует из обсуждения в секции 1.2, для расчета характеристик диффузионных процессов, таких как коэффициент диффузии или энергия активации, необходимо описывать процессы миграции отдельных атомов или дефектов кристаллической решетки. Поэтому теоретические исследования диффузионных свойств материалов, как правило, подразумевают использование методов атомистического моделирования.

Одним из таких методов является молекулярная динамика. В зависимости от используемых приближений молекулярно-динамические расчеты можно разделить на два класса: классические (МД) и квантовые (КМД).

В МД расчетах динамика атомов исследуемой системы моделируется движением ансамбля взаимодействующих материальных точек. Расчет траектории движения каждой из точек, моделирующей атом, производится на основе численного решения уравнений движения классической механики. Важным фактором, который во многом определяет достоверность результатов МД расчетов, является потенциал межчастичного взаимодействия. Как правило, потенциал имеет фиксированную функциональную форму, содержащую значительное количество коэффициентов (для однокомпонентных систем $30 \div 60$). Функциональная форма потенциала и значения ее коэффициентов подбираются таким образом, чтобы в МД расчетах воспроизводились экспериментально измеренные характеристики материала или результаты более точных квантово-механических расчетов. При построении потенциала межчастичного взаимодействия обычно стремятся воспроизводить такие параметры материала как: пространственная симметрия решетки, плотность, температура плавления, упругие модули, энергии образования дефектов и т.д.

Метод МД хорошо зарекомендовал себя при решении широкого класса фундаментальных и прикладных задач. К достоинствам МД относится высокая информативность (поскольку рассчитываются траектории движения каждого атома системы) и одновременно достаточно высокая вычислительная эффективность. Последняя во многом обусловлена использованием потенциалов межатомного взаимодействия, которые позволяют полностью исключить из рассмотрения электронную подсистему. Использование эффективных потенциалов межатомного взаимодействия является одновременно и существенным недостатком МД, поскольку с их помощью не всегда удается достичь необходимой точности

воспроизведения ключевых параметров исследуемого процесса. Это, в свою очередь, ограничивает достоверность полученных результатов и, как следствие, область применимости МД.

В случаях, когда точности классической МД недостаточно, прибегают к использованию метода квантовой молекулярной динамики. Основное отличие КМД от МД заключается в явном учете перераспределения электронной плотности в процессе динамики системы. В этом случае нет необходимости вводить эффективный потенциал межатомного взаимодействия, поскольку закон взаимодействия ионов друг с другом и с распределенным зарядом электронов известен. Таким образом, на каждом шаге молекулярно-динамического интегрирования рассчитывается распределение электронной плотности, соответствующее данному положению ионов в расчетной ячейке. Далее, вычисляются силы, действующие на ионы, производится их смещение. На следующем шаге вновь производится расчет распределения плотности электронов и т.д.

Достоинствами КМД является высокая точность и универсальность метода. Однако, поскольку расчет распределения электронной плотности требует большого количества вычислений, КМД является очень ресурсоемким методом. Это накладывает существенные ограничения на число атомов в расчетной ячейке (≤ 500) и длину траекторий (≤ 10 пс). Для сравнения, классическая МД позволяет моделировать системы, состоящие из десятков миллионов атомов, а длина траекторий может достигать сотен наносекунд.

Итак, в этой работе будут использоваться две основные методики описания вещества на атомном масштабе - это классическая и квантовая молекулярная динамика. Обсудим как эти методики могут быть использованы для исследования диффузионных свойств материалов. Для удобства, рассмотрим отдельно статические и динамические методы расчета.

2.2.1 Статические методы расчета

Все статические методы расчета в той или иной степени основаны на теории переходного состояния (ТПС). В рамках ТПС предполагается, что система может перейти из данного состояния A в некоторое новое B только посредством образования активированного комплекса (АК). Образование АК требует затрат энергии, поэтому переход между состояниями связан с преодолением энергетического барьера.

В ТПС также делается допущение, что каждое образование АК приводит к переходу в новое состояние, кроме того АК находится в равновесии с исходными состояниями (A и B). Благодаря этим предположениям ТПС позволяет оценить константу скорости перехода из A в B как равновесный поток между этими состояниями. Если x_1 - координата реакции, а q - ее значение в седловой точке, то выражение для константы скорости примет вид:

$$k_{A \rightarrow B} = \frac{1}{2} \left\langle \left| \frac{dx_1}{dt} \right| \cdot \delta(x_1 - q) \right\rangle_A \quad (2.6)$$

$\delta(x)$ - дельта-функция, а угловые скобки обозначают усреднение по области фазового пространства, в данном случае, относящейся к состоянию A :

$$\langle f \rangle = \frac{\iint f(\vec{x}, \vec{p}) \exp(-H(\vec{x}, \vec{p})/kT) d\vec{x} d\vec{p}}{\iint \exp(-H(\vec{x}, \vec{p})/kT) d\vec{x} d\vec{p}} \quad (2.7)$$

$H(\vec{x}, \vec{p})$ - Гамильтониан системы, а $\vec{x}$ и $\vec{p}$ - вектор координат и импульсов атомов системы.

Множитель $1/2$ в (2.6) возникает из-за того, что выражение в треугольных скобках учитывает как поток из A в B , так и наоборот, а нас интересует переход только в одном направлении. Обратите внимание, что в (2.6) не входят характеристики состояния B , а равновесность потока в новое состояние обеспечивается Больцмановским взвешиванием при усреднении (2.7).

Если масса активированного комплекса m в процессе реакции не меняется, то производная координаты реакции в (2.6) есть просто тепловая скорость. Учитывая это, можно упростить (2.6):

$$k_{A \rightarrow B} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \left\langle \delta(x_1 - q) \right\rangle_A \quad (2.8)$$

Из (2.8) следует, что скорость перехода в новое состояние определяется вероятностью обнаружить систему, находящуюся в состоянии A , на седловой точке. Действительно, как обсуждалось в начале этого подраздела, в рамках ТПС считается, что каждое образование АК приводит к переходу в новое состояние.

Обратите внимание, что усреднение (2.7) можно упростить, если задаться конкретным видом Гамильтониана системы. Так, в гармоническом приближении константа скорости задается следующим выражением:

$$k_{A \rightarrow B} = \nu_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2.9)$$

E_a - энергия образования активированного комплекса, применительно к задаче диффузии под ней понимается энтальпия миграции. Предэкспоненциальный фактор ν_0 задается выражением

$$\nu_0 = \frac{\prod_i^N \nu_i^{gr}}{\prod_i^{N-1} \nu_i^{tr}} \quad (2.10)$$

N - число колебательных степеней свободы, ν_i^{gr} и ν_i^{tr} - частоты i -й нормальной моды в основном и переходном состояниях соответственно.

Обсудим как ТПС может использоваться для исследования диффузионных процессов. В качестве примера рассмотрим смещение вакансии, схематично показанное на рис. 2.3а. Характерная зависимость энергии системы от величины смещения атома для этого случая представлена на рис. 2.3б.

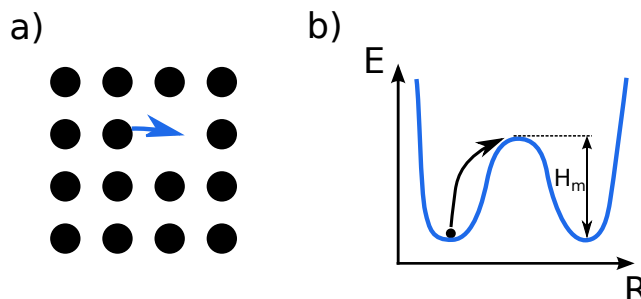


Рис. 2.3: Схема последовательности шагов в экспериментах по диффузии меченных атомов.

Как видно из рис. 2.3 б, в качестве состояний A и B удобно взять систему до и после диффузионного скачка. Тогда $k_{A \rightarrow B}$ есть просто частота диффузионных скачков. В соответствии с (2.9), для ее расчета необходимо определить энергию образования активированного комплекса или, что эквивалентно, энтальпию миграции.

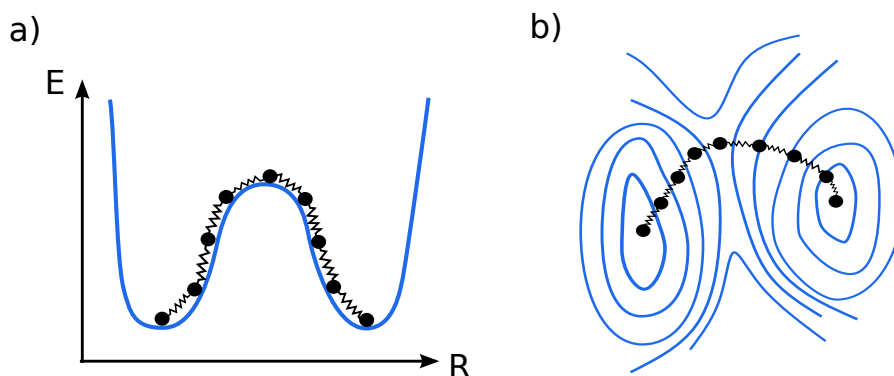


Рис. 2.4: Принцип работы метода упругой ленты. рис.а - характерная зависимость энергии от координаты реакции, рис.б - определение оптимального пути реакции в двумерной геометрии.

Одной из наиболее распространенных методик расчета энтальпии миграции является метод упругой ленты (Nudged Elastic Band method) [21, 22], для краткости будем использовать сокращение МУЛ. Принцип его работы схематично проиллюстрирован на рис.2.4. Основная идея метода заключается в минимизации энергии ансамбля связанных копий (реplik) исходной системы, отличающихся координатой реакции. В нашем случае координатой реакции является величина смещения прыгающего атома.

В процессе реакции (диффузионного скачка) каждый из атомов системы может смещаться из своего положения равновесия. Как следствие, на атомы будет действовать сила, стремящаяся вернуть их обратно, обозначим ее $\vec{F}^t$ и будем называть “реальная сила”.

Помимо реальной силы в МУЛ расчетах вводится дополнительная сила $\vec{F}^s$, задающая взаимодействие между репликами, назовем ее “сила натяжения”. Сила натяжения, действующая на i -ю реплику пропорциональна величине отклонения координат ее атомов от положений атомов соседних реплик:

$$\vec{F}_i^s = k(|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i| - |\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}|) \quad (2.11)$$

k - внешний параметр метода, аналог константы жесткости пружины; $\vec{R}_i$ - координатный вектор атомов i -й реплики. Далее, зная координаты атомов каждой из реплик, можно ввести локальный вектор касательной $\vec{\tau}_i$ и нормали $\vec{n}_i$ к траектории упругой ленты. Тогда общая сила, минимизируемая при расчете оптимального пути перехода между двумя заданными состояниями, определяется выражением:

$$\vec{F}_i = (\vec{F}_i^t \cdot \vec{n}_i) + (\vec{F}_i^s \cdot \vec{\tau}_i) \quad (2.12)$$

Таким образом, минимизируется компонента реальной силы, перпендикулярная к направлению траектории ленты, и составляющая силы натяжения ленты, направленная по касательной к ее траектории. Минимизация только нормальной компоненты реальной силы позволяет удерживать атомы реплики от “скатывания” в положение равновесия, которое обеспечивается тангенциальной компонентой. В то же время, минимизация касательной компоненты силы натяжения позволяет препятствовать чрезмерному удлинению пути реакции.

Когда путь миграции атома в соседний вакантный узел известен, из энергии переходного состояния можно оценить энтальпию миграции. Обратите внимание, что МУЛ расчеты не позволяют определить коэффициент диффузии, поскольку для этого необходимо знать частоту попыток диффузионных скачков ν_0 (см. 1.20). Ее можно оценить из гармонической ТПС по формуле (2.10). Обратите внимание, что в приближении Эйнштейна (колебания атомов кристалла независимы) частоты в числителе и знаменателе (2.10) сократятся. Тогда ν_0 будет равна Эйнштейновской частоте колебаний прыгающего атома.

Подводя итог отметим, что основным достоинством статических расчетов являются низкие затраты вычислительных ресурсов. Среди существенных недостатков можно выделить возможность определения частоты попыток диффузионных скачков только в гармоническом приближении, а также необходимость априорной информации о начальном и конечном состояниях системы. Тем не менее, статические расчеты, в частности метод

упругой ленты, удобно использовать для оценки коэффициентов диффузии, особенно в случае простых механизмов атомных смещений. Однако этот тип расчетов едва ли может быть полезен при исследовании сложных многостадийных процессов, или в тех случаях, когда механизм диффузии заранее неизвестен.

2.2.2 Динамические методы расчета

Помимо статических методов расчета диффузионных свойств, существуют также и динамические. Их основная идея максимально приближена к экспериментальной постановке: поскольку диффузия - самопроизвольный процесс, достаточно лишь создать условия для ее протекания, а затем определить параметры процесса на основе последующих измерений.

Например, для определения коэффициента диффузии вакансий, достаточно поместить вакансию в расчетную ячейку и проанализировать молекулярно-динамическую траекторию системы. Обратите внимание, что, в отличие от статических методов, не делается никаких дополнительных предположений о состояниях системы до и после скачка, или о механизме диффузии. Может так получиться, что часть диффузионных скачков будет происходить по одному механизму, а часть - по другому.

Важной особенностью динамических расчетов является возможность непосредственного определения значений коэффициентов диффузии. Действительно, поскольку молекулярная динамика отслеживает движение всех атомов системы, то из скорости роста их среднеквадратичного отклонения (от начальных положений) можно определить коэффициент диффузии согласно закону Эйнштейна-Смолуховского (1.16). Если необходимо вычислить также и энергию миграции, то проводят расчеты при нескольких температурах и находят искомую величину из соотношения Аррениуса (1.20). Обратите внимание, что динамические методы, в отличие от статических, позволяют производить расчет коэффициентов диффузии даже в тех случаях, когда соотношение Аррениуса не выполняется.

Таким образом, расчет характеристик диффузионных процессов из динамических расчетов является наиболее точным и полным. Во-первых, он позволяет определить не только значение энергии миграции, но и предэкспоненциальный фактор. Кроме того, не требуется дополнительных предположений о механизме диффузии. Однако динамические методы обладают существенно большей вычислительной сложностью, чем статические.

Кроме того, динамические расчеты естественным образом наследуют временные ограничения, присущие методу моделирования (МД или КМД). Так, если максимальная длина траектории составляет около 10 пс (характерное значение для КМД), а за это время в системе успевает произойти один-два диффузионных скачка, то рассчитать коэффициент

диффузии из этой траектории не получится. Тем не менее, используя некоторые свойства термически-активируемых процессов, эти временные ограничения можно ослабить. Для этого служат методы ускоренной молекулярной динамики.

Методы ускоренной молекулярной динамики

Прямое моделирование процессов методом молекулярной динамики ограничено по времени в силу вычислительной сложности метода. Напомним, что для классической МД характерная максимальная длина траектории составляет сотни наносекунд, а для квантовой - около 10 пикосекунд. Однако существуют вычислительные методики, позволяющие преодолеть эти ограничения и моделировать динамику системы на больших временах.

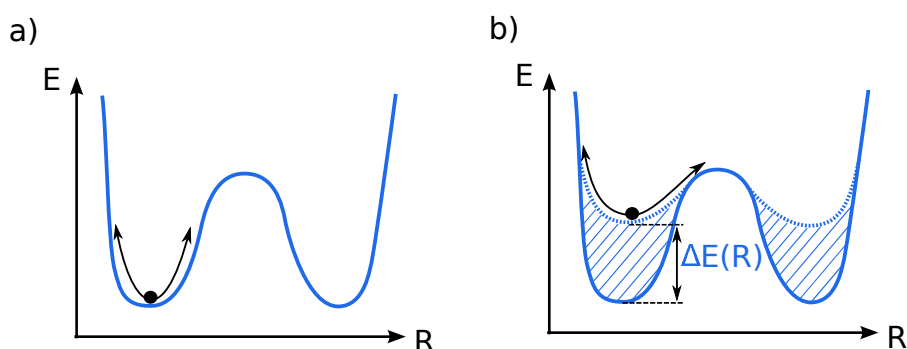


Рис. 2.5: Принцип работы метода гипердинамики. рис.а и b - оригинальная и модифицированная поверхность потенциальной энергии системы.

Одной из таких методик является гипердинамика (hyperdynamics) [23]. Идея метода проиллюстрирована на рис.2.5 и заключается в том, что в ходе динамики системы ее потенциальный рельеф $E(\vec{R})$ модифицируется таким образом, чтобы предотвратить (или снизить вероятность) повторного посещения одних и тех же областей фазового пространства. Это достигается за счет добавления неотрицательного потенциала смещения $E(\vec{R}) \rightarrow E(\vec{R}) + \Delta E(\vec{R})$. При использовании метода делается допущение, что динамика системы (до и после добавления потенциала смещения) описывается теорией переходного состояния, кроме того, потенциал смещения должен обращаться в ноль вблизи седловых точек.

Одним из главных преимуществ гипердинамики является точное воспроизведение относительных скоростей перехода из данного состояния. Что не менее важно, корректно описывается последовательность состояний, которые система посещает в процессе динамики (state-to-state dynamics). Таким образом, при использовании гипердинамики, система будет посещать те же состояния и с теми же относительными частотами, что и в неускоренном расчете. Это достигается за счет того, что потенциал смещения не модифицирует

энергию системы вблизи седловых точек. Другим достоинством метода является экспоненциальная зависимость фактора ускорения от $\Delta E(\vec{R})$ (усредненной по траектории), что позволяет существенно сократить затраты вычислительных ресурсов.

Наиболее существенным недостатком гипердинамики является необходимость построения потенциала смещения, поскольку это само по себе является нетривиальной задачей. Предложено множество методик задания $\Delta E(\vec{R})$, однако универсального подхода к решению данной проблемы на сегодняшний день не существует [24, 25].

Идея модификации поверхности потенциальной энергии системы используется и в метадинاميке [26]. Этот метод применяется для задач, в которых можно выделить небольшое количество степеней свободы (коллективных переменных), определяющих динамику системы.

В этом случае многократное посещение локальных минимумов энергии предотвращается путем “осаждения” отталкивающих центров (как правило, Гауссанов) вдоль молекулярно-динамической траектории системы. Проводя аналогию с гипердинамикой, можно сказать, что потенциал смещения создается “на лету” путем введения эффективного отталкивания от точек (в пространстве коллективных координат), которые система уже посетила. Таким образом, в процессе динамики потенциал смещения постепенно заполняет потенциальную яму, в которой находилась система, и вытесняет траекторию в соседний локальный минимум.

Метадинамика может применяться для оценки барьеров перехода в соседние состояния. Следует отметить, что для повышения точности этих оценок, как и в гипердинамике, необходимо отслеживать, чтобы потенциал смещения обращался в ноль вблизи седловых точек. Очевидным недостатком метадинамики является невозможность воспроизведения даже относительных скоростей перехода в другие состояния, их можно только оценить на основе рассчитанных барьеров миграции. Кроме того, в отличие от гипердинамики, метадинамика не воспроизводит последовательность и частоты посещения различных состояний. Как следствие, метадинамика может использоваться для приближенной оценки рельефа поверхности потенциальной энергии, но не для моделирования динамики системы.

Как видно из обсуждения выше, методы ускоренной молекулярной динамики, модифицирующие поверхность потенциальной энергии, обладают либо недостаточной универсальностью (как гипердинамика), либо не позволяют корректно воспроизводить динамику системы (как метадинамика). Однако уменьшить время пребывания траектории в данной потенциальной яме можно и без изменения ее глубины - можно просто поднять температуру. Эта идея используется в методе температурно-ускоренной динамики (temperature-accelerated dynamics).

Разумеется, если мы просто повысим температуру, то из-за различия энтропий миграции в разные состояния в системе могут начать происходить события, которых не было бы при низкой температуре. Соответственно, эти события придется отфильтровывать, а для этого необходимо знать энергию миграции в соответствующее состояние, вычислить которую можно, например, методом упругой ленты.

Итак, расчет возможных путей перехода системы в новые состояния методом температурно-ускоренной динамики производится следующим образом. Пусть необходимо моделировать эволюцию системы при некоторой температуре T_{low} . Для этого ее сначала нагревают до T_{high} , а затем производят расчет молекулярно-динамической траектории до первого перехода в новое состояние. Как только это событие фиксируется, траектория системы сохраняется, и производится МУЛ расчет энергии соответствующего переходного состояния. Затем сохраненная траектория восстанавливается, осуществляется ее отражение в исходную потенциальную яму (например, путем обращения скоростей), и динамика системы продолжается до следующего события.

Таким образом составляется список событий, происходящих в системе при повышенной температуре T_{high} . Для каждого из событий известно время t_{high} , когда оно произошло, и энергия соответствующего барьера E_m . Пользуясь соотношением Аррениуса (1.19), для каждого события можно вычислить время t_{low} , когда оно произошло бы при исходной температуре:

$$t_{low} = t_{high} \cdot \exp \left[\frac{E_m}{kT} \left(\frac{1}{T_{low}} - \frac{1}{T_{high}} \right) \right] \quad (2.13)$$

Выражение (2.13) позволяет определить событие, которое произойдет при T_{low} раньше других. Теперь можем обновить состояние системы в соответствии с этим событием, вновь провести нагрев до T_{high} , построить список событий, найти реакцию с минимальным t_{low} и т.д. Таким образом можно восстановить динамику системы при исходной температуре.

В отличие от методов, использующих потенциал смещения, температурно-ускоренная динамика позволяет восстановить последовательность состояний системы без дополнительной априорной информации о виде поверхности потенциальной энергии, это является основным достоинством метода. Среди других его преимуществ - значительная величина фактора ускорения, определяемая (2.13).

Однако температурно-ускоренная динамика имеет свои недостатки. Во-первых, она предполагает, что события не влияют друг на друга, то есть они нескоррелированы. Во многих случаях это является слишком грубым допущением. Во-вторых, игнорируется возможность вариации частоты попыток с температурой, которая может проявляться вследствие эффектов ангармонизма.

Чтобы избежать этих недостатков, необходимо отказаться от нагрева системы. В этом

случае расчет может быть ускорен путем моделирования динамики нескольких статистически независимых копий исследуемой системы. Алгоритм ускоренной молекулярной динамики, использующий эту идею, называется методом параллельных реплик (parallel replica dynamics), или кратко МПР [27].

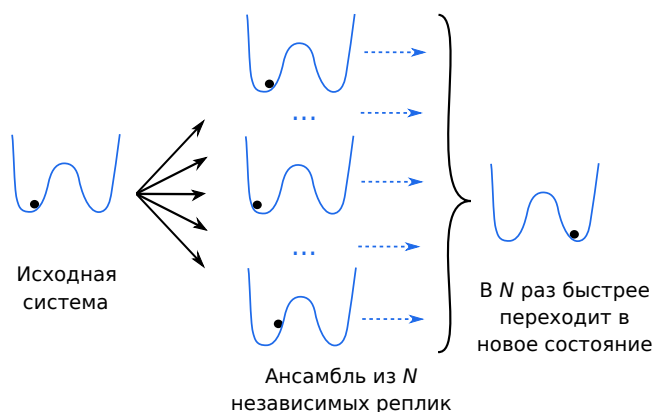


Рис. 2.6: Принцип работы метода параллельных реплик.

Принцип работы МПР проиллюстрирован на рис.2.6. Ускорение расчета достигается за счет того, что ансамбль из N статистически независимых молекулярно-динамических траекторий (находящихся в одной потенциальной яме) исследует фазовое пространство примерно в N быстрее, чем одна траектория. Соответственно, время ожидания перехода системы (т. е. хотя бы одной траектории ансамбля) в новое состояние сокращается также в N раз.

Основное предположение, используемое в МПР, заключается в том, что исследуемый процесс подчиняется кинетике первого порядка. Кроме того, время ожидания перехода системы в новое состояние должно быть много больше времени самого перехода (т.н. редкие события). Характерным примером такого процесса является диффузия или химическая реакция при достаточно низкой температуре. Универсальность и отсутствие дополнительных приближений делает метод параллельных реплик одним из самых точных подходов ускоренной молекулярной динамики.

Платой за очевидные преимущества метода является его вычислительная сложность. Действительно, расчет траекторий N реплик требует также и в N раз больше ресурсов. Кроме того, фактор ускорения МПР также достаточно скромный, поскольку составляет чуть меньше N .

Тем не менее, благодаря точности и универсальности МПР зачастую не имеет альтернативы, что делает его незаменимым при решении широкого класса фундаментальных и прикладных задач. Поскольку и эта работа посвящена разработке и использованию МПР, обсудим его несколько подробнее.

2.2.3 Метод параллельных реплик

Как уже отмечалось выше, метод параллельных реплик разработан для ускорения процесса, подчиняющегося кинетике первого порядка. В первом приближении также допустим, что происходящие события абсолютно независимы (впоследствии мы откажемся от этого предположения), то есть исследуемый процесс представляет собой Пуассоновский поток. Тогда распределение вероятности времени ожидания следующего события задается выражением:

$$p(t) = k \cdot \exp(-kt) \quad (2.14)$$

k - константа скорости исследуемого процесса, или, что то же самое, средняя частота совершения событий в системе.

Если же имеется не одна, а N эквивалентных статистически независимых траекторий, то частота попыток перехода в новое состояние увеличится в N раз. Следовательно, и константа скорости также вырастет пропорционально числу траекторий. Тогда выражение (2.14) для ансамбля из N реплик примет вид:

$$p_N(t) = k \cdot N \cdot \exp(-k \cdot N \cdot t) \quad (2.15)$$

Обозначим $t_{sum} = Nt$ и учтем, что $p(t)dt = p(t \cdot N)Ndt$. В новых переменных (2.15) можно переписать следующим образом:

$$p_N(t_{sum}) = k \cdot \exp(-kt_{sum}) \quad (2.16)$$

Сопоставляя (2.16) с исходным распределением (2.14), видим, что они полностью эквивалентны с точностью до замены t на t_{sum} . Следовательно, расчет динамики системы на нескольких репликах не изменяет распределения вероятности времени ожидания, но ускоряет время расчета в N раз. Следует отметить, что на практике коэффициент ускорения несколько ниже из-за накладных расходов, возникающих при реализации алгоритма.

В отличие от остальных рассмотренных методов ускоренной молекулярной динамики, МПР способен учитывать взаимосвязанные, то есть динамически скоррелированные события. Для этого расчет траектории продолжается (в течение некоторого времени) и после перехода в новое состояние, это дает скоррелированным событиям возможность произойти. Таким образом, для корректного использования МПР распределению (2.14) должны подчиняться только первичные события, а все скоррелированные будут учтены отдельно.

Алгоритм МПР

Остановимся подробнее на конкретных особенностях реализации метода параллельных реплик. Подробная блок-схема алгоритма приведена на рис.2.7. Здесь и далее для конкретики будем говорить о деталях реализации применительно к задаче диффузии.

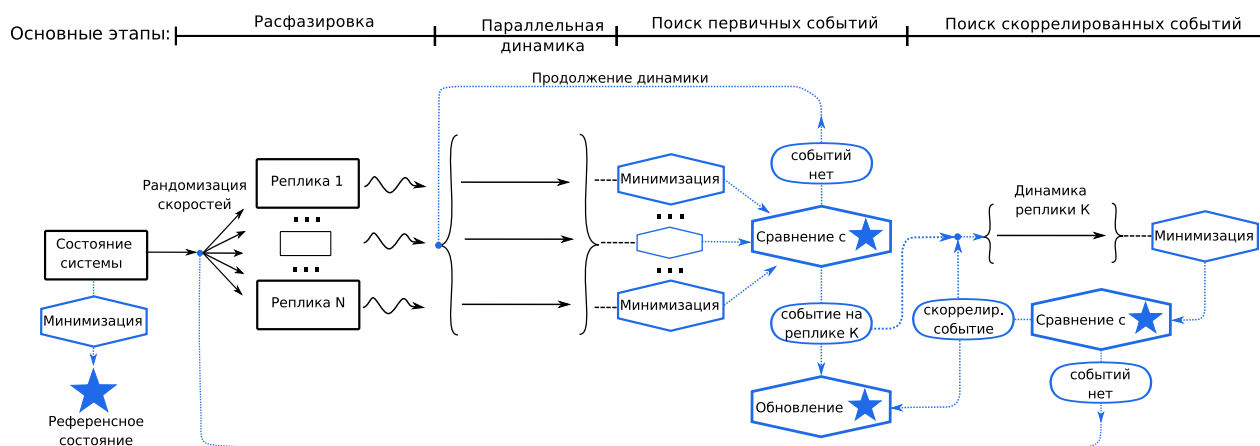


Рис. 2.7: Схема работы метода параллельных реплик.

Как следует из рис.2.7, алгоритм метода параллельных реплик можно представить в виде последовательности нескольких основных стадий:

1. Задание начальных условий.
2. Создание реплик и расфазировка.
3. Параллельная динамика.
4. Поиск первичных событий.
5. Поиск скоррелированных событий.

Далее обсудим каждую из стадий несколько подробнее.

Любой молекулярно-динамический расчет начинается с задания начальных условий. Обычно для этого достаточно определить набор координат и скоростей атомов системы, соответствующий заданным условиям (давлению, температуре и т.д.). Однако в расчетах методом параллельных реплик необходимо также идентифицировать потенциальную яму, в которой находится траектория. Это делается с помощью построения референсного состояния (РС). Применительно к задаче диффузии РС строится путем минимизации потенциальной энергии системы. Минимизация позволяет избавиться от тепловых колебаний атомов и определить равновесное положение диффундирующего объекта (например,

дефекта кристаллической решетки). Таким образом, начальные условия МПР расчетов задаются двумя точками в фазовом пространстве (или, что эквивалентно, двумя наборами координат и скоростей): одна из них соответствует исследуемой температуре, другая является “проекцией” первой на плоскость нулевых температур.

Далее, когда начальные условия расчета определены, необходимо построить пучок МД траекторий, соответствующих тому же РС, но статистически независимых друг от друга. Для этого служит стадия расфазировки, в ходе нее каждая реплика совершает следующий набор действий:

1. Копирует текущее состояние системы.
2. Меняет микроскопическое распределение скоростей, оставляя температуру системы неизменной. Этого можно добиться, например, заданием Максвелловского распределения скоростей, соответствующего текущей температуре системы.
3. Запускает динамику системы на короткое время t_{deph} . Это нужно, чтобы изменились не только скорости, но и координаты атомов системы.
4. Повторяет пункты 2-3 N_{deph} раз.

Параметр t_{deph} определяет длительность отдельной итерации расфазировки, а N_{deph} - число итераций. Таким образом, в процессе расфазировки реплики расходятся в фазовом пространстве от начального состояния, что впоследствии гарантирует независимость МД траекторий каждой из них. Обратите внимание, что t_{deph} должен быть достаточно большим, (как минимум, порядка нескольких периодов тепловых колебаний) иначе к началу следующей стадии в системе не успеет установиться равновесное распределение скоростей. С другой стороны, суммарное время расфазировки $t_{deph} \cdot N_{deph}$ должно быть много меньше характерного времени ожидания события.

После расфазировки начинается стадия параллельной динамики. В ходе нее каждая из реплик производит независимый расчет своей МД траектории. Именно за счет параллельной динамики и обеспечивается ускорение МПР. Однако динамику нужно периодически прерывать (каждые t_c шагов), чтобы определить, не произошло ли в системе событий.

На этапе поиска первичных событий, аналогично стадии построения РС, каждая из реплик минимизирует энергию конечного состояния своей траектории (при этом само состояние также сохраняется). Затем полученная конфигурация сопоставляется с референсным состоянием. Если ни один атом системы не сместился на расстояние больше порогового (обозначим его Δ), считается, что событий не произошло. В этом случае каждая реплика восстанавливает свое последнее (сохраненное) состояние, и вновь запускается стадия параллельной динамики.

Если же детектируется смещение атома с амплитудой, превышающей Δ , значит в системе произошел диффузионный скачок. После скачка производится обновление РС, и производится поиск скоррелированных событий.

Стадия поиска скоррелированных событий начинается с того, что реплика, на которой было детектировано первичное событие, продолжает свою траекторию в течение t_{corr} шагов. Предполагается, что если скоррелированное событие может произойти, то это случится за t_{corr} или быстрее. Дальнейшая часть стадии очень похожа на поиск первичных событий с той лишь разницей, что в ней принимает участие только одна реплика. Как и при поиске первичных событий, производится минимизация последней конфигурации траектории и сопоставление максимального атомного смещения (относительно РС) с пороговым значением Δ . Если детектируется событие, то траектория реплики продлевается еще на t_{corr} шагов, и так до тех пор, пока событий зарегистрировано не будет. В этом случае текущее состояние реплики используется для построения нового пучка независимых траекторий, то есть начинается следующая итерация алгоритма МПР.

Кратко просуммируем основные этапы алгоритма МПР. После задания начальных условий запускается расфазировка, в ходе которой траектории реплик “забывают” свое начальное состояние, но остаются в той же потенциальной яме. Затем запускается параллельная динамика статистически независимых реплик, которая периодически прерывается для поиска первичных событий. Если поиск не дал результатов, то продолжается стадия параллельной динамики. Если же событие зарегистрировано, то траектория соответствующей реплики дополнительно продолжается с целью обнаружения скоррелированных событий. Если такое событие произошло, то траектория продолжается снова. Если же события не было, то запускается следующая итерация МПР: расфазировка, параллельная динамика, поиск событий и т.д.

Глава 3

Разработка и оптимизация МПР для ускорения квантовой МД

В последние годы роль компьютерного моделирования в материаловедении постоянно возрастает. Одним из наиболее точных методов расчета свойств материалов является теория функционала плотности (ТФП). Обладая высокой точностью, расчеты методом ТФП являются и наиболее ресурсоемкими.

В зависимости от моделируемой системы, конкретной реализации метода и выбранных приближений, моделируемое время динамики системы (длина траектории), и максимально число атомов в расчетной ячейке могут несколько различаться. Тем не менее, существенно превзойти типичные ограничения в несколько пикосекунд и несколько сотен атомов на расчетную ячейку, как правило, не удается.

Причем, ограничения связаны скорее не с недостатком вычислительных ресурсов, а с законами масштабируемости метода. Действительно, при увеличении числа ядер, задействованных в расчете, быстро возрастают также и затраты на межпроцессорную коммуникацию. Эффективность распараллеливания вычислений падает, и дальнейшее увеличение объема задействованных ресурсов не приводит к ускорению расчета.

Единственным способом увеличения длины траектории является увеличение времени счета, которое, в свою очередь, ограничено разумными пределами в одну-две недели. Таким образом, квантовую молекулярную динамику (КМД) напрямую удастся применять только для процессов, протекающих за времена порядка или менее нескольких пикосекунд.

Развитие подходов и алгоритмов, позволяющих расширить область применимости КМД на более медленные процессы, представляет большой интерес для решения широкого класса прикладных задач. Одной из таких задач является расчет диффузионных свойств материалов. Данная работа посвящена разработке методов ускорения квантовой

молекулярной динамики, в качестве примера рассмотрена задача расчета коэффициентов диффузии вакансий в алюминии.

3.1 Оптимизация параметров МПР

В предыдущей главе подробно обсуждались стадии работы метода параллельных реплик. Работа каждой из стадий регулируется входными параметрами. Несмотря на то, что некоторые из них могут существенным образом влиять на результаты расчета, вопрос выбора оптимальных параметров МПР в литературе подробно не обсуждается. Поэтому в данной главе будет исследована зависимость результатов работы алгоритма от входных параметров.

Главными результатом работы МПР является таблица времен регистрации событий и последовательность снимков системы в соответствующие моменты времени. Обратите внимание, что в данной работе мы ограничиваемся исследованием диффузионных процессов, которые как правило изотропны во времени. Соответственно, на данном этапе удобнее анализировать не времена отдельных событий, а их среднюю частоту (которая предполагается постоянной).

В качестве примера изотропного во времени диффузионного процесса была рассмотрена диффузия вакансий в алюминии. Технические параметры расчета частоты диффузионных скачков приведены в следующем подразделе.

Методика проведения расчетов

Для исследования влияния параметров МПР на среднюю частоту регистрации событий будем использовать метод классической молекулярной динамики, поскольку он является одним из наиболее вычислительно-эффективных методов атомистического моделирования. МД расчеты, которые будут обсуждаться ниже, проведены с помощью вычислительного кода LAMMPS [28]. Для описания межатомного взаимодействия использовался потенциал в форме погруженного атома, параметризованный *Mishin и Zope* [29].

Начальные позиции атомов системы задавались таким образом, чтобы они образовали гранецентрированную кубическую решетку с периодом 4.05 Å. Расчетная ячейка представляет собой куб с ребром длиной в 3 периода решетки и содержит 107 атомов (один узел вакантный). На подготовительной стадии расчета кристалл релаксировался к нулевым значениям тензора напряжений и температуре 800 K. После выхода системы на равновесие термостат и баростат отключались, дальнейший расчет проводился в микроканоническом ансамбле. При интегрировании уравнений движения использовался шаг по

времени 1 фс. Типичная длина МД траекторий составляет 10 нс, как правило, за это время успевает произойти более тысячи диффузионных скачков.

Чтобы изолировать влияние параметров отвечающих за регистрацию событий от эффектов расфазировки и поиска скоррелированных событий (декорреляции) было проведено два типа расчетов. Первый - это стандартные МД-расчеты, в ходе которых записывались снимки системы каждые 100 фс. В последствии эти последовательности снимков обрабатывались с различными наборами параметров и проводилось сопоставление полученных результатов. Обратите внимание, что обработка одной и той же траектории не только позволяет сэкономить вычислительные ресурсы, но и исключает нежелательные случайные ошибки.

Для исследования влияния расфазировки и декорреляции, вместо стандартного МД были проведены МПР расчеты. Каждый из них запускался на 4-х репликах, параметр сходимости алгоритма минимизации энергии системы (E_{diff}) выбирался равным 10^{-6} , а величина порогового смещения (Δ) принималась 2 Å. Причина выбора именно этих значений будет ясна из дальнейшего обсуждения.

Результаты и обсуждение

Обсуждение результатов начнем с расчетов первого типа (обработка записанной траектории). Из всех параметров, управляющих регистрацией событий, величина порогового смещения Δ является, пожалуй, наиболее наглядным, с него и начнем. Зависимость частоты регистрации событий ν_j от порогового смещения Δ представлена на рис.3.1, еще раз отметим, что каждая точка на графике получена путем обработки одной и той же траектории.

Сначала обратим внимание на синюю кривую, полученную для жестких параметров сходимости $E_{diff} = 10^{-6}$. В этом случае ν_j не зависит от Δ в диапазоне $\Delta < 2.8$ Å, а затем скачком падает практически до нуля. Следует отметить, что такое поведение является ожидаемым. Действительно, поскольку алюминий имеет ГЦК решетку с периодом около 4.05 Å, то радиус первой координационной сферы R_{nn} составляет 2.86 Å, это же значение является и характерной длиной диффузионного смещения. Тогда если $\Delta > R_{nn}$, то алгоритм не детектирует подавляющее большинство диффузионных событий. Отсюда следует, что величину порогового смещения можно выбирать *a priori* из геометрических соображений.

Однако, как следует из рис. 3.1, при использовании более слабых критериев сходимости алгоритма минимизации к выбору значения Δ нужно отнестись с большей осторожностью. Действительно, в этом случае ступенчатая зависимость $\nu_j(\Delta)$ сглаживается, что может

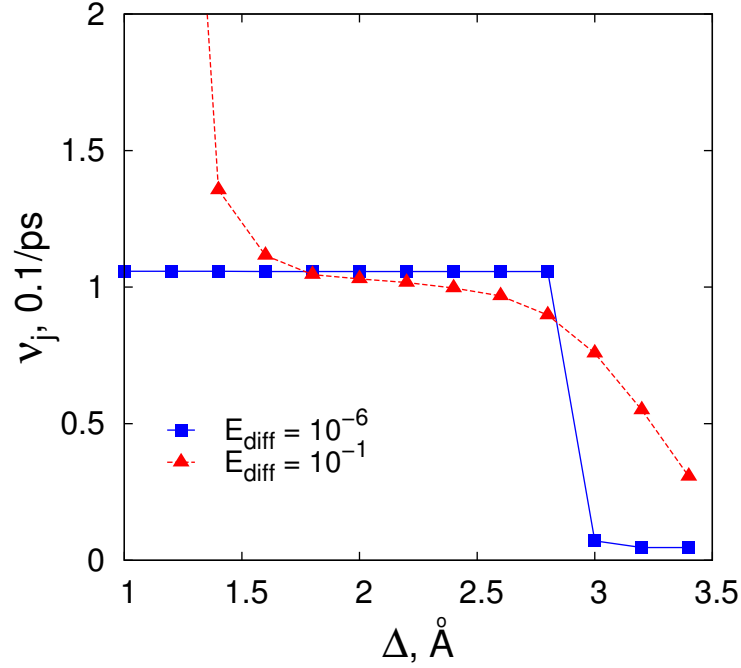


Рис. 3.1: Зависимость средней частоты диффузионных скачков от величины порогового смещения. $t_c = 800$ фс.

служить источником дополнительных ошибок. Поскольку использование жестких критериев сходимости зачастую нежелательно из-за увеличения накладных вычислительных расходов (особенно для ресурсоемкой квантовой МД), наиболее оптимальным представляется использование $\Delta \approx (0.7 - 0.9)R_{nn}$. Поэтому в дальнейшем зададимся значением $\Delta = 2 \text{ Å}$.

Как следует из рис.3.1, частота регистрации событий зависит не только от Δ , но и от критериев сходимости алгоритма минимизации. Чтобы исследовать эту зависимость подробнее были также проведены расчеты первого типа. Их результаты приведены на рис.3.2, где ν_j представлена как функция E_{diff} .

Из графика на рис.3.2 видно, что частота событий остается постоянной при изменении E_{diff} в диапазонах $10^{-1} - 3 \cdot 10^{-2}$ и $10^{-6} - 10^{-8}$. При $E_{diff} \leq 10^{-6}$ частота скачков выходит на стационар, поскольку остаточные отклонения атомов от их равновесных положений в узлах кристаллической решетки становятся существенно меньше расстояния до ближайшего соседа, и, соответственно, порогового смещения Δ . Работу механизма детектирования событий в этой области значений E_{diff} можно считать достоверной.

Наличие плато при E_{diff} от 10^{-1} до $3 \cdot 10^{-2}$ вызвано тем, что при слабых критериях сходимости минимизация не избавляется от тепловых смещений атомов, и, как следствие, происходит значительное количество ложных срабатываний алгоритма детектирования

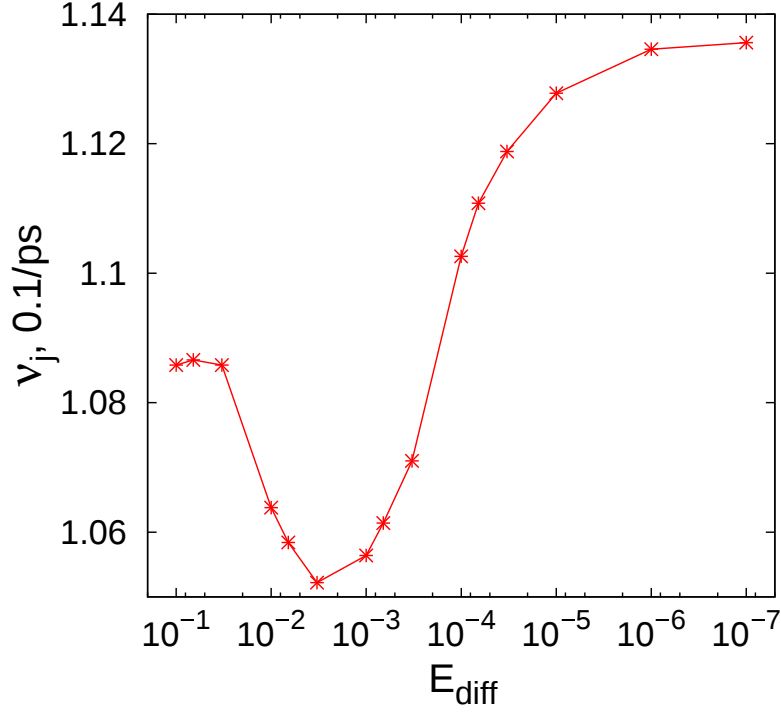


Рис. 3.2: Зависимость частоты детектирования событий от параметра E_{diff} . $t_c = 100$ фс, $\Delta = 2 \text{ \AA}$

диффузионных скачков. Судя по всему, ложные срабатывания происходят, когда один из атомов совершает неудачную попытку обмена местами с вакансией, причем смещение самого атома превосходит пороговое значение $\Delta = 2 \text{ \AA}$, но остальные соседи вакансии не успевают релаксировать, что вынуждает атом вернуться в исходное положение.

В этой связи интересно сопоставить зависимости $\nu_j(E_{diff})$ для различных значений интервалов между проверками на наличие событий (t_c). Соответствующие зависимости представлены на рис.3.3. Из графика видно, что при увеличении времени между проверками до 400 фс, начальное плато значительно снижается (зеленые точки), а при возрастании t_c до 800 фс - и вовсе исчезает (синие точки). Видимо, исчезновение начального плато при увеличении t_c обусловлено малым временем жизни "возбужденного" состояния, когда атом занял вакантный узел решетки, но его локальное окружение не успело релаксировать и вытеснило его обратно. Следует также отметить, что при данной температуре (800 К) характерное время диффузионного скачка составляет $t_j \approx 500$ фс, поэтому, с практической точки зрения не имеет смысла рассматривать меньше значения t_c .

Итак, подведем итоги анализа зависимости частоты регистрации событий от величины критерия сходимости минимизации. При достаточно больших значениях E_{diff} ($10^{-1} \div 3 \cdot 10^{-2}$) и частой проверке на события ($t_c < t_j$) возможны ложные срабатывания алгоритма детектирования. Уменьшение E_{diff} сперва приводит к исчезновению ложных

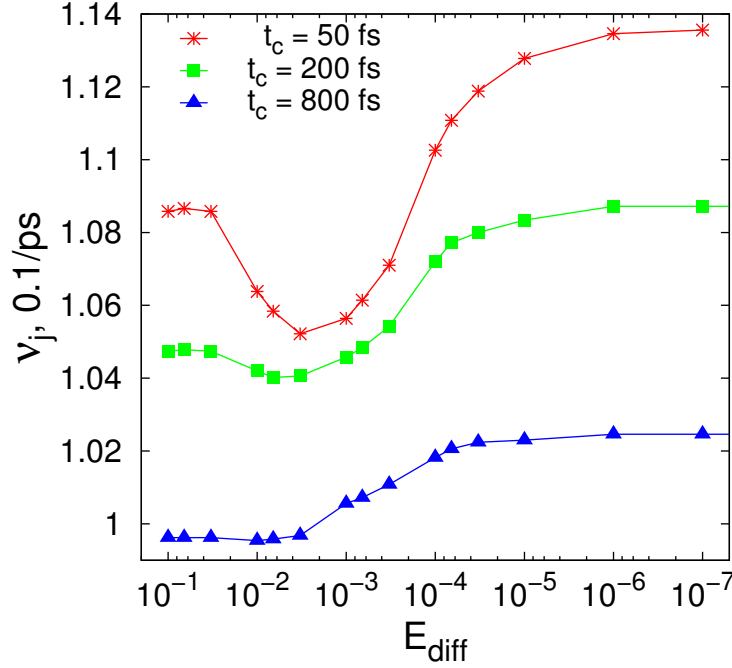


Рис. 3.3: Зависимость частоты детектирования событий от параметра E_{tol} для различных значений параметра t_c . $\Delta = 2$ Å

срабатываний, и падению частоты регистрации. Затем, поскольку минимизация сдвигает атомы все ближе и ближе к их равновесным положениям, частота регистрации растет, выходя на насыщение при $E_{diff} < 10^{-6}$.

Обратите внимание, что из рис.3.3 следует, что даже для жестких критериев сходимости минимизации ν_j зависит от t_c , причем его влияние является достаточно существенным. Остановимся на исследовании этого эффекта подробнее в следующем подразделе.

3.2 Коррекция ошибок МПР

При рассмотрении диффузии вакансий часто пренебрегают эффектами корреляции и считают последовательные диффузионные скачки случайными и абсолютно независимыми событиями. В этом приближении диффузия является пуассоновским процессом. Для того, чтобы понять, чем обусловлена зависимость частоты регистрируемых событий от интервала между проверками на наличие событий t_c , и определить оптимальное значение последнего, необходимо проанализировать некоторые свойства таких процессов.

Пусть τ - среднее время ожидания события, тогда $1/\tau$ - вероятность совершения события в единицу времени; $P_n(t)$ - вероятность того, что на момент времени t в системе будет

зарегистрировано n событий. Тогда:

$$P_n(t + dt) = (1 - \frac{dt}{\tau})P_n(t) + \frac{dt}{\tau}P_{n-1}(t) \quad (3.1)$$

Выражение (3.1) есть ни что иное, как формализованная запись следующего рассуждения. Если в системе к моменту времени $t + dt$ произошло n событий, то:

- либо на момент времени t эти n событий в системе уже произошли, и за время dt событий больше не было (первый член правой части выр.3.1);
- либо на момент времени t в системе произошло только $n - 1$ событий, а $n - \text{ое}$ случилось за время dt (второй член правой части выр.3.1).

Если в левую часть выражения (3.1) перенести члены вида $P_n(\dots)$ и устремить dt к 0, то (3.1) станет эквивалентно системе уравнений (аргумент t опускаем для краткости):

$$\begin{cases} \frac{dP_n}{dt} = \frac{1}{\tau} (P_{n-1} - P_n) \\ \frac{dP_0}{dt} = -\frac{1}{\tau} P_0 \end{cases} \quad (3.2)$$

С граничными условиями:

$$\begin{cases} P_0(0) = 1 \\ P_n(0) = 0, n > 0 \end{cases} \quad (3.3)$$

Решение системы (3.2) с условиями (3.3), дает конечное выражение для P_n :

$$P_n(t) = \left(\frac{t}{\tau}\right)^n \frac{\exp(-t/\tau)}{n!} \quad (3.4)$$

Из выражения (3.4) находим вероятность того, что в системе к моменту времени t не произойдет ни одного события: $P_0(t) = \exp(-t/\tau)$. Тогда вероятность того, что за время t_c в системе произойдет хотя бы одно событие: $P_{\geq 1}(t_c) = 1 - P_0(t_c)$. Умножая последнюю на частоту проверок на наличие событий, получим зависимость частоты регистрируемых событий от t_c :

$$\nu_j(t_c) = \frac{1}{t_c} [1 - \exp(-t_c/\tau)] \quad (3.5)$$

В выражении (3.5) множитель перед скобками соответствует частоте проверок на наличие событий, а выражение в скобках - вероятности, что за время между проверками произошло хотя бы одно событие. Как и следовало ожидать, в пределе частых проверок $t_c/\tau \rightarrow 0$ частота регистрации событий стремится к действительной частоте скачков $\nu_j \rightarrow 1/\tau$, обозначим последнюю как ν_d .

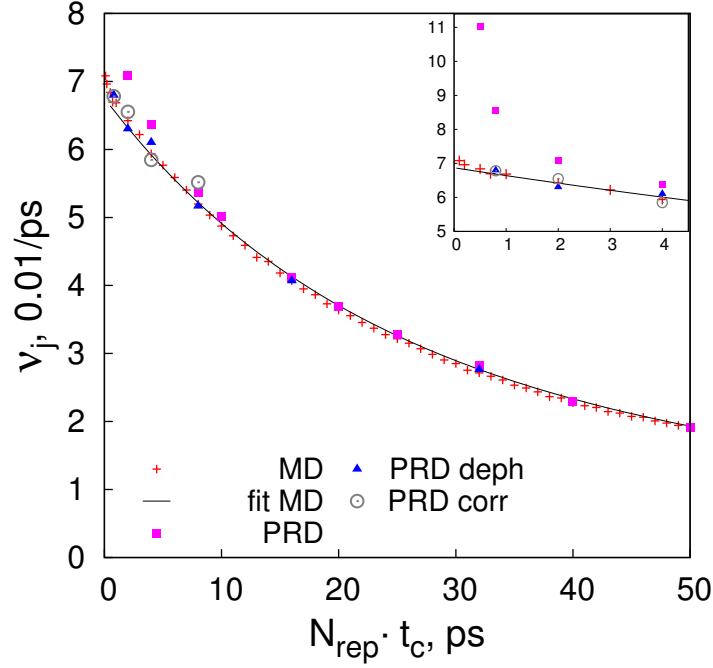


Рис. 3.4: Зависимость средней частоты регистрации событий от периода проверки на наличие событий. N_{rep} принят за 1 для серии "MD", и 4 для МПР расчетов. "MD" - обработка одной траектории; сплошная линия - интерполяция серии "MD" согласно выражению (3.5); "PRD" - МПР расчеты, постфиксы "corr" и "deph" соответствуют МПР расчетам с включенной стадией декорреляции и удлиненной стадией расфазировки; на врезке показан увеличенная область, соответствующая малым $N_{rep} \cdot t_c$.

Чтобы проверить, соответствует ли выражение (3.5) наблюдаемой зависимости ν_j от t_c , была проведена серия расчетов по обработке заранее полученной молекулярно-динамической траектории системы (см. раздел 3.1). Друг от друга расчеты этой серии отличались только параметром t_c (при этом $E_{diff} = 10^{-6}$, $\Delta = 2 \text{ \AA}$). Результаты этих расчетов приведены на рис.3.4. Красными крестами на графике показаны точки, полученные при обработке одной траектории (отмечено в легенде как "MD"), а их интерполяция согласно выражению (3.5) построена сплошной черной линией (в легенде - "fit MD").

Из графика видно, что выражение (3.5) действительно хорошо описывает наблюдаемую зависимость $\nu_j(t_c)$ в широком диапазоне t_c . Следовательно, для данного ν_j , полученного из МПР расчета с известным t_c , скорректированное значение частоты диффузионных скачков задается выражением:

$$\nu_d = \frac{-\ln(1 - t_c \cdot \nu_j)}{t_c} \quad (3.6)$$

Обратите внимание, что при выводе выражения (3.6) мы рассматривали только одну

траекторию. Тем не менее, аналогичная цепочка рассуждений может быть проведена и для ансамбля реплик, задействованных в МПР расчете, если время, проведенное системой в фазе декорреляции, много меньше суммарного времени расчета по всем репликам (что выполняется практически всегда). В этом случае, для МПР расчета на N_{rep} репликах, t_c в выражении (3.6) нужно заменить на $t_c \cdot N_{rep}$, поскольку это минимальное время между последовательными событиями в МПР расчете. Поскольку для увеличения коэффициента ускорения (speed-up) МПР расчета часто стремятся увеличить число реплик, скорректированное выражение (3.6) для МПР расчетов особенно актуально.

Выше мы рассмотрели влияние параметров регистрации событий, которое исследовалось путем обработки одной и той же МД траектории. Пришло время обсудить эффект от настроек стадий расфазировки и декорреляции.

Для начала необходимо сопоставить результаты обработки одной траектории с МПР расчетами. МПР проводился на 4х репликах без декорреляции ($t_{corr} = 0$) и с десятикратной расфазировкой по 10 фс ($n_{deph} = 10$, $t_{deph} = 10$ фс). Результаты этих расчетов представлены на рис.3.4 как серия "PRD". Из графика видно, что результаты расчетов первого и второго типа согласуются, особенно для достаточно больших $t_c \cdot N_{rep}$. Однако, как показано на врезке рис.3.4, разница между ними быстро возрастает при уменьшении $t_c \cdot N_{rep}$ менее 4 пс.

Судя по всему, это различие возникает из-за того, что на маленьких t_c алгоритм минимизации часто "ловит" систему вблизи седловой точки, когда кинетическая энергия атома, совершающего скачок, невелика. В этом случае на стадии расфазировки прыгающему атому с большой вероятностью придается значительная кинетическая энергия, что повышает вероятность обратного скачка. Действительно, для расчетов с небольшим t_c серии таких скоррелированных скачков "вперед-назад" хорошо видны при анализе траекторий атомов системы.

Чтобы избежать подобных индуцированных событий необходимо создать условия, чтобы прыгнувший атом успел термализоваться после скачка. Наиболее простой способ добиться этого - включить стадию декорреляции. Для исследования влияния длительности фазы декорреляции t_{corr} , мы провели серию МПР расчетов с $t_{corr} = \max\{1 \text{ ps}; t_c\}$. Этот выбор времени декорреляции продиктован техническими причинами, поскольку в LAMMPS t_{corr} не может быть меньше, чем t_c . Результаты расчетов этого типа также представлены на рис.3.4, там они отмечены как "PRD corr". Из графика хорошо видно (обратите особое внимание на врезку), что "PRD corr" намного лучше чем "PRD" согласуется с результатами обработки одной траектории на малых значениях $t_c \cdot N_{rep}$. При больших значениях t_c согласие несколько ухудшается, поскольку время, проведенное системой на стадии декорреляции, начинает влиять на результаты расчета.

Следует напомнить, что стадия декорреляции не является параллельной (см. рис.2.7), поэтому использование больших t_{corr} нежелательно, поскольку это ведет к росту накладных расходов. В то же время, для многих процессов (например диффузии вакансий в металлах) эффектами корреляции с хорошей точностью можно пренебречь. Поэтому зачастую возникает соблазн ускорить МПР расчеты (уменьшить накладные расходы) за счет отказа от декорреляции.

В этом случае можно по-прежнему избежать индуцирования ложных событий путем увеличения времени расфазировки и, при необходимости, сокращения ее итераций. Действительно, увеличение t_{deph} также дает возможность атому, совершившему скачок, рассеять избыточную энергию. Однако этот подход полностью не исключает индуцированных событий, а лишь локализует их внутри стадии расфазировки. Поэтому при использовании этого подхода после расфазировки каждая реплика должна проверять, что она по-прежнему находится в той же потенциальной яме, что и до расфазировки. В противном случае, необходимо откатиться назад и проделать расфазировку заново. Таким образом, увеличение t_{deph} позволит локализовать индуцированные события на стадии расфазировки и отфильтровать их. К счастью, весь этот алгоритм имплементирован в пакет LAMMPS, и все, что нам нужно, - это выбрать подходящее значение t_{deph} .

Согласно работе [30], наибольший пик на графике фононной плотности состояний в алюминии находится на частотах около 5 ТГц, поэтому мы задались значением $t_{deph} = 0.2$ пс, что соответствует периоду колебаний на этих частотах. Число итераций расфазировки n_{deph} принималось равным 5, стадия декорреляции отключалась ($t_{corr} = 0$). Полученные результаты представлены на рис.3.4 как серия "PRD deph". Из графика хорошо видно, что МПР расчеты с увеличенным временем расфазировки находятся в прекрасном согласии с результатами обработки одной траектории.

Подведем итог исследования влияния внутренних параметров МПР на частоту регистрации событий. Как и другие алгоритмы ускоренной молекулярной динамики, метод параллельных реплик при неправильном выборе параметров может привести к существенным ошибкам в результаты расчета. Однако вклад различные параметры в эту ошибку существенно отличается. Так, не совсем оптимальные значения Δ и E_{diff} могут вызывать ошибки величиной в несколько процентов. С другой стороны, неудачный выбор t_c может привести к занижению средней частоты регистрации событий на десятки процентов. Однако, это не ошибка, а особенность алгоритма МПР, обусловленная дискретностью процедуры проверки на наличие событий. Если учесть эту особенность алгоритма, то можно рассчитать скорректированное значение средней частоты событий по формуле (3.6). Кроме того, необходимо задействовать стадию декорреляции или использовать увеличенное время расфазировки, чтобы избежать индуцирования дополнительных событий.

3.3 Реализация МПР для ускорения КМД

Метод параллельных реплик является мощным и достаточно универсальным инструментом для ускорения молекулярно-динамических расчетов. Благодаря своей востребованности, МПР реализован в вычислительном пакете LAMMPS [28], предназначенном для моделирования материалов методом классической молекулярной динамики. Аналогичным образом МПР может быть использован и для ускорения квантовой МД, однако нам не удалось обнаружить соответствующие программные реализации алгоритма. Поэтому было принято решение разработать программу, реализующую алгоритм МПР и предназначенную для работы с пакетом квантовых вычислений VASP [31]. Программную реализацию МПР было решено создавать на языке Python по следующим причинам:

- Python портирован на подавляющее большинство современных платформ;
- Python является интерпретируемым языком и не требует компиляции кода, что упрощает его разработку, отладку и использование;
- Python является высокоуровневым языком программирования, обладает простыми удобным для понимания синтаксисом, что повышает вероятность использования кода в научной среде;
- Python имеется большое количество открытых модулей, в которых реализованы различные функции и алгоритмы (распределенные вычисления, обмен данными, синхронизация процессов и т.д.).

Одним из наиболее значимых недостатков Python по сравнению, например, с C++ является низкая скорость работы кода. Однако для нас этот недостаток не является существенным, поскольку квантово-механические расчеты чрезвычайно затратны с вычислительной точки зрения, и скорость-лимитирующей стадией в связке Python-VASP будет несомненно являться VASP. Далее для краткости будем называть разрабатываемую реализацию МПР на Python "PRDpy".

Предполагается, что в конечном варианте PRDpy будет работать в сопряжении с VASP для проведения расчетов на сотнях вычислительных ядер длительностью от нескольких суток до нескольких недель. Разумеется, отладка в таком режиме крайне затруднительна из-за большой длительности и вычислительной сложности расчетов. Поэтому на первом этапе реализации будем использовать PRDpy в сопряжении с LAMMPS. Это позволит, во-первых, в сотни раз снизить вычислительную сложность отладочных расчетов, а во-вторых, сопоставить имплементацию МПР в PRDpy и непосредственно в LAMMPS.

Следует отметить, что на данном этапе возможна отладка только основного алгоритмического ядра PRDpy. Переход от связки PRDpy+LAMMPS к PRDpy+VASP потребует существенной доработки модуля, отвечающего за подготовку входных файлов и обработку результатов расчетных итераций МД-кода, которая будет проведена на втором этапе разработки.

Следует отметить, что мы не сразу подобрали наиболее оптимальную архитектуру программы и способ коммуникации между репликами. Алгоритмическое ядро PRDpy пришлось несколько раз переписывать/адаптировать для использования того или иного способа обмена данными. Некоторые реализации были отброшены из-за выявленных ограничений в функциональности используемых модулей Python, другие не смогли обеспечить достаточную надежность работы в условиях нестабильного функционирования вычислительного кластера. Ниже кратко остановимся на некоторых вариантах реализации PRDpy и трудностях, с которыми мы столкнулись при их использовании.

3.3.1 Message Passing Interface

При проведении высокопроизводительных вычислений, в том числе в вычислительном материаловедении, для обмена информацией между процессами зачастую используется парадигма Message Passing Interface (MPI). Поэтому имелся значительный опыт работы с MPI, и первая версия Программы была написана с использованием этого интерфейса (реализация в модуле mpi4py).

Реализация PRDpy с использованием MPI успешно функционировала, если LAMMPS на каждой из реплик запускался в однопроцессорном режиме. При этом результаты расчетов с использованием PRDpy и PRD, имплементированного в LAMMPS, совпадали, что свидетельствовало о корректной работе алгоритмического ядра PRDpy. Однако использовать вычислительный пакет, работающий в параллельном режиме, с данной реализацией не удавалось.

Действительно, если процессы вычислительного пакета, обрабатывающие каждую из реплик, обмениваются информацией посредством MPI, и управляющие процессы также взаимодействуют через MPI, то необходимо использовать разные пространства имен для предотвращения конфликтов коммуникации (именно так МПП и реализован в LAMMPS). Однако эта возможность в модуле mpi4py отсутствует, поэтому от использования интерфейса MPI в PRDpy пришлось отказаться.

3.3.2 Distributed Python

Вместо MPI было решено использовать модуль `dispy` (от distributed Python), приспособленный для организации вычислительных кластеров на Python. Если в случае использования MPI запускается несколько копий Программы, которые в зависимости от ранга процесса (номера копии) выполняют те, или иные сегменты исходного кода, то взаимодействие процессов в `dispy` организовано совершенно иным образом. Запускаемые процессы не являются эквивалентными и представляют из себя, по сути, различные программы: выделяется управляющий скрипт и группа счетных демонов. Задачей управляющего скрипта является формирование задач для счетных демонов, организация взаимодействия демонов и обработка результатов расчетов. Вычислительные узлы при запуске задачи также делятся на две группы: на одном узле запускается управляющий скрипт, на всех остальных - счетные демоны. Ясно, что такое радикальное изменение парадигмы взаимодействия процессов потребовало существенного изменения логики построения Программы и по сути привело к тому, что большую ее часть пришлось переписывать заново.

Использование пакета `dispy` для коммуникации между репликами позволило производить расчеты на параллельной версии пакета LAMMPS. Это особенно важно, поскольку возможность запуска многопроцессорной программы каждой из реплик необходимо для проведения масштабных квантово-механических расчетов. Как отмечалось выше, характерное время таких расчетов будет составлять от нескольких дней до недель. Следовательно, предъявляются очень высокие требования к устойчивости работы Программы, даже при возникновении ошибок передачи данных между репликами или ошибок записи на диск расчет должен продолжаться корректно.

Однако, добиться стабильной работы Программы с использованием модуля `dispy` не удалось. Так, иногда расчетные демоны запускались не на всех узлах, иногда некоторые из запущенных демонов не могли установить связь с управляющим скриптом, иногда уже установленная связь обрывалась в процессе расчета. Все эти проблемы решались перезапуском расчета (даже не обязательно на другом наборе вычислительных узлов). Вероятно, наблюдаемые ошибки были вызваны нестабильностью работы сети на вычислительном кластере либо ее перегруженностью, поскольку многочисленные тесты Программы, запущенной на нескольких компьютерах в локальной сети не выявили подобных проблем. Таким образом, было решено отказаться от использования `dispy` и реализовать максимально надежный алгоритм обмена информацией между репликами.

3.3.3 Asynchronous computing

При реализации Программы с использованием `dispy` во время расчета запускалось несколько процессов: управляющий скрипт и несколько вычислительных демонов, каждый из которых запускается на отдельной группе вычислительных узлов и "обслуживает" свою реплику. Такой подход требует обмена информацией между различными процессами по сети, поскольку в ходе обмена возникало большое число ошибок, от этого способа реализации Программы было решено отказаться. Взамен были использованы методы асинхронного программирования, реализованные в пакете `asuncoro`. В очередной раз была существенно изменена структура и логика построения Программы, в итоге работа алгоритма была организована следующим образом.

Пусть теперь у нас есть один единственный процесс, далее будем называть его основным. На предварительной стадии основной процесс создает директории для каждой из реплик, копирует в них все необходимые файлы, создает систему вложенных директорий для хранения промежуточных результатов и так далее. После завершения подготовительной стадии основной процесс для каждой из реплик порождает свой копроцесс (`coroutine`), которые по сути являются набором инструкций для выполнения основным процессом. Каждый копроцесс имеет две основные задачи. Первая - это подготовка файлов для проведения данной итерации расчета и сохранение результатов работы вычислительного модуля. Второй задачей копроцесса является отслеживание работы расчетного модуля. Для этого копроцесс периодически проверяет статус его работы, а во время между проверками передает управление основному процессу. Последний, в свою очередь, порождает следующий копроцесс либо ждет завершения уже запущенных. После завершения работы всех копроцессов основной процесс анализирует полученные результаты и, в зависимости от текущего состояния системы, порождает новое семейство копроцессов. Таким образом обмен информацией между основным процессом и репликами (копроцессами) сведен к минимуму, основному процессу достаточно только знать когда завершилось выполнение копроцессов.

После адаптации Программы для работы с модулем `asuncoro` был произведен расчет зависимости среднеквадратичного отклонения атомов системы от времени. Результаты работы Программы находились в согласии с расчетами LAMMPS.

Важно подчеркнуть, что использование принципов асинхронного программирования позволило снизить количество некорректных запусков Программы или отказов во время ее выполнения практически до нуля. Это сделало возможным переход к следующей стадии работы: адаптации Программы для работы с пакетом квантово-механических вычислений VASP.

3.3.4 Адаптация для работы с VASP

После того, как была написана и отлажена версия Программы, работающая в сопряжении с LAMMPS, мы перешли к реализации следующего этапа работ: организация сопряжения с VASP. На данном этапе модифицировалась только периферическая часть Программы, которая отвечает за взаимодействие с внешним вычислительным пакетом. Важно, что алгоритмическое ядро Программы, правильность работы которого была верифицирована на предыдущем этапе, далее не изменялось.

В результате адаптации Программы для работы с пакетом VASP был существенно увеличен масштаб времен, доступных для квантовых молекулярно-динамических расчетов. На вычислительном кластере ВНИИА им. Н.Л.Духова стало возможным проводить квантовые МД расчеты с длиной траектории около 3 нс, в частности, это позволяет моделировать диффузию вакансий в алюминии при температурах вплоть до 600 К, против минимальной температуры в 900 К, доступной для стандартных методов квантовой МД.

Одним из главных достоинств метода PRD является практически линейное ускорение расчета с ростом числа задействованных вычислительных узлов. Для исследования масштабируемости вычислительных кодов и алгоритмов часто используется график фактора ускорения (*speedup*) от числа задействованных ресурсов. Фактор ускорения считается как отношение времени счета на одном узле к времени счета на нескольких узлах, при этом остальные параметры расчета не должны изменяться. В качестве тестовой задачи проводилась одна ионная итерация алгоритма минимизации энергии системы $TiH_{1.75}$ (108 атомов Ti и 189 атомов водорода), другие детали расчета приведены в секции, посвященной расчету коэффициентов диффузии водорода в гидриде титана.

Результаты исследования масштабируемости кода VASP и Программы представлены на рис.3.5. Серии точек, обозначенные числом в подписи к графику соответствуют случаю, когда параметр NPAR (внутренняя настройка VASP, управляющая распараллеливанием) оставался неизменным и равным этому числу. Серия точек помеченная как *#nodes* соответствует случаю, когда в каждом из расчетов NPAR выбирался равным числу расчетных узлов, а точки с подписью *sqrt(#nodes)* - примерно корню из числа узлов. Серия точек, отмеченная как *PRD* - результаты исследования масштабируемости Программы, где на каждую реплику приходилось по 4 узла, а NPAR=16.

В идеальном случае фактор ускорения равен числу задействованных узлов (сплошная прямая на рис.3.5), то есть если мы увеличим количество вычислительных ресурсов в два раза, время расчета должно сократиться также в два раза. Однако, в реальных кодах при увеличении числа вычислительных ядер возрастают также и накладные расходы на информацией между процессами. Действительно, из рис.3.5 видно, что все кривые, кроме *PRD*, выходят на насыщение. Более того, если число используемых узлов слишком велико,

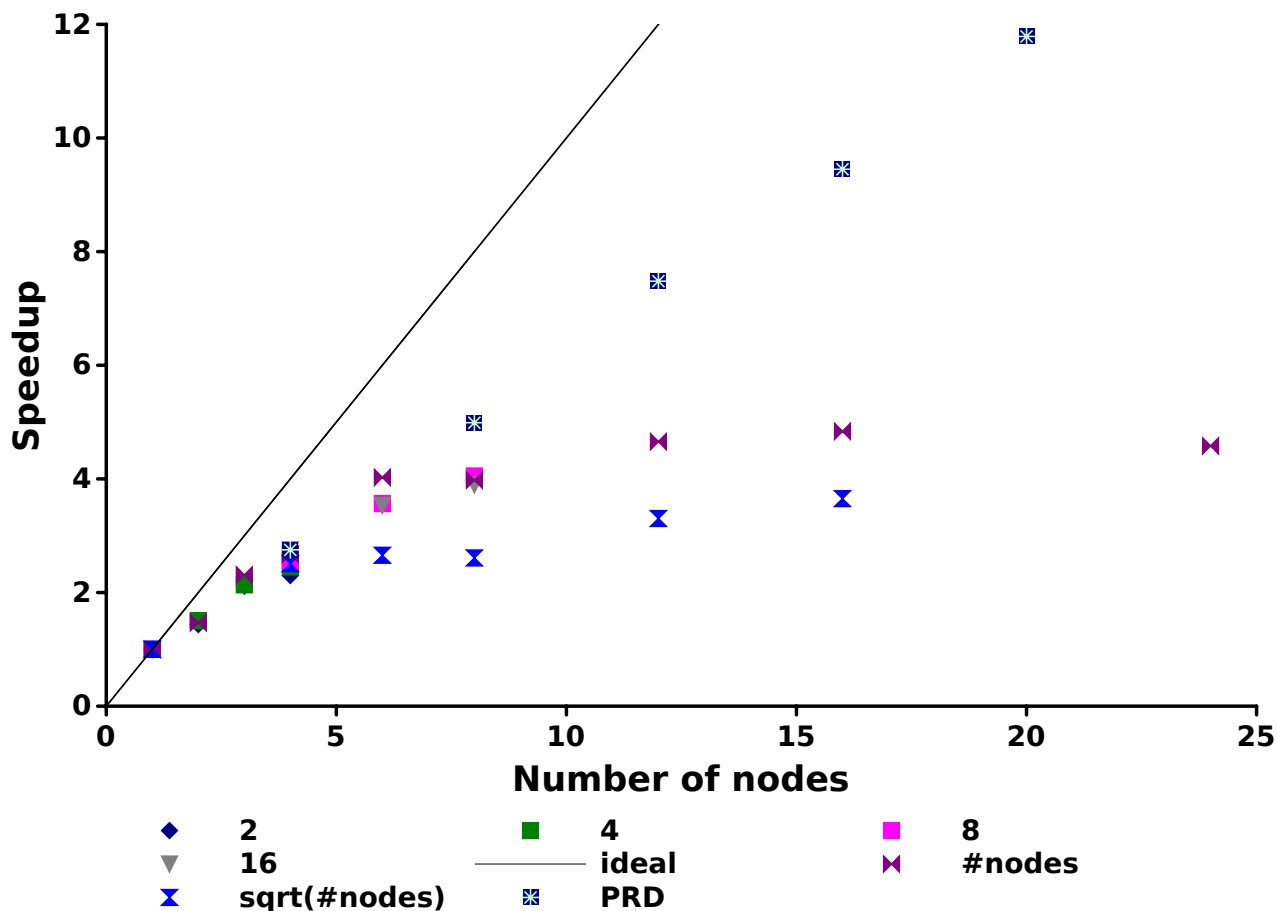


Рис. 3.5: Производительность расчета в зависимости от числа задействованных узлов.

потери на межпроцессорный обмен информацией приведут к увеличению времени расчета; обратите внимание на кривую $\#nodes$, которая начинает убывать при возрастании числа узлов до 25, аналогичное поведение ожидается и для остальных серий точек. Однако, фактор ускорения работы PRDру возрастает практически линейно с числом используемых узлов (серия точек *PRD* на рис.3.5). Так происходит, поскольку в методе PRD не требуется частого обмена информацией между репликами, но фактор ускорения отличается от идеального случая, поскольку основной процесс тратит время на подготовку файлов для запуска VASP. Другими накладными расходами, связанными с использованием МПР, является периодическая минимизация энергии системы, необходимая для детектирования событий.

3.4 Выводы по главе 3

Данная глава посвящена исследованию влияния параметров алгоритма МПР на результаты расчета, а также созданию программной реализации МПР для ускорения квантовой молекулярной динамики.

Были определены источники погрешностей, связанных с использованием метода параллельных реплик, а также проведена оценка величины соответствующих ошибок. Установлено, что наибольшая методическая погрешность обусловлена дискретностью проверок на наличие событий. Показано, что эта ошибка носит систематический характер и может быть скорректирована, предложено соответствующее поправочное выражение. Полученные результаты особенно актуальны при использовании МПР для ускорения ресурсоемких расчетов, поскольку позволяют исключить итерационный подбор частоты проверок на наличие событий.

Помимо этого, была проведена работа по созданию программной реализации метода параллельных реплик, способной ускорять квантовые молекулярно-динамические расчеты. Испробовано несколько способов организации структуры программы и межпроцессорной коммуникации. Выбран подход, обеспечивающий наибольшую надежность работы в условиях нестабильного функционирования вычислительного поля. Соответствующий вычислительный пакет получил название PRDpy.

Глава 4

Применение МПР для ускорения квантовой МД

В предыдущих разделах подробно обсуждался алгоритм PRD, а также описаны этапы его программной реализации. Как следует из этого обсуждения, метод параллельных реплик не предъявляет жестких требований к методу расчета эволюции системы: это может быть как классическая, так и квантовая молекулярная динамика. Однако, на момент написания данной работы в литературе не были описаны примеры использования МПР для ускорения КМД. Поэтому было решено провести верификацию метода МПР и его программной реализации PRDpy на примере модельной задачи.

4.1 Самодиффузия алюминия

В качестве тестовой задачи для апробации метода МПР и его реализации в пакете PRDpy был выбран расчет коэффициентов самодиффузии алюминия. Алюминий был выбран по двум причинам: во-первых, КМД расчеты для алюминия не требуют большого количества вычислительных ресурсов, т.к. алюминий имеет всего три валентных электрона; во-вторых, для алюминия имеется большое количество экспериментальных данных, что позволит провести верификацию полученных результатов с высокой степенью достоверности.

Однако детальный анализ литературных данных показал, что даже для самодиффузии алюминия имеется некоторая неоднозначность в экспериментальных данных. Действительно, эксперименты по диффузии радиоактивной метки [32,33] предсказывают большие значения энергии активации самодиффузии E_a , чем другие экспериментальные методики, например, ЯМР [34–36] или наблюдения по кинетике отжига пор [37].

Согласно [38], одним из возможных объяснений наблюдаемого разногласия может яв-

ляться вклад дивакансий в самодиффузию. Действительно, эксперименты по диффузии радиоактивной метки проводятся при существенно более высоких температурах, чем ЯМР измерения, поэтому большие значения E_a могут быть вызваны активацией дополнительного механизма диффузии, например, дивакансионного.

Необходимо отметить, что при высоких температурах (вблизи точки плавления) наблюдались также и аномалии параметров позитронной аннигиляции [39] и спин-спиновой релаксации [34, 40]. Согласно работам [41] и [38, 42], оба эффекта могут быть объяснены присутствием дивакансий, однако возможны и другие интерпретации [43, 44].

С другой стороны, как справедливо замечено в работе [45], до сих пор не удалось пронаблюдать отклонения от кинетики самодиффузии в алюминии от закона Аррениуса в рамках одной экспериментальной методики. Кроме того, исследования диффузии семи различных радиоактивных меток к алюминии не подтвердили заметных отклонений от кинетики Аррениуса даже при тех температурах, где вклад дивакансионного механизма должен быть значителен [46, 47]. *Peterson* и *Rothman* также отмечают, что энергия активации в экспериментах по диффузии радиоактивной метки может быть завышена из-за задержки диффузанта на поверхностном оксидном слое образца, которая может приводить к существенной недооценке коэффициентов самодиффузии при низких (минимальных исследованных) температурах [46].

Вопрос величины вклада дивакансий в процесс самодиффузии алюминия исследовался также и теоретически: методами теории функционала плотности и классической молекулярной динамики [30, 48, 49]. Так, в работе [48] показано, что квантово-механические расчеты предсказывают либо отрицательную, либо положительную, но исчезающе малую энергию связи в дивакансионном кластере (0.004 эВ). Таким образом, результаты [48] свидетельствуют, что дивакансионные кластеры при повышенных температурах образовываться не будут. Основываясь на этих результатах, а также на расчетах барьеров миграции единичных вакансий, авторы [30, 49] делают заключение, что самодиффузия в алюминии обеспечивается только вакансиями.

Результаты работ [48, 49] также поддерживают гипотезу *Gilder* и *Lazarus* [50], согласно которой отклонение кинетики самодиффузии от закона Аррениуса при высоких температурах может быть вызвано вкладом ангармонических эффектов, которые приводят к зависимости энтальпии и энтропии образования вакансий от температуры. Эта зависимость действительно наблюдалась в работах [48, 49] и была позднее подробно исследована в [51–53]. В частности, авторы [53] показали, что энтропия образования вакансий растет с температурой практически линейно.

4.1.1 Методика расчета

Перед тем, как перейти к обсуждению результатов расчетов диффузионных свойств алюминия, ниже опишем методику их проведения. Траектории движения атомов системы рассчитывались методом квантовой молекулярной динамики с помощью программного пакета VASP [31]. При этом использовались псевдопотенциалы PAW [54, 55], обменно-корреляционный функционал в обобщенном градиентном приближении в модели *Perdew, Burke* и *Ernzerhof* [56]. Энергия обрезания плосковолнового базиса принималась равной 300 eV, сетка в k -пространстве включала одну Γ -точку.

Расчетная ячейка представляла собой куб размером $3 \times 3 \times 3$ периода решетки, содержащий одну вакансию (всего 107 атомов). Для подавления дрейфа по температуре использовался термостат N se, параметр *SMASS* (контролирующий работу термостата в VASP) выставлялся равным 2.7. В этом случае термостат индуцирует флуктуации температуры на частотах около 5 ТГц, что соответствует наибольшему пику фононного спектра в алюминии [30].

Для ускорения QMD расчетов использовался метод параллельных реплик, имплементированный в пакете PRDpy. Число реплик менялось от двух (при 900 K) до 10 (при 700 K), соответствующие значения периода между проверками t_c изменялись от 0.6 до 3 пс. Для детектирования событий использовалось критическое смещение $\Delta = 2 \text{ \AA}$

4.1.2 Результаты и обсуждение

В данной работе, вслед за авторами [30, 49], мы считаем известным, что самодиффузия алюминия контролируется диффузией вакансий. В этом случае, коэффициент самодиффузии задается выражением (1.21), в которое входят коэффициент диффузии вакансий, их концентрация и фактор корреляции. Фактор корреляции для вакансионно-контролируемой самодиффузии в ГЦК решетке известен с высокой точностью (0.7815). Температурная зависимость концентрации вакансий будет определена на основе литературных данных, а коэффициент диффузии вакансий D_v рассчитаем самостоятельно.

Обратите внимание, что сделать это можно двумя способами. При использовании МПР удобнее воспользоваться выражением (1.18), связывающим коэффициент диффузии с частотой диффузионных скачков. С другой стороны, при проведении стандартных КМД расчетов, D_v можно определить из скорости роста среднеквадратичного смещения атомов системы согласно (1.16). Используем это обстоятельство для верификации вычислительного пакета PRDpy.

Результаты расчета D_v обоими методами представлены на рис.4.1. Серия точек “QMD” получена согласно (1.16) путем обработки стандартных QMD расчетов (VASP), планки

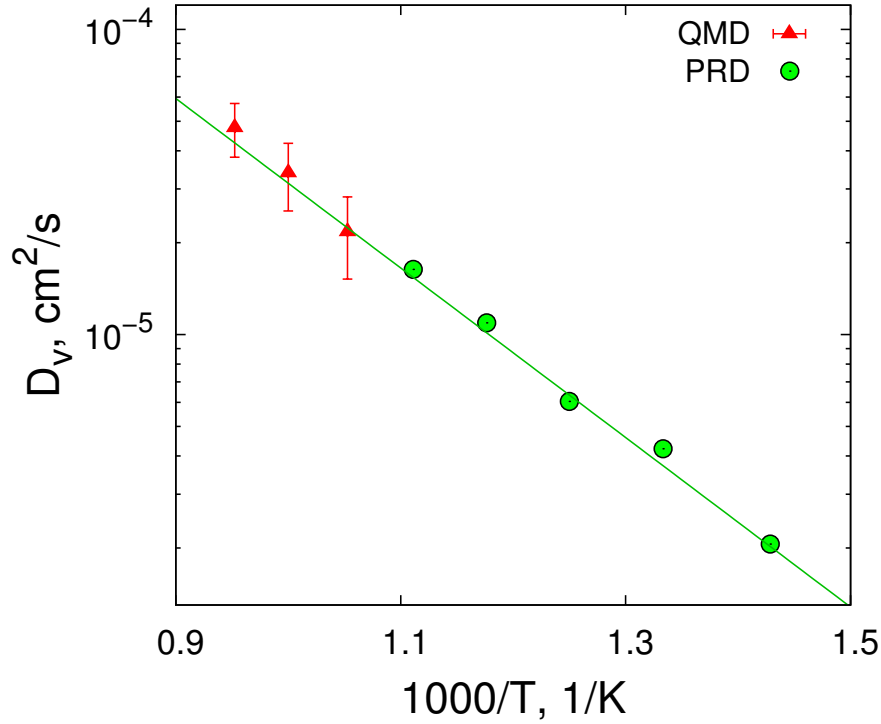


Рис. 4.1: Зависимость коэффициента диффузии вакансий от температуры. QMD - точки, полученные из расчетов методом стандартной QMD, PRD - результаты МПП расчетов PRDpy; прямая - линейная интерполяция серии “PRD”. Планки погрешности отражают статистические ошибки.

ошибок на графике соответствуют статистическим погрешностям. Серия “PRD” получена на основании МПП расчетов пакетом PRDpy с использованием (1.18). Обратите внимание, что зеленая прямая на графике построена по методу наименьших квадратов для аппроксимации только серии “PRD”, при этом серия “QMD” описывается также хорошо. Это свидетельствует о корректности работы PRDpy и МПП в целом.

Теперь, когда значения D_v известны, для определения коэффициента самодиффузии по формуле (1.21) необходимо рассчитать равновесную концентрацию вакансий c_v . Как следует из (1.23), для этого необходимо знать энтальпию и энтропию их образования (для краткости, H_f и S_f соответственно).

В литературе, как правило, полагают H_f и S_f постоянными, однако недавние исследования показали, что учет ангармонических эффектов может приводить к зависимости H_f и S_f от температуры [53]. В этой работе мы рассмотрим оба случая и будем называть их “гармоническим” и “ангармоническим” подходами соответственно.

В рамках гармонического подхода будем использовать значения $S_f = 1.18 k_B$ и $H_f = 0.7 eV$, полученные из DFT расчетов при нулевой температуре [30]. Эти значения хорошо согласуются с результатами аналогичных работ других авторов [48,49], но немного отличаются от результатов экспериментальных работ. Так, при учете вклада дивакансий в самодиффузию, эксперименты по позитронно-аннигиляционной спектроскопии свидетельствуют в пользу меньших значений: $S_f = 0.8 k_B$ and $H_f = 0.66 eV$ [39,41,57]. Если же полагается, что самодиффузия обеспечивается только моновакансиями, то эксперимент, напротив, предсказывает несколько бóльшие значения: $S_f = 1.96 k_B$, $H_f = 0.72 eV$ [41].

В ангармоническом подходе будем использовать $S_f(T)$ и $H_f(T)$, рассчитанные с помощью DFT при конечной температуре в работе [53]. В этой публикации показано, что расчетные значения энтальпии и энтропии образования вакансий находятся в соответствии с экспериментами ПАС (в соответствующем диапазоне температур), если при их обработке учитывается вклад только моновакансий.

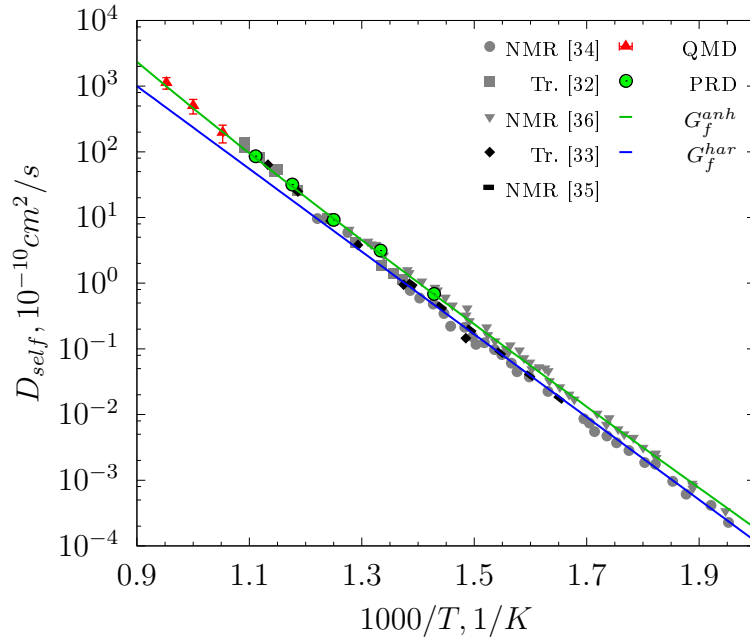


Рис. 4.2: Коэффициенты самодиффузии алюминия. Экспериментальные данные показаны серым и черным “Tr.” - эксперименты по диффузии радиоактивной метки, “NMR” - результаты ЯМР измерений. Красные и зеленые точки - данные полученные из стандартного и МПР ускоренного QMD соответственно. Зеленые и синие линии - экстраполяция серии “PRD” для $c_v(T)$ из работы [53] или [30] соответственно.

Коэффициенты самодиффузии алюминия, рассчитанные согласно (1.21), представлены на рис.4.2. Для сравнения на рис.4.2 приведены также и результаты экспериментальных

исследований. Также, как и на рис.4.1, красные и зеленые точки - результаты расчетов методом стандартной и МПР ускоренной QMD. Для этих точек концентрация вакансий считалась в рамках гармонического подхода. Зеленая кривая с подписью “ G_{anh} ” была получена аналогичным образом на основе линейной интерполяции серии “PRD” на рис.4.1. Обратите внимание, что “ G_{anh} ” уже не является прямой (в Аррениусовских координатах) из-за зависимости S_f и H_f от температуры. Если же принимать S_f и H_f постоянными, то вместо зеленой кривой получим синюю прямую “ G_{har} ”. Следует особо отметить, что все расчетные данные, представленные на рис.4.2, получены только из ab-initio расчетов без использования каких бы то ни было свободных параметров.

Из рис.4.2 можно видеть, что оба подхода (гармонический и ангармонический) достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, однако различия между ними все-таки существенны. Так, в рамках гармонического приближения хорошо описываются результаты ЯМР исследований [35, 36], но данные по диффузии радиоактивной метки [32, 33] воспроизводятся значительно хуже, особенно при повышенных температурах. Следует напомнить, что именно высокотемпературные эксперименты по диффузии радиоактивной метки дают наиболее точные коэффициенты самодиффузии, поскольку при низких температурах задержка диффузанта поверхностным оксидным слоем может существенно исказить результаты [43, 46].

С другой стороны, учет температурной зависимости энтальпии и энтропии образования вакансий приводит к тому, что результаты ЯМР измерений [36] воспроизводятся также хорошо, как и высокотемпературные эксперименты по диффузии метки [32, 33]. При этом, незначительное отличие от результатов других ЯМР исследований [35, 36] вполне объяснимо, поскольку известно, что методика ЯМР позволяет с высокой точностью определять энтальпию активации диффузии, но может существенно ошибаться в предэкспоненциальном факторе.

На основе этих рассуждений мы делаем вывод, что доступные экспериментальные данные по самодиффузии алюминия могут быть интерпретированы целиком в рамках моновакансионного механизма. Наблюдаемые в эксперименте отклонения кинетики самодиффузии от закона Аррениуса при высоких температурах объясняются зависимостью энтальпии и энтропии образования вакансий от температуры, обусловленной проявлением эффектов ангармонизма.

4.2 Диффузия водорода в гидриде титана

Многие переходные металлы известны своей способностью поглощать водород. Например, титан, ниобий, ванадий или хром могут поглощать до двух атомов водорода на

каждый атом металла. При этом образуется гидрид со структурой флюорита, представленной на рис.4.3а, в случае гидрида титана это соединение называется дельта фазой и обозначается $\delta - TiH_x$.

Из структуры на рис.4.3а можно видеть, что в дельта фазе атомы титана образуют ГЦК решетку, при этом тетраэдрические пустоты (Т-положения) в ней заняты атомами водорода. Таким образом, как наглядно показано на рис.4.3b, атомы водорода образуют простую кубическую подрешетку. Обратите внимание, что в центре кубов находится поочередно или атом титана или октаэдрическая пустота (О-положение) решетки титана. Аналогичная структура стабильна также и при уменьшении концентрации водорода вплоть до $TiH_{1.5}$, в этом случае в подрешетке водорода образуются структурные вакансии.

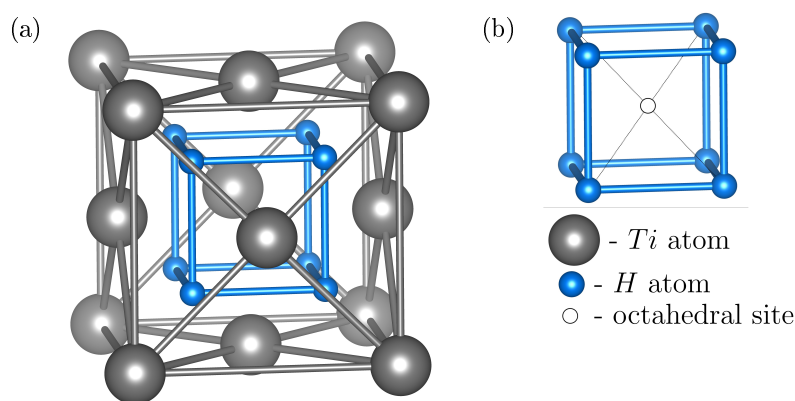


Рис. 4.3: Структура стехиометрического дигидрида титана. На рис.а показаны атомы водорода и металла, на рис.б - только водорода.

Благодаря высокой объемной плотности водорода, гидриды титана часто рассматриваются в качестве перспективных материалов для использования в ядерной промышленности с целью изготовления замедлителей нейтронов и компонентов радиационной защиты, особенно в приложениях, требовательных к массо-габаритным характеристикам [58–62].

В ядерной промышленности безопасность - один из основных приоритетов, поэтому необходимо предсказывать эволюцию характеристик используемых материалов под действием облучения. Для этих целей требуется информация об их диффузионных свойствах, поэтому данная часть работы посвящена исследованию механизмов диффузии водорода в $\delta - TiH_x$, а также расчету соответствующих коэффициентов диффузии. Для более четкой постановки задачи необходимо понимать текущее состояние исследований в данной области, поэтому ниже приведем краткий обзор литературы.

Одна из первых работ посвященных исследованию диффузии водорода в TiH_x опубликована *Stalinski* с соавторами [63]. Они показали, что коэффициент диффузии водорода

при заданной температуре пропорционален концентрации вакансий, равной $(1 - 0.5x)$. Авторы [63] также сообщили об увеличении энтальпии активации диффузии H_a с 0.41 до 0.44 эВ при возрастании x с 1.607 до 1.923. Оба эти эффекта были впоследствии подтверждены и интерпретированы *Coogan and Gutowski* в рамках электростатической модели [64].

Однако в последующих экспериментальных работах *Korn* и *Zamir* [65], а также *Schmolz* и *Noack* [66] было получено существенно большее значение $H_a = 0.5$ эВ, кроме того не была подтверждена зависимость энтальпии активации от состава. Тем не менее, для $TiH_{1.9}$ *Korn* и *Zamir* все же наблюдали небольшие отклонения от Аррениусовской зависимости при высоких температурах, авторы объяснили этот эффект вкладом термических вакансий. Позднее, *Bustard* с соавторами получили уточненное значение $H_a = 0.55$ эВ, а также подтвердили его независимость от состава [19].

Затем *Majer* с коллегами в их подробном экспериментальном исследовании [67] продемонстрировали, что диффузия водорода в TiH_x , на самом деле, протекает по двум механизмам, каждый из которых доминирует в определенном интервале температур и концентраций. В частности, в субстехиометрическом $\delta - TiH_x$ (при не слишком высоких температурах) диффузия происходит посредством миграции структурных вакансий в подрешетке водорода, энтальпия активации этого механизма $H_a = 0.55$ эВ, что согласуется с результатами предыдущих работ [19].

Однако энтальпия активации (в заданном диапазоне температур) начинает возрастать при приближении молярного отношения металл/водород к 2, аналогичный эффект наблюдается и при повышении температуры. H_a достигает своего максимального значения ≈ 1.1 эВ в стехиометрическом пределе и перестает зависеть от температуры. Хотя *Majer* и не имел возможности определить механизм диффузии водорода в TiH_2 , среди прочих вариантов они предполагали, что в отсутствии структурных вакансий атомы водорода могут переходить из тетраэдрических позиций решетки титана в октаэдрические.

Этот же механизм был предложен той же группой для интерпретации похожих данных по диффузии водорода в гидриде циркония [68]. Для ZrH_x эта интерпретация была подтверждена КМД моделированием *Янилкина* [69], но в терминах генерации термических пар Френкеля.

Возвращаясь к гидриду титана, Рохманенков с соавторами по результатам исследования методом классической молекулярной динамики также предлагали генерацию пар Френкеля в качестве основного механизма диффузии водорода [70]. Однако расхождения между расчетными значениями коэффициентов диффузии и экспериментальными данными, а также наблюдавшиеся несоответствия между результатами классических и квантовых расчетов заставляют усомниться в реалистичности используемого в работе [70] потенциала межатомного взаимодействия. Как следствие, полученные в этой работе нуж-

даются в независимой верификации.

Последующая часть работы посвящена исследованию диффузии водорода в $\delta - TiH_x$ методами стандартной и МПР ускоренной КМД. Использование точных вычислительных методов, таких как КМД, применительно к данной задаче представляется наиболее целесообразным, поскольку построить (полу-) эмпирический потенциал взаимодействия который бы достоверно описывал свойства данного материала не удалось.

4.2.1 Методика расчета

Как следует из литературных данных, исследование различных режимов диффузии в $\delta - TiH_x$ требует проведения расчетов в широком интервале температур. В этой работе мы рассмотрим диапазон от 600 до 1600 K.

Столь значительные изменения температуры подразумевают вариацию коэффициентов диффузии на несколько порядков, соответствующим образом должно изменяться и характерное время динамики системы. Чтобы покрыть этот временной масштаб, будут использоваться как стандартные, так и МПР-ускоренные КМД расчеты. Схема их проведения близка к уже обсуждавшейся в п.4.1.1, ниже приведем ее краткое описание.

Стандартные КМД расчеты проводились в рамках теории функционала электронной плотности с помощью кода [31]. Как и ранее, использовались PAW псевдопотенциалы [54, 55], сгенерированные в обобщенном градиентном приближении PBE [56]. Для титана использовался псевдопотенциал, описывающий $3s$, $3p$, $3d$ и $4s$ электроны как валентные состояния (out of core states). Если не указано обратного, расчетная ячейка содержала 108 атомов Ti и либо 216, либо 186 - водорода, что соответствует $TiH_{2.0}$ и $TiH_{1.75}$. Помимо этого была проведена дополнительная серия расчетов $TiH_{2.0}$ в ячейках меньшего размера, они содержали 32 Ti и 64 атома водорода.

Максимальная энергия плоских волн в базисе (E_{cut}) и плотность сетки в пространстве волновых векторов определялись на основе сопоставления энергий и сил двух репрезентативных конфигураций TiH_2 и $TiH_{1.75}$. В случае ячеек стандартного размера (108 атомов Ti), тесты показали, что $E_{cut} = 300 \text{ eV}$ и Гамма-точки в К-пространстве достаточно для воспроизведения разницы энергий между конфигурациями с ошибкой менее 6 мэВ/атом. Соответствующая среднеквадратичная ошибка по силам $0.03 \text{ eV}\text{\AA}/\text{\AA}$, что составляет около 3 % от среднеквадратичной силы. Однако для выполнения этих же критериев при моделировании маленьких систем (108 атома Ti) потребовалось увеличить плотность К-сетки до $2 \times 2 \times 2$. Таким образом, указанные параметры были использованы в дальнейших расчетах. Интегрирование молекулярно-динамических траекторий производилось с шагом по времени 0.1 фс.

На подготовительной стадии расчетов система релаксировалась к желаемой температуре (с помощью термостата Андерсена [71]) и нулевым компонентам тензора напряжений (вручную) примерно в течении $0.5 \div 1$ пс. При этом равновесный параметр решетки $TiH_{1.75}$ менялся с $4.39 \text{ \AA}$ при 600 K до $4.45 \text{ \AA}$ при 1600 K .

Поскольку обмен энергией между подрешетками водорода и титана - достаточно медленный процесс (особенно в $TiH_{2.0}$), были предприняты усилия для их релаксации к одной и той же температуре. Действительно, из предварительных расчетов следовало, что несоответствие температур подрешеток может существенно влиять на скорость диффузии.

На следующем этапе производился расчет молекулярно-динамической траектории равновесной системы в микроканоническом ансамбле, длина траектории составляет примерно 1 пс. Затем рассчитывалась зависимость среднеквадратичного смещения атомов системы от времени ($\langle R^2(t) \rangle$). Если наблюдались сколько-нибудь значительные отклонения этой зависимости от линейной, молекулярно-динамический расчет продлевался до тех пор, пока линейный режим роста $\langle R^2(t) \rangle$ не был представлен с высокой степенью достоверности. Впоследствии, зависимость $\langle R^2(t) \rangle$ использовалась для расчета коэффициента диффузии водорода по формуле (1.16).

К сожалению, из-за высокой вычислительной сложности и сильно ограниченной масштабируемости квантовомеханических кодов и алгоритмов описанный метод может использоваться для расчета траекторий длиной до нескольких пикосекунд. Как правило, этого достаточно для определения коэффициентов диффузии водорода в $\delta - TiH_x$ при температурах выше $\approx 1000 \text{ K}$. Но для расчета коэффициентов диффузии при более низких температурах необходимо использовать МПР-ускоренную КМД.

Как и в разделе 4.1, для проведения ускоренных расчетов использовался код PRDpy. В качестве пороговой величины смещения использовалось значение $2.05 \text{ \AA}$, критерий сходимости электронных итераций при минимизации задавался 10^{-4} , остальные параметры расчета принимались такими же, как и при проведении стандартной КМД.

Частота диффузионных скачков, полученная из МПР-КМД, корректировалась согласно выражению (3.6) и использовалась для расчета коэффициента диффузии водорода по следующей формуле (1.18). При этом длина диффузионного скачка принималась равной $2.2 \text{ \AA}$. Обратите внимание, что в гидриде титана концентрация структурных вакансий может быть достаточно велика, поэтому необходимо учитывать зависимость фактора корреляции от концентрации водорода, мы использовали значения, рассчитанные в работе *Fedders u Sankey* [17].

4.2.2 Результаты и обсуждение

Результаты предыдущих экспериментальных и теоретических исследований и, в особенности, их противоречивость свидетельствуют о том что диффузия водорода в гидридах титана - это довольно сложный процесс, задействующий несколько конкурирующих механизмов. Более того, расчет коэффициентов диффузии в диапазоне $600 \div 1600\text{ K}$ на основе квантовой молекулярной динамики сам по себе является нетривиальной задачей и требует верификации. Поэтому для простоты восприятия мы разбили материал этого подраздела на две части:

В первой из них сделан акцент на механизмах диффузии и проводится верификация результатов квантово-механических расчетов путем сопоставления стандартной и МПР-ускоренной КМД и квантово-механических расчетов барьеров миграции методом упругой ленты.

Во второй части подробно обсуждаются значения коэффициентов диффузии. Проводится сопоставление экспериментальных данных, полученных разными методиками и в разных лабораториях, друг с другом, а также с результатами КМД расчетов.

Механизмы диффузии

Активация дополнительного механизма диффузии при высоких температурах была впервые предложена *Korn и Zamir* в качестве возможного объяснения наблюдающихся отклонений от Аррениусовской зависимости [65]. Следуя духу экспериментальных работ, мы рассчитали коэффициенты диффузии водорода в диапазоне температур от 600 до 1600 K и попытались обнаружить отклонения от кинетики Аррениуса.

Полученные данные представлены на рис. 4.4. Из графика видно, что как для $TiH_{1.75}$, так и для $TiH_{2.0}$ отклонения от зависимости Аррениуса действительно наблюдаются. На основании представленной информации в каждом из исследованных соединений можно выделить по два режима диффузии. Начнем обсуждением механизмов диффузии в субстехиометрическом дигидриде.

Нестехиометрический дигидрид

Анализ результатов, представленных на рис. 4.4, показывает, что при температурах ниже 900 K диффузия водорода в $TiH_{1.75}$ контролируется миграцией структурных вакансий (ветвь "С"). Это поведение было ожидаемо и хорошо согласуется с литературными данными.

Чтобы получить больше информации о механизме миграции атомов в этом режиме, определим распределение длин диффузионных скачков. Действительно, в общем случае

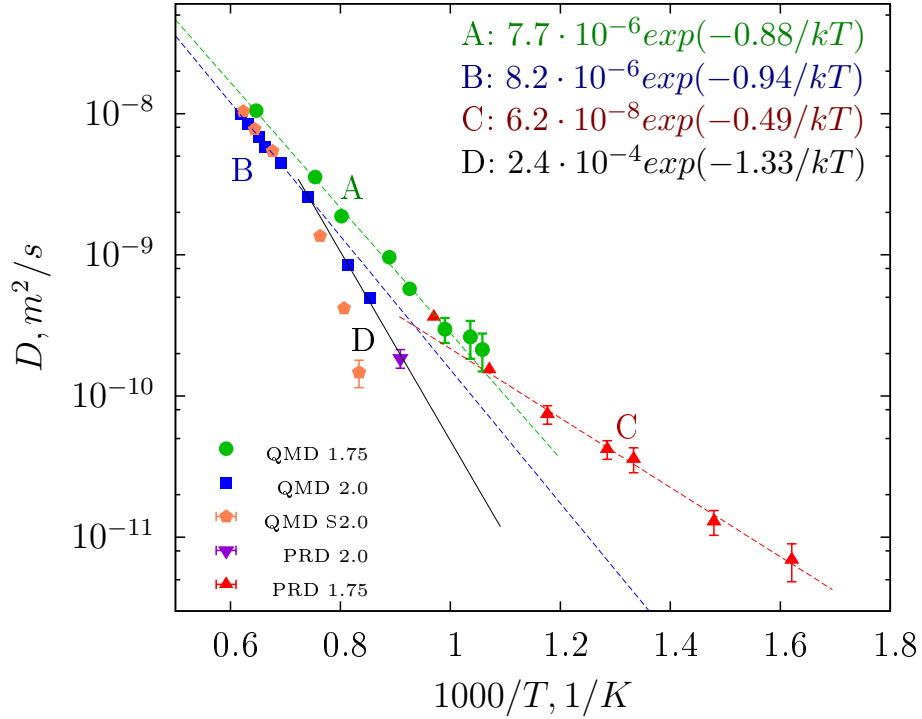


Рис. 4.4: Расчетные значения коэффициентов диффузии водорода в $\delta - TiH_x$. Число в легенде соответствует молярному отношению водород/металл; “QMD” и “PRD” - расчеты методом стандартной и МПП-ускоренной КМД; “QMD S2.0” соответствует расчетам в ячейке меньшего размера.

вакансия может обмениваться местами с атомами не только из первой, но также из второй или третьей координационной сферы. К сожалению, определить вклад различных координационных сфер в диффузию напрямую из КМД расчетов сложно из-за довольно ограниченной статистики, поэтому для этой цели будем использовать расчеты методом упругой ленты (МУЛ).

МУЛ позволяет оценивать барьеры миграции вдоль различных направлений и позволяет таким образом определить их относительную вероятность. Более того, полученные значения барьеров могут быть использованы для независимой проверки значений энтальпии активации, полученных из КМД.

В каждом МУЛ расчете атом водорода смещается из его Т-положения в О-положение через которое он может попасть в вакансию. Принимая во внимание симметрию задачи, мы не рассматриваем смещение водорода из О-положения дальше в (новый) вакантный Т-узел. Всего было рассмотрено три позиции вакансии: в первой, второй и третьей координационной сфере смещаемого атома (“А” , “В” и “С” на врезке на рис. 4.5 соответственно).

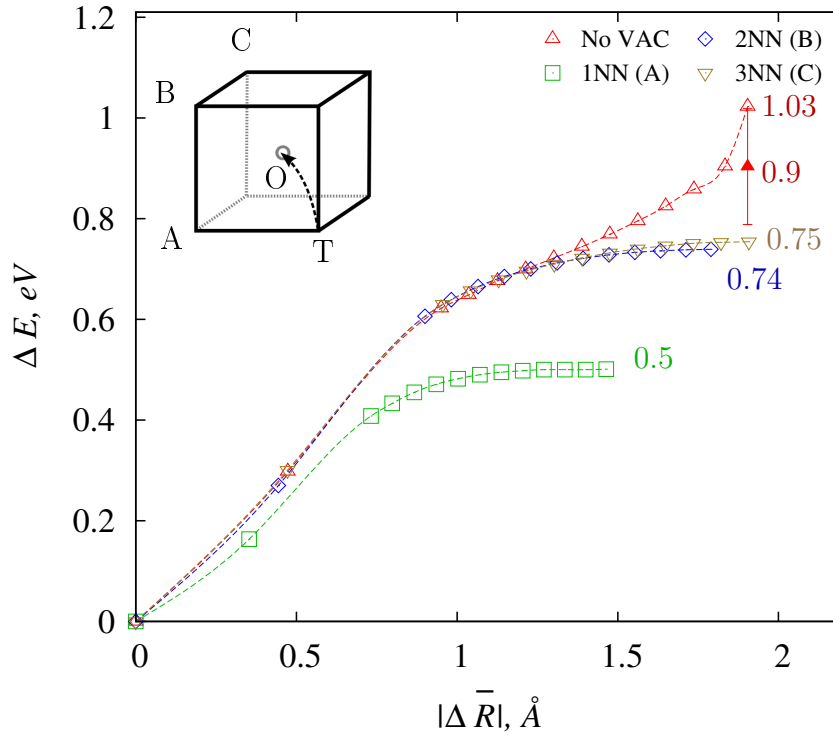


Рис. 4.5: Энергетический профиль системы при смещении атома водорода из Т-положения (отмечен буквой Т на врезке) в ближайшее О-положение (Буква О на врезке). Буквами “А” , “В” и “С” в легенде и на врезке отмечено положение вакансии. Закрашенный треугольник с планкой ошибки обозначает разницу энергий системы в присутствии возмущении титановой подрешетки. Цифры возле кривых соответствуют значению энергии в конечной точке.

Для сопоставления соответствующих энергетических профилей в качестве координаты реакции было выбрано среднеквадратичное смещение диффундирующего атома. Результаты МУЛ расчетов представлены на рис.4.5, обратите внимание, что позиции вакансии отмечены в скобках в легенде и показаны на врезке.

Из полученных энергетических профилей следует, что обмен вакансии с соседом из первой координационной сферы примерно на 0.25 эВ выгоднее, чем из второй или третьей. Максимальное смещение при прыжке первого ближайшего соседа также существенно меньше. Так происходит из-за того, что в процессе скачка атом водорода смещается из центра октаэдрической пустоты к центру образовавшейся дивакансии. Таким образом, из проведенных МЭЛ расчетов следует, что атомы водорода совершают скачки преимущественно в первую координационную сферу. Качественно, этот вывод подтверждается также и на основе КМД данных.

Соответствующий барьер миграции, определенный из МУЛ, составляет 0.5 эВ, что очень близко к 0.49 эВ, полученным из МПР КМД (см. рис.4.4). Оба значения хорошо согласуются с 0.5 эВ, наблюдавшимися во многих экспериментальных работах [65, 66, 72–74], однако заметно ниже, чем 0.55 или 0.543 эВ, полученные в [67] и [19] соответственно. К более подробному сравнению с экспериментальными данными мы приступим в следующем подразделе, а пока рассмотрим механизм диффузии при повышенных температурах.

Как видно из рис.4.4, при $T > 1000$ К коэффициенты диффузии перестают описываться зависимостью Аррениуса, справедливой при более низких температурах. *Korn и Zamir* объясняли это генерацией термических вакансий [65]. Похожее объяснение было позже предложено *Majer* с коллегами. Они полагали, что при высоких температурах и малых концентрациях структурных вакансий водорода происходит частичное заполнение О-сайтов, способствующее диффузии в водородной подрешетке [67]. Энтальпии активации диффузии в этом режиме, полученные в [67], составляют около 0.9 эВ, что хорошо согласуется с 0.89 эВ, рассчитанными из КМД.

К сожалению, из-за высокой концентрации структурных вакансий, анализ результатов моделирования $TiH_{1.75}$ не позволяет определить вклад термически индуцированных дефектов в процесс диффузии водорода. Поэтому для более детального исследования механизмов диффузии при повышенных температурах была проведена серия расчетов $TiH_{2.0}$, обсудим их результаты ниже.

Стехиометрический дигидрид

Итак, чтобы изолировать высокотемпературный механизм диффузии от миграции посредством структурных вакансий, была рассчитана серия MD траекторий TiH_2 при различных температурах. Результаты этих расчетов представлены на рис.4.4. Энтальпия активации диффузии в пределе высоких температур (ветвь “В” на рис.4.4) составляет 0.93 эВ. Как ожидалось, это значение близко к H_a для высокотемпературного режима в $TiH_{1.75}$, а также согласуется с экспериментальными данными.

Однако, при температурах около 1300 К на рис.4.4 (ветвь “D”) наблюдается неожиданное отклонение коэффициентов диффузии от Аррениусовской зависимости, хорошо описывающей результаты расчетов при более высоких температурах. Когда эти отклонения были замечены впервые, мы предположили, что это может быть артефактом, вызванным недостаточным набором статистики диффузионных скачков. Поэтому все траектории при температуре ниже 1300 К были продлены, кроме того был проведен дополнительный МПР-КМД расчет длительностью 18 пс при более низкой температуре. Тем не менее, перерасчет коэффициентов диффузии практически не изменил первоначальные значения, а МПР-КМД подтвердил отклонение от высокотемпературной зависимости. Следова-

но, на основании проведенных расчетов в стехиометрическом дигидриде также, как и в $TiH_{1.75}$, может быть выделено два режима диффузии.

Рассмотрим сначала высокотемпературный механизм. При повышенных температурах на снимках (snapshots) КМД траекторий хорошо заметно, что часть атомов водорода находится в октаэдрических пустотах. Это свидетельствует об образовании термических пар Френкеля, за счет которых и происходит диффузия.

Чтобы связать энергию возбуждения водорода из Т- в О-положения с энтальпией активации, наблюдаемой в КМД, была проведена серия МУЛ расчетов. Также, как и в $TiH_{1.75}$, вдоль МУЛ траектории атом водорода смещается из Т- в О-сайт. Однако, в отличие от субстехиометрического дигидрида, стартовая точка МУЛ траектории представляет собой идеальную решетку $TiH_{2.0}$ без структурных дефектов. Результаты этих расчетов представлены на рис. 4.5 (серия “No VAC”).

Из графика можно видеть, что энергетический профиль не имеет минимума или выполаживания в окрестности О-сайта. Следовательно, положение водорода в октаэдрической пустоте нестабильно, если один (но не два) из соседних Т-сайтов свободен. Действительно, минимизация энергии конечного состояния МУЛ траектории приводит к возвращению водорода в исходный Т-сайт, для $TiH_{1.75}$ такого поведения не наблюдалось. Этот результат является несколько неожиданным, поскольку микроскопический механизм образования термических пар Френкеля становится неясным.

Чтобы разобраться в этом вопросе был проведен подробный анализ КМД траекторий. Однако, единственное, что удалось установить, это то, что траектория водорода в октаэдрической поре, судя по-всему, коррелирует с движением окружающих атомов титана. Для проверки влияния термических колебаний атомов титана на энергию Т-О возбуждений водорода была проведена серия из 10 расчетов. Каждый из них состоял из следующих шагов:

1. Атомы металла, окружающие выбранный О-сайт смещались случайным образом на вектор длиной 0.2 Å, что соответствует характерным смещениям в ходе тепловых колебаний.
2. Энергия системы минимизировалась, при атомы титана фиксировались, а атомы водорода могли смещаться в поисках энергетически выгодного положения. Энергия этого состояния будет впоследствии использоваться в качестве точки отсчета.
3. Атом водорода перемещался из соседнего Т-положения в центр выбранной октаэдрической поры. Энергия системы повторно минимизировалась, также при фиксированных атомах титана.

В некоторых расчетах на последнем этапе минимизация энергии системы приводила к возвращению атома водорода в исходный Т-узел, как и в отсутствие возмущений решетки титана. Тем не менее, примерно в половине случаев водород оказывается “заперт” в октаэдрической поре. Энергия возбуждения, оцененная как разница энергий систем по завершению этапов 2 и 3, варьировалась от 1.0 до 0.79 эВ, ее среднее значение и доверительный интервал показаны на рис.4.5 (закрашенный треугольник с планкой погрешности).

Таким образом, проведенные расчеты свидетельствуют, что возбужденное состояние водорода (водород в О-положении, один ближайший Т-узел свободен) нестабильно при 0 K, но может быть динамически стабилизировано (т.о. перейти в метастабильное состояние) за счет тепловых колебаний окружающих атомов титана.

Этот вывод также косвенно подтверждается наблюдением, что несоответствие температур подрешеток титана и водорода (например, из-за неправильного вывода на равновесие) существенно влияет на коэффициент диффузии водорода в $TiH_{2.0}$. В частности, более высокая температура Ti ведет к завышению коэффициента диффузии.

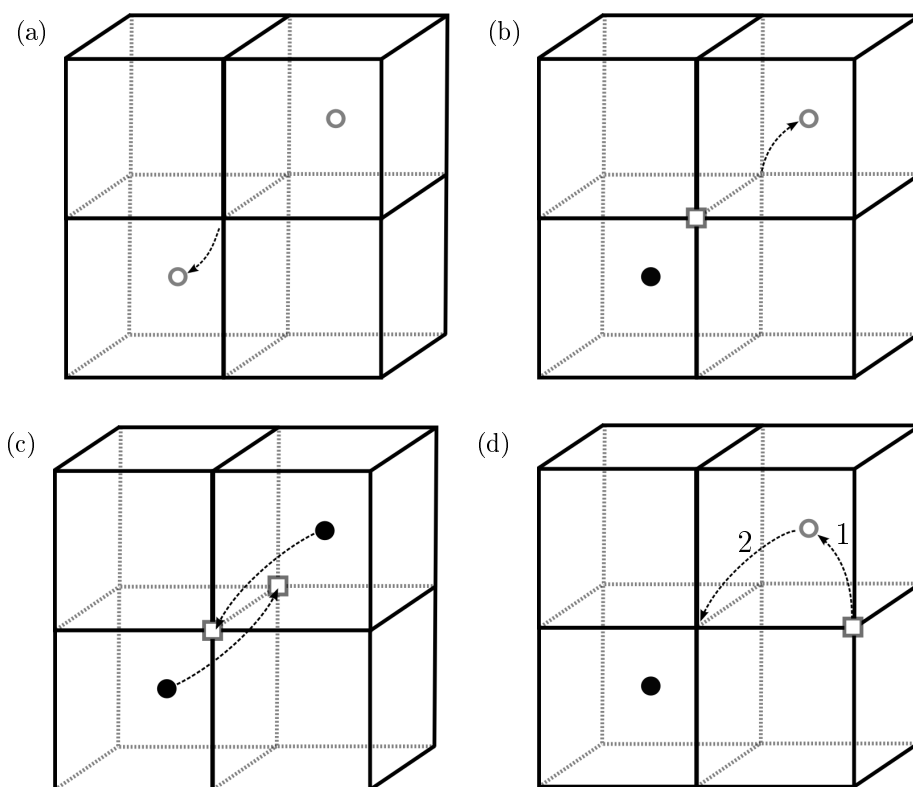


Рис. 4.6: Механизм диффузии в $TiH_{2.0}$. рис.а - исходное возбуждение водорода из Т- в О-положение; рис. b и c - образование и релаксация энергетически выгодного переходного состояния; рис.d - образование изолированной пары Френкеля посредством альтернативного переходного состояния.

Выше рассматривался процесс термического возбуждения водорода в октаэдрические позиции, однако это лишь первая стадия механизма диффузии. Детальный анализ динамики системы позволил выявить и последующие этапы миграции водорода, они схематически показаны на рис.4.6. Итак, механизм диффузии водорода в стехиометрическом дигидриде включает три основных шага:

1. Возбуждение водорода из Т-положения в одно из ближайших О-положений (рис.4.6 а).
2. Возбуждение другого водорода из первой координационной сферы вакантного Т-узла, образовавшегося на предыдущем этапе. На этом шаге возможна реализация одного из двух случаев:
 - а. Освобожденный на этом шаге Т-узел находится в первой координационной сфере О-положения, занятого на первом шаге. Образование этого переходного состояния показано на рис.4.6 б.
 - б. Вновь образованная вакансия не является ближайшим соседом занятого О-узла. Это состояние показано на рис.4.6 d (стрелка 1).
3. Релаксация переходного состояния. В случае из пункта 2а обе образовавшиеся пары вакансия-междоузлие рекомбинируют (рис.4.6 с), в случае 2б - рекомбинирует только одна пара (рис.4.6 d, стрелка 2).

Следует еще раз подчеркнуть, что после релаксации переходного состояния из пункта 2а (рис.4.6 с) образуется исходная идеальная решетка. Этот механизм соответствует механизму прямого обмена, для краткости ниже будем называть это переходное состояние “обменным”. С другой стороны, переходное состояние из п. 2б приводит к разделению (изоляции) пары вакансия-междоузлие (рис.4.6 d), его будем называть “разделяющим”.

Обратите внимание, что в обменном переходном состоянии каждый из возбужденных атомов водорода имеет по две вакансии в первой координационной сфере. Следовательно, эта конфигурация может быть рассмотрена как суперпозиция двух 1-NN состояний, показанных на рис.4.5 (пренебрегаем взаимодействием возбужденных атомов между собой). Оба 1-NN состояний стабильны при 0 K, и обменное переходное состояние также стабильно.

В разделяющем переходном состоянии, напротив, только одно междоузлие связано с двумя вакансиями, второе - только с одной. Этак конфигурация приближенно представлена в виде суперпозиции 1-NN и “No VAC” состояний с рис.4.5. Как обсуждалось выше,

“No VAC” нестабильно при нулевой температуре, разделяющее переходное состояние также нестабильно. Ввиду этого, сравнить энергии обменного и разделяющего переходных состояний не получится, равно как и рассчитать энергетический профиль реакции МУЛ. Тем не менее, приведенные выше аргументы свидетельствуют в пользу того, что обменное состояние является более энергетически выгодным. Этот вывод подтверждается и при анализе КМД траекторий системы. Действительно, из динамических расчетов видно, что механизм прямого обмена активен при низких температурах, в то время как нагрев системы приводит к появлению изолированных пар Френкеля.

Чтобы проиллюстрировать оба этих механизма диффузии, на рис.4.7 показаны снимки системы при различных температурах, на каждом из которых приведены векторы атомных смещений (по отношению к некоторому начальному состоянию). На рис.4.7а, который соответствует более низким температурам, атомные смещения, в основном, сгруппированы парами встречных векторов (обведены овалами), это отражает доминирование обменного механизма. При высокой температуре (fig.4.7b), напротив, вектора атомных смещений ориентированы достаточно случайно. Следует отметить, что обе траектории были рассчитаны методом стандартной (не ускоренной) КМД.

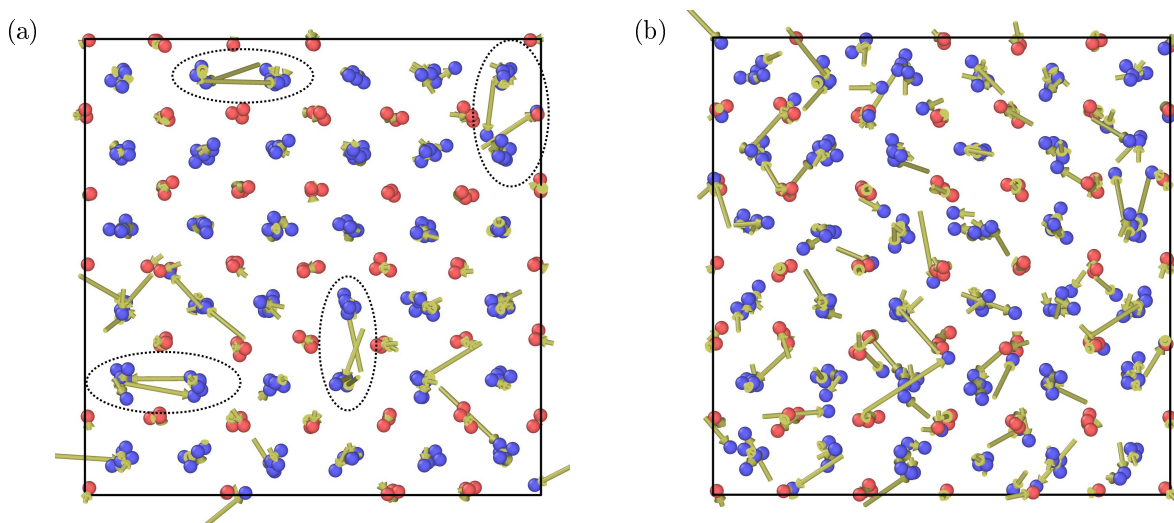


Рис. 4.7: Векторы атомных смещений при диффузии в $TiH_{2.0}$, рис.а - температура 1200 K, пары обменных скачков обведены овалами; рис.б - температура 1600 K.

Теперь, когда ясны механизмы диффузии в $TiH_{2.0}$, давайте еще раз проанализируем результаты, представленные на рис.4.4. Обратите внимание, что температурная зависимость коэффициентов диффузии в $TiH_{2.0}$ образует вогнутую (выпуклую вверх) кривую. Это довольно необычное поведение, поскольку оно означает, что разные механизмы не вносят независимый вклад в процесс диффузии (как это происходит в $TiH_{1.75}$), но сменяют друг друга.

Подробный анализ этого явления показал, что оно может быть вызвано конечностью размера расчетной ячейки. Действительно, размер ячейки ограничивает максимальное расстояние между дефектами и таким образом задает нижний предел их концентрации. А поскольку скорость рекомбинации пар Френкеля пропорциональна произведению концентраций дефектов, в ячейках конечного размера пары Френкеля могут (при достаточно низкой температуре) рекомбинировать быстрее, чем в реальных системах. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению времени жизни термических дефектов и, как следствие, деактивации соответствующего диффузионного механизма. Как только это происходит, вклад второстепенного механизма (в нашем случае, прямого обмена) начинает доминировать.

Чтобы проверить это предположение, была проведена дополнительная серия КМД расчетов в ячейках меньшего размера (32 атома Ti вместо 108). Ее результаты представлены на рис.4.4 как “QMD S2.0”. Как видно из графика, коэффициенты диффузии, полученные в ячейках разного размера, совпадают при высоких температурах, но заметно расходятся ниже 1300 K. Это подтверждает высказанное предположение, что деактивация высокотемпературного механизма диффузии вызвана переоценкой скорости рекомбинации тепловых дефектов, которая, в свою очередь, обусловлена конечностью размера расчетной ячейки. Отсюда делаем вывод, что отклонения от зависимости Аррениуса, наблюдаемые в $TiH_{2.0}$ при температурах ниже 1300 K, обусловлены особенностями постановки расчета и в реальных системах наблюдаться не будут.

Следует обратить внимание, что эффект размера ячейки не наблюдался в субстехиометрическом дигидриде. Более того, в $TiH_{1.75}$ высокотемпературный механизм продолжает оставаться доминирующим при существенно более низких температурах, чем в $TiH_{2.0}$. Это представляется еще более странным, если рассмотреть зависимость коэффициентов диффузии водорода от стехиометрии.

В субстехиометрическом дигидриде при низких температурах водород диффундирует посредством миграции структурных вакансий, следовательно, коэффициент диффузии пропорционален их концентрации. Повышение температуры приводит к образованию термических пар Френкеля и, при некоторой температуре T_a , их вклад в диффузию начнет преобладать. Поскольку вклад термических дефектов не должен зависеть от состава, а вклад структурных вакансий пропорционален их концентрации, ожидается, что T_a будет падать при приближении к стехиометрическому составу. Однако эти рассуждения не согласуются с результатами, представленными на рис.4.4. Действительно, из графика видно, что T_a для $TiH_{2.0}$ примерно на 300 градусов выше, чем для $TiH_{1.75}$.

Чтобы разрешить это противоречие придется отказаться от предположения о независимости высокотемпературного механизма диффузии от температуры. Напротив, из

результатов МУЛ расчетов, приведенных рис.4.5, следует, что присутствие структурных вакансий существенно снижает энергию перехода водорода в октаэдрическое положение. Таким образом структурные вакансии облегчают генерацию термических пар Френкеля и переход к режиму высокотемпературной диффузии.

Еще раз просуммируем основные аспекты механизмов диффузии водорода в $\delta - TiH_x$. При низких температурах диффузия в субстехиометрическом дигидриде обеспечивается за счет миграции структурных вакансий. При повышенных температурах диффузия контролируется термически-индуцированными парами Френкеля. Этот механизм является доминирующим во всех дигидридах, однако наличие структурных вакансий снижает температуру его активации. При понижении температуры, миграция водорода в $TiH_{2,0}$ может происходить также и по механизму прямого обмена, однако вклад термических дефектов в диффузию по-прежнему остается доминирующим. Критическим шагом в обоих механизмах диффузии в $TiH_{2,0}$ является возбуждение атома водорода из Т-положения в октаэдрическую позицию. Возбужденное состояние нестабильно при нулевой температуре, однако может быть динамически стабилизировано за счет тепловых колебаний решетки титана.

Коэффициенты диффузии

Выше обсуждались механизмы диффузии при различных температурах и концентрациях водорода. В этом подразделе будет сделан акцент на конкретных значениях коэффициентов диффузии и их сопоставлении с экспериментальными данными.

Поскольку в этой главе будут обсуждаться результаты экспериментальных работ, имеет смысл кратко напомнить их основные особенности, изложенные в главе 2.1. Одни из наиболее распространенных методов экспериментального исследования процесса диффузии водорода в $\delta - TiH_x$ - это ядерный магнитный резонанс. В рамках этого метода зачастую используется одна из двух техник: это ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП ЯМР) и измерения времен спин-решеточной релаксации (T_1 -ЯМР) [9, 75].

ИГМП-ЯМР сравнительно прямой метод, который позволяет определять скорость диффузии водорода исходя из затухания сигнала спинового эха. Тем не менее, существуют определенные сложности, затрудняющие проведение ИГМП-ЯМР измерения в гидридах металлов. При исследовании гидридов, как правило, используются порошковые образцы. Различия в размерах и форме частиц образца приводит к возникновению дополнительных локальных неоднородностей магнитного поля - "фоновых градиентов" ("background gradients") [10]. Согласно работе *Bustard* с соавторами, наличие фоновых градиентов может приводить к существенной недооценке коэффициентов диффузии водорода, если не предпринимать специальных усилий по их уменьшению [11].

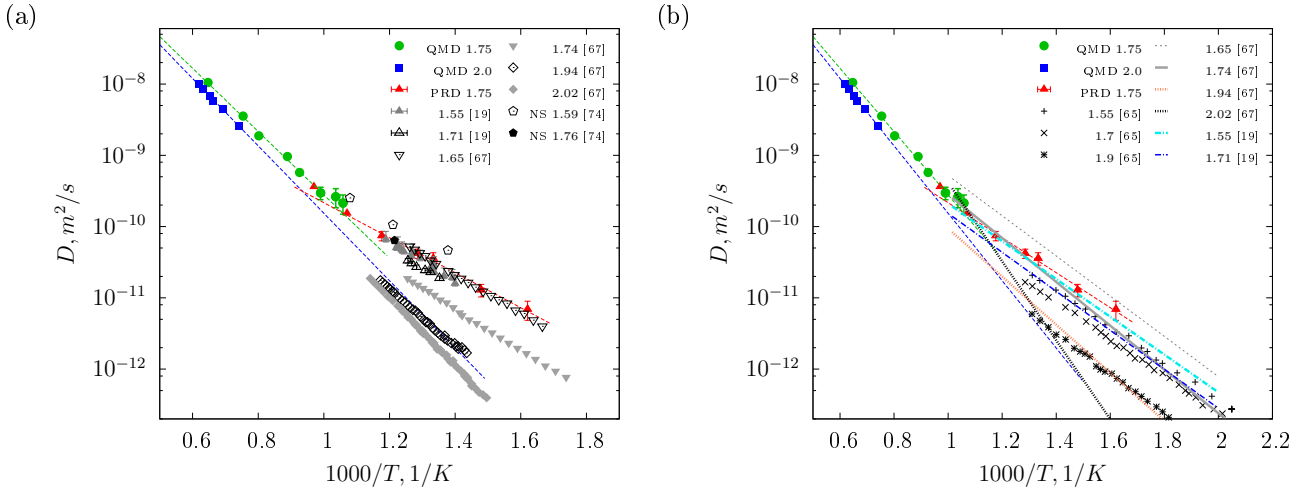


Рис. 4.8: Экспериментальные и расчетные значения коэффициентов диффузии водорода в $\delta - TiH_x$. Расчетные данные построены в тех же обозначениях, что и на рис. 4.4. Для удобства, экспериментальные данные построены отдельно: на рис.а - результаты ИГМП ЯМР и нейтронного рассеяния (помечены префиксом “NS”), на рис.б - T_1 -ЯМР.

В отличие от ИГМП-ЯМР, T_1 -ЯМР не позволяет оценить скорость диффузии водорода напрямую, для этого необходимо использовать дополнительные модели, связывающие время спин-решеточной релаксации с частотой диффузионных скачков. Мы не будем детально обсуждать эти модели, поскольку они подробно описаны в литературе [12–17]. Для нас важно, что, в зависимости от используемой модели, оценка величины предэкспоненциального фактора может меняться в два-три раза, а энергии активации - на 10% [18–20]. Обратите внимание, что из измерений T_1 можно оценить только частоту диффузионных скачков, поэтому коэффициенты диффузии рассчитывались по формуле (1.18) с теми же параметрами, которые использовались при обработке результатов МПР-КМД.

Разумеется, существует множество других экспериментальных методик для оценки коэффициентов диффузии водорода, например, релаксация Горского или измерения нейтронного рассеяния [76]. Однако они являются существенно менее распространенными, поэтому мы не будем их подробно обсуждать.

Коэффициенты диффузии водорода в $\delta - TiH_x$ приведены на рис.4.8. Чтобы облегчить сравнение с экспериментальными данными результаты ИГМП- и T_1 -ЯМР построены отдельно на рис.4.8 а и б соответственно. Обратите внимание, что низкотемпературная ветвь $TiH_{2.0}$ на рис.4.8 не приведена, поскольку выше было установлено, что ее появление связано со спецификой постановки расчета и не должно наблюдаться в эксперименте.

Из графика хорошо видно, что результаты измерений в разных лабораториях существенно различаются, даже при использовании одинаковых экспериментальных методик.

H/Ti	ΔH_a , эВ	Метод	работа
1.55	0.526	T_1 -ЯМР	[19]
1.6	0.49	нейтр. рассеян.	[74]
1.65	0.55/0.56	ИГМП/ T_1 -ЯМР	[67]
1.7	0.5	T_1 -ЯМР	[65]
1.71	0.543	T_1 -ЯМР	[19]
1.74	0.59/0.61	ИГМП/ T_1 -ЯМР	[67]
1.75	0.49/0.5	КМД/МУЛ	эта работа
1.9	0.52	T_1 -ЯМР	[65]
1.94	0.81/0.67	ИГМП/ T_1 -ЯМР	[67]
2.0	0.94	КМД	эта работа
2.02	0.92/1.1	ИГМП/ T_1 -ЯМР	[67]

Таблица 4.1: Значения энтальпии активации диффузии водорода, измеренные экспериментально и рассчитанные в данной работе.

Важно, что отличаются не только значения коэффициентов диффузии, но также и их зависимость от концентрации (см., например, [19] и [67]). Как и ожидалось, различие между результатами, полученными разными методиками, еще больше. Предположительно, результаты работы [19] являются более достоверными, поскольку демонстрируют хорошее согласие между ИГМП- и T_1 -ЯМР. Кроме того, они лучше согласуются с экспериментами по измерению нейтронного рассеяния [74].

Из данных, представленных на рис. 4.8, также следует, что расчетные значения коэффициентов диффузии в $TiH_{1.75}$ хорошо согласуются с результатами измерений методом нейтронного рассеяния, но примерно в 1.5 – 3 раза выше, чем результаты ЯМР экспериментов. Кроме того, Аррениусовская экстраполяция результатов расчетов для $TiH_{2.0}$ хорошо согласуется с значениями коэффициентов диффузии, полученными из ИГМП-ЯМР в $TiH_{1.94}$ и $TiH_{2.02}$.

Чтобы провести еще более полное сопоставление с экспериментальными данными, сравним также и энтальпии активации диффузии (H_a). Для удобства, значения H_a , полученные различными методиками в дигидридах разного состава, приведены в таб.4.1. Как и ожидалось, в данных наблюдается довольно значительный разброс.

Тем не менее, из приведенных значений видно, что расчетная энтальпия активации для $TiH_{2.0}$ находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными для $TiH_{2.02}$ [67]. Для $TiH_{1.75}$, H_a также находится в хорошем соответствии с результатами экспериментов [65] и [74], но примерно на 10 и 20 % ниже, чем данные [19] и [67] соответственно. Тем

не менее, принимая во внимание наблюдаемый разброс, согласие с экспериментальными данными можно считать хорошим.

В заключение отметим, что результаты первопринципного моделирования демонстрируют качественное и количественное согласие с экспериментальными данными.

Качественное соответствие проявляется в том, что энтальпия активации возрастает примерно в два раза при переходе от вакансионно-насыщенного дигидрида к стехиометрическому. Такое же двукратное возрастание энтальпии активации наблюдается и при увеличении температуры.

Количественное согласие несколько более неоднозначно из-за наблюдающегося разброса и противоречивости в экспериментальных данных. Так, расчетные значения коэффициентов диффузии отлично согласуются с результатами измерений методом нейтронного рассеяния, но выше, чем результаты ЯМР исследований, причем величина различий сильно зависит конкретной работы.

4.3 Выводы по главе 4

В данной главе обсуждались вопросы использования метода параллельных реплик для ускорения квантовой молекулярной динамики. В частности, была проведена верификация кода PDRpy, реализующего алгоритм МПР, путем сопоставления с результатами стандартных (не ускоренных) КМД расчетов. Показано, что МПР, а также его программная реализация PDRpy, работают корректно и могут быть использованы для моделирования процессов на временах не доступных стандартной КМД.

Ускорение КМД с помощью метода параллельных реплик позволило произвести прямой расчет коэффициентов самодиффузии алюминия в области температур, где возможно непосредственное сопоставление с экспериментальными данными. Благодаря этому удалось показать, что отклонения коэффициентов самодиффузии от закона Аррениуса, наблюдаемые в эксперименте, обусловлены температурной зависимостью энергии образования вакансий, вызванной эффектами ангармонизма. Таким образом, наши результаты подтверждают гипотезу, высказанную в работе [50].

МПР-ускоренная КМД была также использована для исследования процессов диффузии водорода в дельта-фазе гидрида титана. Было продемонстрировано, что в субстехиометрическом дигидриде при умеренных температурах диффузия водорода контролируется миграцией структурных вакансий. Повышение температуры активирует образование термических пар Френкеля. Смена доминирующего механизма диффузии приводит к увеличению энтальпии активации примерно в два раза: с 0.5 до 0.9 эВ.

Диффузия в стехиометрическом дигидриде также происходит за счет образования

термических пар Френкеля. Показано, что ключевую роль в микроскопическом механизме их образования играют тепловые колебания атомов титана. Кроме того, квантово-механические расчеты свидетельствуют, что при понижении температуры водород может мигрировать и по механизму прямого обмена. Однако диффузия за счет термических дефектов, судя по всему, остается доминирующим механизмом.

Глава 5

Применение МПР для ускорения классической МД

5.1 Самодиффузия в поликристаллическом молибдене

В предыдущих разделах этой главы обсуждались задачи расчета диффузионных свойств объемных материалов. В них рассматривались бесконечные идеальные кристаллы, не содержащие протяженных дефектов. Реальные материалы, зачастую, являются поликристаллами, то есть состоят из зерен (или кристаллитов), разделенных межзеренными границами (МЗГ). Поскольку границы зерен являются дефектами кристаллической структуры, то диффузия вдоль МЗГ проходит несколько иначе, чем в объеме кристалла. Как именно - постараемся разобраться в этом разделе.

Исследование диффузионных свойств межзеренных границ представляет практический интерес, поскольку МЗГ, наряду со свободной поверхностью и межфазными границами, могут являться эффективным внутренним стоком радиационно-индуцированных дефектов [77–79]. Следовательно, для предсказания эволюции характеристик поликристаллического материала под воздействием облучения, необходимо корректно описывать процессы диффузии радиационно-индуцированных дефектов вдоль границ зерен (в первую очередь, вакансий и междоузлий), а также изменение структуры границ при сегрегации этих дефектов.

Кроме того, диффузия дефектов кристаллической решетки вдоль межзеренных границ оказывает существенное влияние на макроскопические характеристики материалов также и в отсутствие радиационного облучения. Так, согласно модели, приведенной в [80], скорость термоактивированной ползучести определяются коэффициентом самодиффузии вдоль МЗГ.

Благодаря высокой температуре плавления, жаропрочности и повышенной радиационной стойкости, молибден используется как в качестве конструкционного материала в атомной энергетике, так и в качестве одного из компонентов металлических ядерных топлив. Поэтому процессы зернограницной диффузии будут исследоваться именно на примере молибдена.

Следует отметить, что диффузия дефектов вдоль границ зерен (равно как и самодиффузия в поликристалле) достаточно сложный комплексный процесс, для его описания необходимо рассчитать целый ряд характеристик материала:

1. Во-первых, необходимо корректно описывать структуру и энергию образования самой границы.
2. Также нужно рассчитать энергии образования вакансий и междоузлий на МЗГ, определить их структуру и механизмы диффузии на границе.
3. Структура самой границы при сегрегации дефектов также может меняться, как следствие, МЗГ может перестать быть стоком для дефектов.
4. Наконец, необходимо рассчитать энергию миграции дефектов вдоль МЗГ различной структуры.

Только ответив на все перечисленные вопросы можно корректно описать диффузионно-контролируемый транспорт дефектов в поликристаллическом материале и рассчитать коэффициенты самодиффузии. Последующей части работы, каждый из подразделов (кроме “Методики расчета”) посвящен ответу на один из поставленных вопросов.

5.1.1 Методика расчета

Из-за высокой вычислительной сложности, КМД не позволяет моделировать границы зерен на достаточных пространственно-временных масштабах. Если для ослабления временных ограничений можно использовать методики ускорения расчета, например, МПР, то преодолеть ограничения КМД на число атомов в расчетной ячейке не представляется возможным. Поэтому исследование механизмов эволюции точечных дефектов на межзеренных границах будет проводиться методами классической молекулярной динамики.

Для описания межатомного взаимодействия используется многочастичный потенциал погруженного атома (Embedded Atom Method potential) [81,82]. Его параметризация обеспечивает количественное согласие с широким набором первопринципных расчетов и экспериментальных данных, включая равновесную постоянную решетки, уравнение состояния,

модули упругости, энергии образования точечных дефектов. Молекулярно-динамические расчеты проведены с помощью пакета LAMMPS [28].

Для исследования процессов диффузии на межзеренной границе, необходимо прежде всего эту границу создать. Самый простой способ это сделать - построить модель бикристалла с межзеренной границей заданной структуры. Впоследствии, на полученную МЗГ можно помещать дефекты и отслеживать дальнейшую эволюцию системы. Процесс создания межзеренной границы состоит из трех основных стадий:

- Задание координат атомов, соответствующих зернам с различной ориентацией кристаллографических направлений;
- Удаление блисколежащих атомов, и, при необходимости, смещение одного из зерен в плоскости границы для оптимизации ее структуры;
- Релаксация системы к состоянию термодинамического равновесия при заданной температуре и давлении.

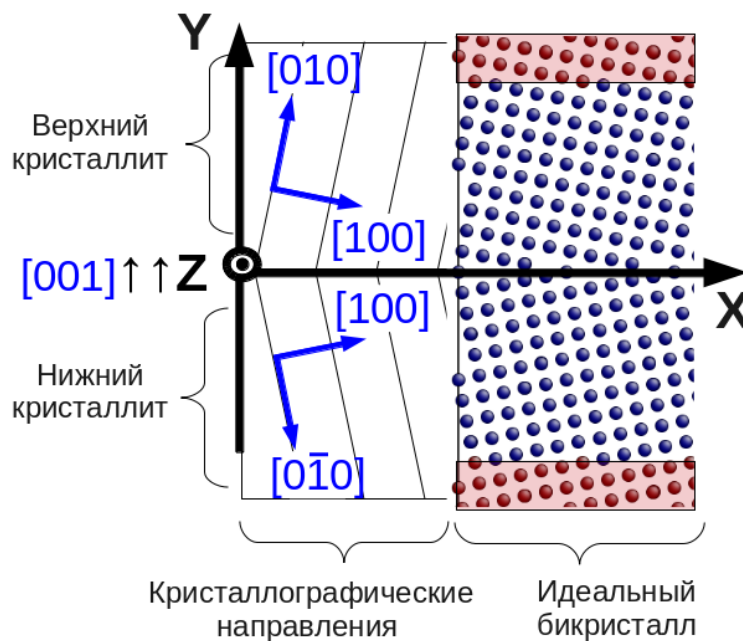


Рис. 5.1: Схема расчетной ячейки. Закрепленные концы кристаллитов выделены красными прямоугольниками.

Схема расчетной ячейки представлена на рис.5.1. Верхнюю часть занимает один из кристаллитов, нижнюю — другой. Симметричная межзеренная граница наклона создавалась поворотом кристаллитов относительно кристаллографического направления $[001]$

(общего для обоих кристаллитов) на одинаковые углы в противоположные направления, аналогичные методы моделирования МЗГ использованы в работах [83] и [84]. Слева на рис.5.1 представлены векторы кристаллографических направлений, справа – схема положений атомов в идеальном бикристалле.

При проведении расчетов использовались периодические граничные условия (ПГУ) вдоль осей X и Z (см. рис.5.1). ПГУ вдоль оси Y не использовались, поскольку в этом случае расчетная ячейка содержала бы две межзеренные границы. Это осложнило бы проведение расчетов взаимодействием между границами и их термоактивируемой миграцией. Оба эффекта ослабляются при увеличении размеров ячейки в направлении, нормальном к плоскостям границы (ось Y), однако при этом существенно возрастают затраты вычислительных ресурсов.

Для создания расчетной ячейки, содержащей одну МЗГ, свободные концы кристаллитов были закреплены (аналогично [83,84]). Для этого рассчитано расстояние, на котором вклад в потенциальную энергию атомов кристаллита, обусловленный наличием межзеренной границы, пренебрежимо мал (≈ 1.5 нм). На расстоянии, превышающем расчетное, было выбрано несколько слоев атомов, которые не смещались в процессе расчета (были зафиксированы), они отмечены красным на рис.5.1.

Закрепление свободных концов препятствует смещению кристаллитов, а вследствие эффекта сопряжения [84] подавляется и миграция межзеренной границы. Таким образом, используемая модель позволяет без дополнительных вычислительных затрат воспроизводить поведение межзеренной границы в бикристалле большего размера.

После разориентации кристаллитов на образовавшейся границе зерен могут (как правило, будут) присутствовать близлежащие атомы, которые необходимо удалять для получения равновесных структур МЗГ. Для верификации критериев удаления атомов в следующем подразделе будет проведено сопоставление расчетной структуры МЗГ с экспериментальными данными.

После задания атомной структуры идеального бикристалла, на границу помещался дефект. Затем производилась релаксация системы к заданной температуре и близким к нулю компонентам тензора напряжений. Следует особо отметить, что на данном этапе расчета концы кристаллитов не фиксировались, чтобы позволить одному из них, при необходимости, сместиться относительно другого.

Дальнейшая эволюция бикристалла отслеживалась с помощью МПР. Характерная длина молекулярно-динамической траектории составляет 360 пс. Коэффициенты зеренно-границной диффузии дефектов рассчитывались из динамики среднеквадратичного отклонения атомов системы в соответствии с выражением (1.16). Таким образом, использование МПР позволило рассчитать коэффициенты диффузии дефектов в диапазоне температур

1000 – 1300 K, что практически невозможно сделать методом классической молекулярной динамики ввиду низкой частоты диффузионных скачков.

5.1.2 Структура и энергия границ зерен

Для верификации алгоритма создания и релаксации границы было проведено сопоставление расчетной структуры МЗГ с экспериментальными данными [85]. Для этого на изображение границы $\Sigma 5(310)$ (проекция вдоль $[001]$), полученное методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM), нанесены позиции атомов, соответствующие расчетной структуре бикристалла. Результат сопоставления представлен на рис.5.2. Наблюдаемое совпадение расчетной и экспериментальной структур свидетельствует о корректности используемых алгоритмов и применимости предложенной модели.

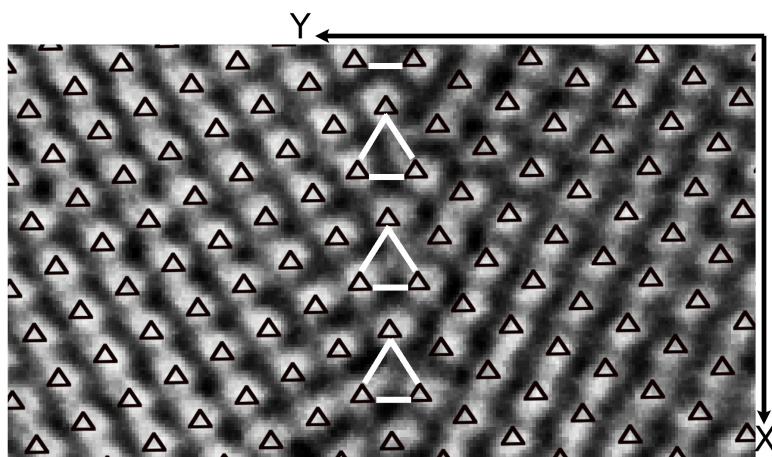


Рис. 5.2: Сопоставление экспериментальной и расчетной структуры МЗГ. На заднем плане представлено HRTEM изображение межзеренной границы $\Sigma 5(310)$ из работы [85], светлые пятна - наблюдаемые позиции атомов. Черные треугольники соответствуют расчетным позициям атомов. Большими белыми треугольниками обозначена граница зерен.

На основании результатов серии предварительных расчетов сделано предположение о том, что активность и преобладающие механизмы зереннограницной диффузии зависят от угла разориентации кристаллитов. Высказанное предположение хорошо согласуется с данными для других металлов [86]. Таким образом, для наиболее полного описания процессов зереннограницной диффузии, необходимо рассмотреть несколько МЗГ с различными углами разориентации кристаллитов. Причем, особый интерес представляют границы имеющие меньшую энергию образования, по сравнению с МЗГ сходной структуры, поскольку именно они должны обладать наибольшей устойчивостью. Для определения таких границ вычислена энергия образования МЗГ как функция угла разориентации кристаллитов.

Расчет энергии образования границы проводился по формуле:

$$E_{GB}^{form} = \frac{E - E_{coh} \cdot N}{S_{bound}} \quad (5.1)$$

E - суммарная энергия атомов в некоторой окрестности МЗГ после минимизации; E_{coh} - энергия когезии атомов в идеальном кристалле с данным периодом решетки, например $E_{coh} = -6,93$ эВ для периода $3.15 \text{ \AA}$; N - число атомов в рассматриваемой области; S_{bound} - площадь МЗГ, в рамках данной модели - площадь поперечного сечения расчетной ячейки плоскостью $y = 0$ (см. рис.5.13).

Важно отметить, что, поскольку концы кристаллитов закреплены, то подставлять в формулу (5.1) энергию всей системы целиком - было бы некорректно. Необходимо выделить слой атомов, симметричный относительно плоскости границы таким образом, чтобы энергия образования МЗГ, вычисляемая по формуле (5.1), не зависела от толщины слоя. Таким образом, в формулу (5.1) необходимо подставлять суммарную энергию и число атомов в указанном слое.

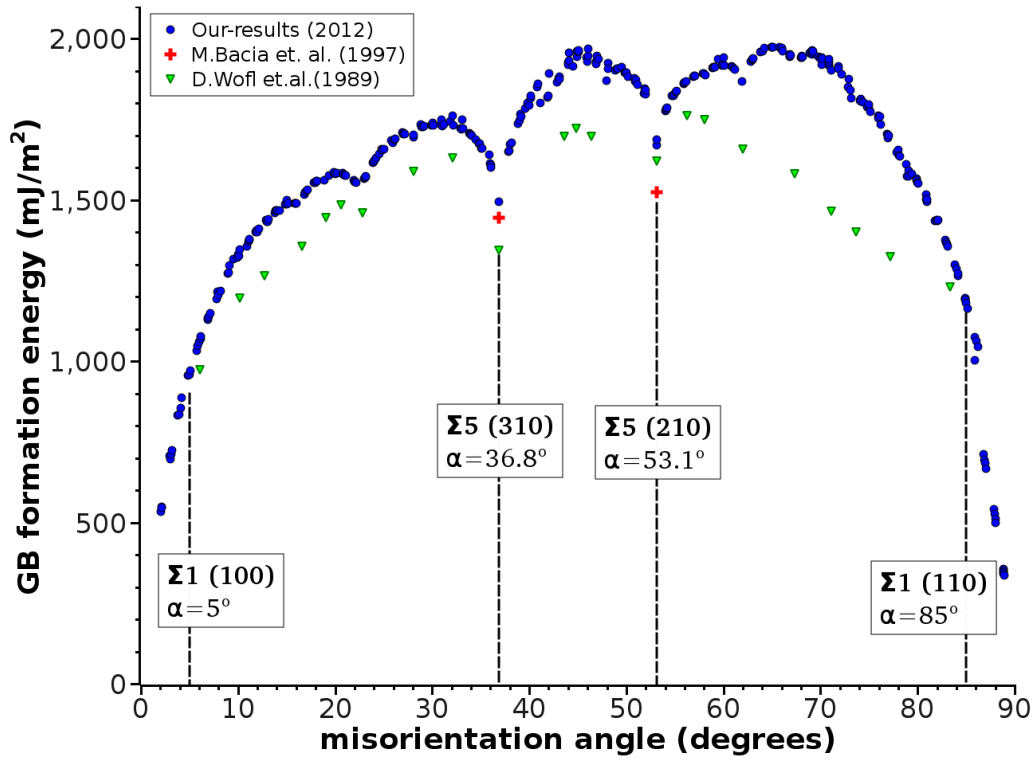


Рис. 5.3: Зависимость энергии образования межзеренной границы от угла разориентации кристаллитов. Синими точками показаны результаты, полученные в этой работе, кресты и треугольники соответствуют значениям, опубликованным в [87] и [88].

Результаты расчета зависимости представлены на рис.5.3 (синие точки). На графике присутствуют выраженные локальные минимумы, соответствующие наиболее устойчивым границам. Пунктиром с подписями отмечены межзеренные границы $\Sigma 1(100)$, $\Sigma 5(310)$, $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 1(110)$, отобранные для последующего анализа структур дефектов и механизмов диффузии.

Также на рис.5.3 нанесены результаты расчетов других авторов ([87] и [88]). Наблюдается качественное согласие представленных зависимостей, что подтверждает правильность проведенных расчетов. Совпадение углов разориентации и близкие значения энергий образования границ $\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 5(210)$, полученные при использовании различных потенциалов межатомного взаимодействия в [88] и в данной работе, свидетельствует о высокой устойчивости выбранных границ.

Отличие энергий образования от полученных в [88] и [87], по-видимому, обусловлено использованием различных потенциалов межатомного взаимодействия. В [88] использовался потенциал типа *Finnis-Sinclair* [89], предложенный *Ackland* с соавторами [90]. Этот потенциал не воспроизводит иерархию энергий образования различных структур собственных межатомных атомов, полученную из первопринципных расчетов [91]. Не воспроизводится также и сдвиг кристаллитов как целого (т.н. Rigid body shift) вдоль [001] для границы $\Sigma 5(310)$, наблюдаемый в эксперименте и квантово-механических расчетах [92].

Потенциал, используемый в данной работе [81], напротив, правильно воспроизводит иерархию энергий образования точечных дефектов. Для $\Sigma 5(310)$ сдвиг кристаллитов воспроизводится на уровне 7 % периода решетки, против экспериментально наблюдаемых 25 %.

5.1.3 Структура и энергия образования дефектов на МЗГ

После выбора четырех исследуемых межзеренных границ (см. рис.5.3) на каждой из них были рассчитаны энергии образования вакансии и междоузлия. Алгоритм расчета аналогичен рассмотренному для энергии образования МЗГ, за тем исключением, что после создания равновесного бикристалла на границу помещается дефект. Энергия образования дефекта вычислялась по формуле:

$$E_{def}^{form} = E_{id}(N_{id}) - E_{def}(N_{def}) + (N_{def} - N_{id}) \cdot E_{coh} \quad (5.2)$$

$E_{id}(N_{id})$ - суммарная потенциальная энергия N_{id} атомов, находящихся в заранее определенной окрестности МЗГ (см. комментарии к формуле 5.1) для системы без дополнительных дефектов. Слагаемое $E_{def}(N_{def})$ - суммарная потенциальная энергия атомов, находящихся в той же окрестности МЗГ, но для границы, содержащей дефекты, в этом случае,

количество атомов в рассматриваемой области будет уже не N_{id} , а некоторое N_{def} . Член $(N_{def} - N_{id}) \cdot E_{coh}$ компенсирует изменение E_{def} , вызванное различием числа атомов в рассматриваемой области.

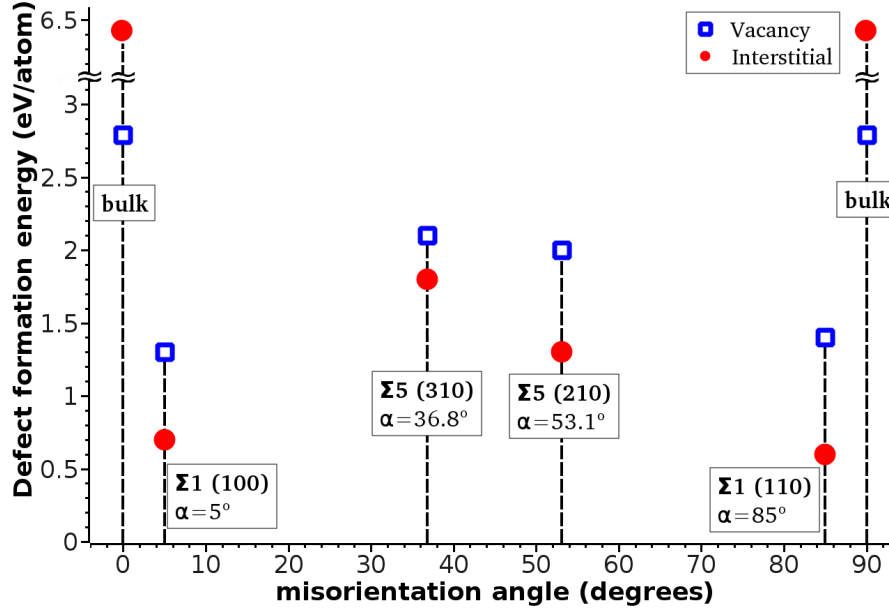


Рис. 5.4: Зависимость энергии образования дефектов на межзеренной границе от угла разориентации кристаллитов. Кружками отмечены энергии образования междоузлий, квадратами - вакансий.

Результаты расчетов энергии образования точечных дефектов на МЗГ и в объеме кристалла представлены на рис.5.4. Полученные значения могут быть использованы для определения равновесных концентраций дефектов на границе.

Следует обратить внимание, что разница энергий образования на границе и в объеме кристалла для междоузлий составляет примерно 4.5–6 эВ, для вакансий 0.5–1.5 эВ. Этот результат можно интерпретировать следующим образом: междоузлия имеют бóльшую энергию связи с границей зерен, чем вакансии. Кроме того, согласно [79], разница энергий образования точечных дефектов на границе зерен и в объеме кристалла приводит к возникновению потока радиационных дефектов на границу зерен, который, в свою очередь, может служить одним из механизмов радиационно-индуцированной ползучести.

Для расчета коэффициентов зереннограницной диффузии нам необходима информация не только о концентрации вакансий и междоузлий на границах, но и о соответствующих длинах диффузионных скачков (Δ_v и Δ_i). Для вакансий характерная величина Δ_v , как правило, соответствует радиусу первой координационной сферы R_{NN} . Однако механизм диффузии междоузлий обычно сложнее и Δ_i может существенно отличаться от R_{NN} .

Поэтому, в рамках данной работы, наибольший интерес представляют структуры дефектов и механизмы диффузии именно межузельных атомов. Рассмотрим их отдельно для каждой из выбранных границ.

Малоугловые границы. $\Sigma 1(100)$

$\Sigma 1(100)$ является малоугловой границей с углом разориентации кристаллитов около 5° . Проекция бикристалла на плоскость XY показана на рис.5.5а. Горизонтальными черными линиями обозначено положение плоскостей среза, представленного на рис.5.5b-d.

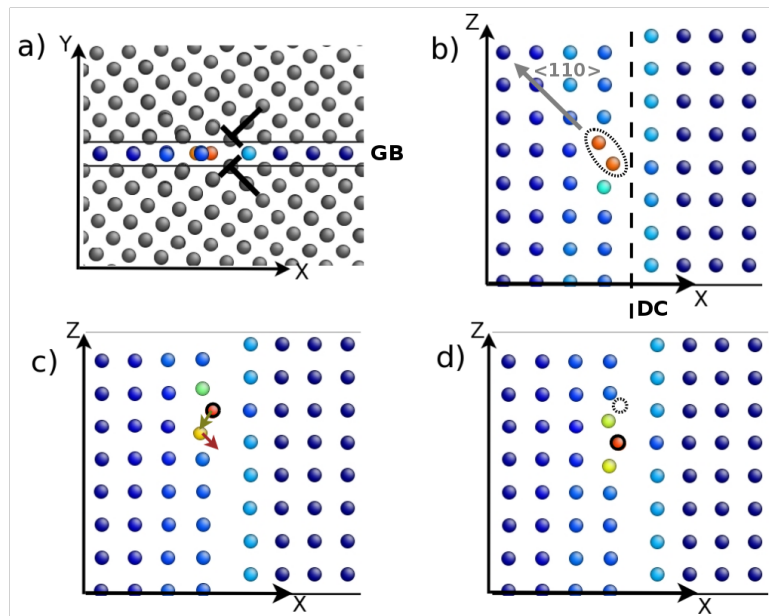


Рис. 5.5: Механизм диффузии на малоугловых границах: $\Sigma 1(100)$. На рис.а - проекция бикристалла на плоскость XY : GB - положение границы зерен; Т-образные символы - краевые дислокации, образующие зереннограницную. Рис.b - структура дефекта; DC - ядро зереннограницной дислокации; пунктирным овалом обведен дефект. Рис.с и d- положение атомов до и после скачка соответственно. На рис.b-d цветом показана энергия атома, чем он ближе к красному, тем энергия выше.

На рис.5.5b изображена структура дефекта до смещения - гантель, направленная практически вдоль $\langle 110 \rangle$. Атомы, образующие гантель, обведены пунктирным овалом. Смещению гантели предшествует перераспределение потенциальной энергии между атомами, образующими дефект, и их соседями, что отражено на рис.5.5с изменением окраски атомов. Это может трактоваться как поворот гантели на 90° , либо как переход дефекта в симметричную конфигурацию. После поворота происходит сдвиг атомов в направлениях, показанных стрелками, что приводит к смещению гантели вдоль ядра дислокации.

На рис.5.5d пунктиром и жирным кружками показано положение центрального атома дефекта до и после скачка соответственно.

Важно подчеркнуть, что симметричная конфигурация дефекта представленная на рис.5.5с и d неустойчива и реализуется только во время скачка. Большую часть времени дефект имеет структуру, представленную на на рис.5.5b.

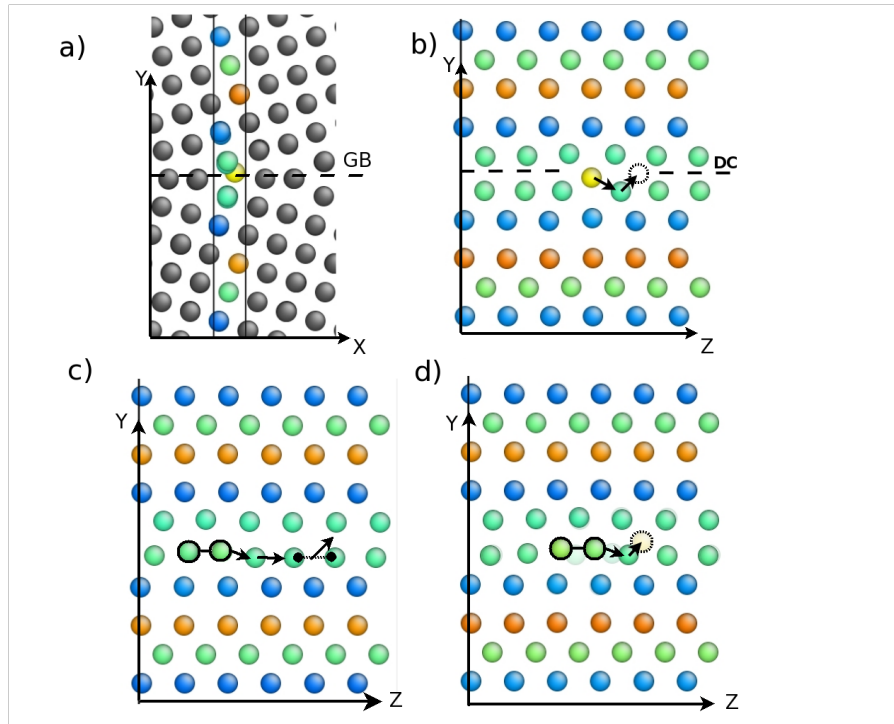


Рис. 5.6: Механизм диффузии междоузлий на высокоугловых границах: $\Sigma 5(210)$. Рис.а - проекция бикристалла на плоскость XY ; рис.б и с- структура и механизм диффузии краудиона и гантели соответственно; рис.д - переход гантели в краудион. Цветом показана координата атомов по оси X (только для атомов в срезе). “GB” и “DC” - плоскость МЗГ и положение ядра дислокации соответственно.

Высокоугловые границы. $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$

$\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 5(210)$ - высокоугловые МЗГ с углами разориентации кристаллитов около 37° и 51° соответственно. На $\Sigma 5(210)$ возможно образование двух типов дефектов: краудион $[001]$ либо гантель $[001]$ (см. рис.5.6 б и с). В данном случае, термин “краудион” не совсем точно характеризует наблюдаемую структуру, поскольку центральный атом дефекта не лежит на одной прямой со своими ближайшими соседями. Однако, как и в краудионе, боковые атомы смещены симметрично относительно центрального, кроме того, механизм

перемещения такого дефекта схож с краудионным механизмом диффузии в объеме кристалла.

Направления смещения атомов в плоскости YZ во время диффузионного скачка показаны на рис.5.6b - d стрелками, пунктиром показаны положения дефектов после скачка.

Краудион, как правило, перемещается вдоль одной цепочки атомов, однако, возможен также и переход дефекта между соседними цепочками. В целом, прослеживается аналогия с диффузией краудиона в объеме кристалла, где при низких температурах наблюдаются одномерные смещения дефекта, а при повышении температуры увеличивается вероятность поворота краудиона, диффузия становится трехмерной. На границах зерен вместо поворота происходит переход краудиона в соседнюю цепочку атомов.

Механизм перемещения гантели отражен на рис.5.6с. Исходная гантель (атомы, образующие дефект, обведены и соединены перемычкой) встраивается в кристаллит, вызывая смещение одного из атомов решетки. Если смещение происходит вдоль $\langle 100 \rangle$, то из кристаллита в область ядра дислокации вытесняется пара атомов (отмечены черными точками, соединенными пунктиром), что приводит к образованию смещенной гантели.

На межзеренной границе гантель и краудион могут легко переходить друг в друга см. рис.5.6d, аналогичное поведение наблюдается для гантели и краудиона $\langle 111 \rangle$ в объеме кристалла. При встраивании гантели $[100]$ (обведена черным) в кристаллит, один из атомов решетки смещается вдоль $\langle 111 \rangle$ в область ядра дислокации, образуя краудион (положение центра краудиона показано пунктиром).

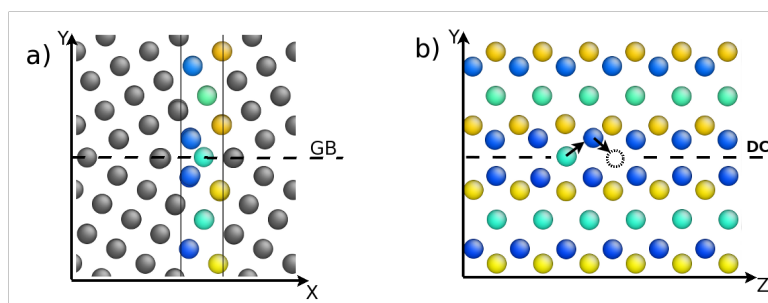


Рис. 5.7: Механизм диффузии междоузлий на высокоугловых границах: $\Sigma 5(310)$. Рис.а - проекция бикристалла на плоскость XY ; рис.б - структура дефекта и механизм диффузии. Все обозначения аналогичны рис.5.6.

Структура дефекта и механизм диффузии междоузлий на $\Sigma 5(310)$ показан на рис.5.7. Как видно из рис.5.7b, на границах этого типа междоузлие не образует комплексов ни с одним из соседей. Механизм диффузии этих дефектов напоминает краудионный механизму на $\Sigma 5(210)$. Однако, в отличие от последнего, междоузлие равновероятно встраивается в любую из двух соседних цепочек атомов (а не только в “свою”), вытесняя соответствующую

щий атом в ядро дислокации.

Границы, с углом разориентации близким к 90° . $\Sigma 1(110)$

Угол разориентации кристаллитов для $\Sigma 1(110)$ равен 85° . Положение дефекта до скачка приведено на рис.5.8b. Центр дефекта (обведен черным) находится в ядре дислокации. Соответствие положения дислокации и краудиона отражено горизонтальной штриховой линией. Смещение краудиона, как и в объеме кристалла, происходит вдоль $\langle 111 \rangle$, но сопровождается скольжением дислокации в плоскости (110) таким образом, центр дефекта все время находится в ядре дислокации.

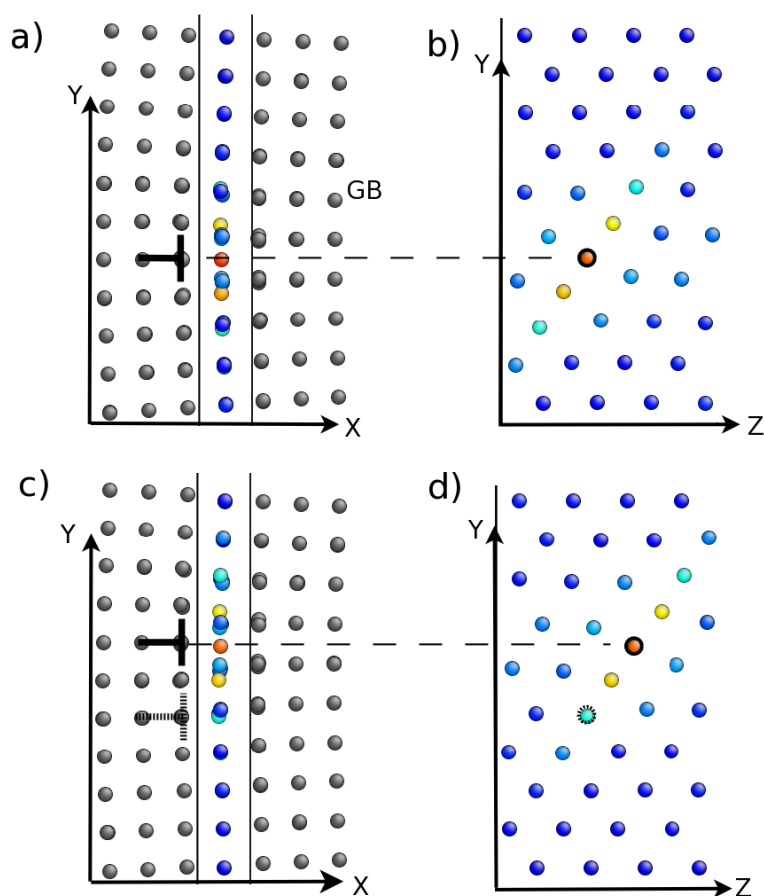


Рис. 5.8: Механизм диффузии на границах с углом разориентации, близким к 90° : $\Sigma 1(110)$. Рис.а и с - проекция бикристалла на плоскость XY , вертикальные сплошные линии - плоскости среза, показанного на рис.б и д; Рис.б и д - дефект до и после скачка соответственно. Остальные обозначения аналогичны рис.5.5.

На рис.5.8с и д представлен краудион после скачка. Сплошной линией выделено ядро дислокации и центр краудиона, пунктиром обведены их положения до смещения.

Важно отметить, что в отличие от диффузии в объеме кристалла, на $\Sigma 1(110)$ из-за связи краудина с дислокацией одномерный характер диффузии сохраняется и при температурах около 1000 К. В свою очередь, из-за связи дислокации с межзеренной границей, убегание комплекса краудин-дислокация от МЗГ возможно только на небольшие расстояния. При увеличении размера кристаллитов вдоль оси Y, расстояние не меняется.

Таким образом, при всех рассматриваемых температурах диффузия сводится к одномерным колебаниям краудина вдоль $\langle 111 \rangle$ в окрестности межзеренной границы, поэтому перенос вещества, равно как и рост среднеквадратичного отклонения атомов, на $\Sigma 1(110)$ не наблюдался. По этим причинам мы исключаем границы данного типа из последующего рассмотрения.

5.1.4 Коэффициенты диффузии вдоль границ зерен и в поликристаллах

Теперь, когда нам известны механизмы диффузии дефектов на МЗГ, можно перейти к расчету коэффициентов самодиффузии молибдена вдоль границ зерен и в поликристаллических образцах. Сначала рассмотрим процесс самодиффузии вдоль отдельных ядер МЗГ дислокаций (или структурных единиц, если речь идет о высокоугловых границах).

Самодиффузия вдоль ядер МЗГ дислокаций

На подготовительной стадии расчета на межзеренную границу помещался дефект, затем система релаксировалась к требуемой температуре и близким к нулю компонентам тензора напряжений. Далее проводился ускоренный МПР расчет молекулярно-динамической траектории системы, из которого определялась частота диффузионных скачков ν . Обратите внимание, что значение длины диффузионных скачков Δ , необходимое для проведения МПР расчетов определялась на основе информации о механизмах диффузии, полученной в предыдущем подразделе.

Рассчитанные таким образом зависимости $\nu(T)$ для каждой из границ подчинялись кинетике Аррениуса, поэтому были определены соответствующие энергии миграции, они представлены на рис.5.9.

Из графика на рис.5.9 видно, что энергии миграции вакансий (как и энергии образования на рис. 5.4) на границе зерен несколько ниже, чем в объеме кристалла. Для междоузлий, напротив, на $\Sigma 1(100)$ и $\Sigma 5(210)$ энергия миграции на границе выше, чем в объеме кристалла. Внутри кристаллитов междоузельные атомы образуют дефекты типа краудин, перемещающиеся вдоль плотноупакованных направлений. Однако, как следует из механизмов диффузии, смещение дефекта на границе зерен сопровождается также и

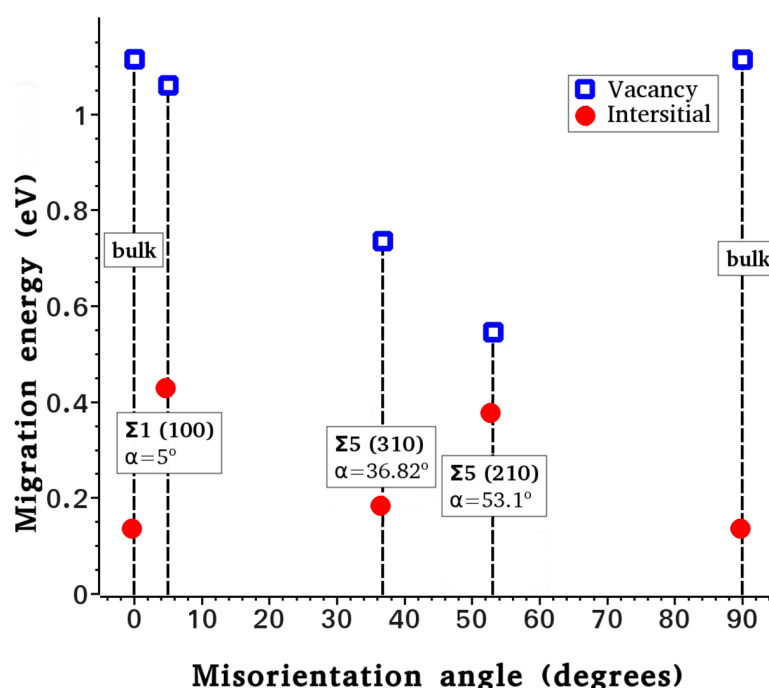


Рис. 5.9: Зависимость энергии миграции дефектов вдоль межзеренной границы от угла разориентации кристаллитов. Кружки соответствуют энергии миграции междоузлий, квадратики - вакансий.

поворотом, что по-видимому приводит к увеличению энергии миграции. Малое отличие энергии миграции на $\Sigma 5(310)$ от данных для объема объясняется отсутствием поворота дефекта при миграции гантели и краудиона.

Пользуясь информацией об энергии образования и миграции дефектов, представленной на рис.5.4 и рис.5.9 соответственно, можем определить энергии активации самодиффузии вдоль границ различной структуры, они приведены на рис.5.10.

Несмотря на незначительное увеличение энергии миграции междоузлий на границе по сравнению с данными для объема, сильное уменьшение энергии образования приводит к уменьшению энергии активации на МЗГ примерно на 3 эВ. Энергия активации самодиффузии по вакансионному механизму на МЗГ также несколько ниже, чем в объеме кристалла, однако данный эффект выражен не столь явно, как для межузельного механизма. Следует отметить, что для обоих механизмов наблюдается достаточно слабая зависимость энергии активации от структуры межзеренной границы.

На рис.5.10 представлены также значения, полученные из экспериментов по измерению линейной усадки порошковых образцов в процессе спекания [93,94]. Ввиду специфики используемой методики, для корректной интерпретации экспериментальных данных необ-

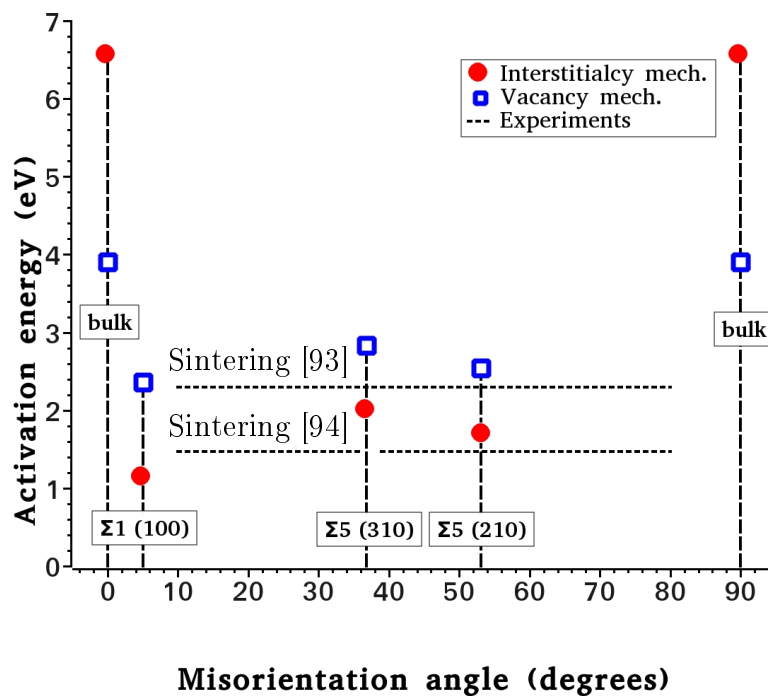


Рис. 5.10: Зависимость энергии активации самодиффузии на межзеренной границе от угла разориентации кристаллитов. Кружки соответствуют межузельному механизму самодиффузии, квадратики - вакансионному. Горизонтальным пунктиром представлены данные, полученные из экспериментов по спеканию.

ходимо иметь ввиду несколько обстоятельств:

- Во-первых, при анализе экспериментов предполагается, что структура границ, образовавшихся между частицами в ходе прессования и спекания, идентична структуре МЗГ в поликристалле.
- Полученная энергия активации является интегральной величиной, учитывающей вклады диффузии по границам различной структуры.
- Кристаллическая структура частиц образца неизвестна. При их характерном размере ($1 \div 10$ мкм), они сами могут содержать межзеренные границы.
- Прессование образца может увеличивать плотность дислокаций. Диффузия вдоль ядер дислокаций также может исказить результаты измерений.

Принимая во внимание высказанные замечания, согласие расчетных значений, представленных на рис.5.10, с экспериментальными данными можно считать удовлетворительным.

Самодиффузия вдоль границ зерен

Исследование механизмов диффузии дефектов на МЗГ показало, что на всех рассмотренных границах (кроме $\Sigma 1(110)$) смещение дефектов происходит вдоль ядер зеренно-границных дислокаций. Такой механизм называется трубочной диффузией. Его отличительной особенностью является тот факт, что в диффузии участвуют преимущественно атомы, образующие стенки дислокационных трубок и соседние с ними. Соответственно, выражение для расчета коэффициентов самодиффузии (1.21) нужно модифицировать:

$$D_{self}^{GB} = f \cdot D_k \cdot c_k \cdot \frac{N_{pipe}}{N_{GB}} \quad (5.3)$$

Здесь f - фактор корреляции; D_k и c_k - коэффициент диффузии вакансии или междоузлия и равновесная концентрация соответствующих дефектов, обратите внимание, что диффузия по дислокационным трубкам - одномерная; дробь - отношение числа атомов, принимающих участие в диффузии на МЗГ (N_{pipe}), к общему числу атомов на МЗГ (N_{GB}); N_{pipe} и N_{GB} приводятся на единицу площади границы. Обратите внимание, что каждая из величин, входящих в (5.3) зависит от типа рассматриваемого дефекта (вакансия, междоузлия) и структуры границы.

Коэффициент корреляции из (5.3) оценивался по формуле из работы [95] :

$$f = \frac{1 + \langle \cos(\theta) \rangle}{1 - \langle \cos(\theta) \rangle} \approx \frac{1 - 1/z}{1 + 1/z} \quad (5.4)$$

θ - изменение угла между предыдущим и последующим прыжком; z - число ближайших соседей, с которыми дефект может поменяться местами. Угловыми скобками обозначено усреднение по всем возможным скачкам. Для вакансионного механизма получены значения $f \sim 0.6$ для малоугловых и 0.7 для высокоугловых МЗГ. Для междоузельного - $f \sim 0.3$ и 0.6 соответственно.

Другим важным параметром из формулы (5.3) являются N_{pipe} и N_{GB} . Их отношение, входящее в (5.3), соответствует концентрации атомов на МЗГ, участвующих в диффузии. Забегая вперед, отметим, что для границ толщиной 1 нм (минимальная приемлемая оценка толщины МЗГ), N_{pipe}/N_{GB} составляет: на высокоугловых границах 90 % для вакансий и 40 % для междоузлий; на малоугловых МЗГ 7 % для вакансий и 1 % для междоузлий.

Оценка N_{pipe} проводилась на основании анализа координат атомов расчетной ячейки до и после диффузионного скачка. Фактически, под N_{pipe} понимается количество мест возможной локализации дефекта. Поэтому в N_{pipe} не обязательно входят все атомы на поверхности дислокационных трубок. И наоборот, если дефект слабо связан с ядром дислокации, учитываются также и атомы, отстоящие от ядра дислокации. Число атомов,

вовлеченных в диффузионные процессы, тесно связано со структурой МЗГ и механизмом диффузии. В частности, анализ полученных значений N_{pipe} свидетельствует о том, что межузельные атомы локализуются в меньшей области вокруг ядра дислокации, чем вакансии. Наблюдаемая закономерность хорошо согласуется с тем фактом, что разница энергий образования в объеме и на междоузельной границе для междоузлий значительно больше, чем для вакансий (см. рис.5.4).

Расчет N_{GB} проводился следующим образом. Пусть граница имеет толщину δ , концентрация атомов на междоузельной границе c_{at} . Непосредственные расчеты c_{at} показывают, что при $\delta = 1$ нм на всех рассмотренных границах отличие концентрации атомов от объемной не превосходит 10 %. При увеличении толщины границы ошибка в определении концентрации атомов на МЗГ будет уменьшаться. Поэтому положим c_{at} равной объемной концентрации атомов (исследуемой ОЦК решетки), т.е. $2/a^3$:

$$N_{GB} = \delta \cdot \frac{2}{a^3} \quad (5.5)$$

С учетом выражений (5.3 - 5.5) можем выразить произведение коэффициента самодиффузии на толщину границы :

$$D_{self}^{GB} \cdot \delta = D \cdot \exp\left(-\frac{E_{form}}{kT}\right) \cdot N_{pipe} \cdot \frac{a^3}{2} \quad (5.6)$$

Результаты расчетов $D_{self}^{GB} \cdot \delta$ по формуле (5.6) представлены на рис.5.11. Каждая из серий 1-6 включает точку с абсциссой 0.625 ($T = 1600K$), соответствующую результатам расчетов методом классической МД, и 4 значения ($T = 1000-1300K$) полученные из МПР-ускоренных расчетов. Экстраполяция Аррениусовской зависимости (линии на рис.5.11) построена только по МПР-точкам. Малость отклонения МД-точки в каждой серии от соответствующей прямой свидетельствует о хорошем согласии результатов расчетов методами классической и ускоренной молекулярной динамики.

Наблюдаемое отличие значений $D_{self}^{GB} \cdot \delta$, рассчитанных методом классической МД, от экстраполяции результатов МПР расчетов может быть вызвано зависимостью концентрации атомов, участвующих в диффузии на МЗГ (параметр N_{pipe} в выражении 5.6), от температуры. Поскольку вакансии слабее связаны с ядром дислокации, чем междоузлия, то зависимость N_{pipe} от температуры для вакансионного механизма диффузии будет сильнее, чем для межузельного. Это предположение подтверждается тем фактом, что для вакансионного механизма диффузии наблюдаются большие различия для разных методов расчета, чем для межузельного.

Сопоставление результатов расчетов для рассмотренных границ свидетельствует о преобладании диффузии вдоль малоугловых МЗГ. При самодиффузии по вакансионному ме-

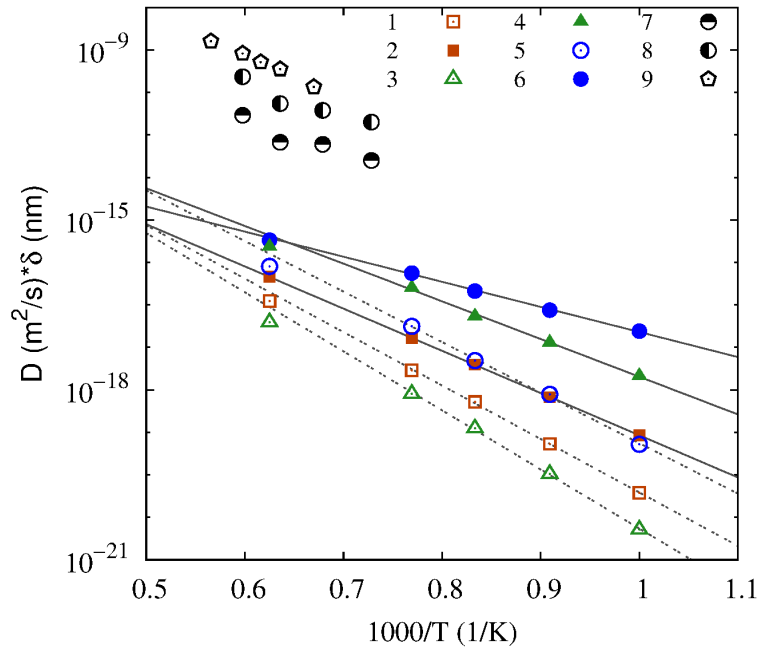


Рис. 5.11: Температурная зависимость $D_{self}^{GB} \cdot \delta$. 1-6 - расчеты для бикристалла с различной структурой МЗГ: 1,2 - $\Sigma 5(210)$; 3,4 - $\Sigma 5(310)$; 5,6 - $\Sigma 1(100)$. Для них пустые символы - вакансионный механизм диффузии, закрашенные - межузельный. 7-9 - эксперименты по спеканию: 7,8 - [94] (размер частиц 2 мкм и 6 мкм); 9 - [93] (размер частиц 20 мкм).

ханизму, $D_{self}^{GB} \cdot \delta$ во всем рассматриваемом интервале температур для малоугловых границ примерно на порядок больше, чем для высокоугловых. Для межузельного механизма при 1000 К диффузия вдоль малоугловых МЗГ также преобладает, однако при 1500 К $D_{self}^{GB} \cdot \delta$ для $\Sigma 1(100)$ и $\Sigma 5(310)$ примерно совпадают. Следует также отметить, что дальнейшее уменьшение угла разориентации кристаллитов для малоугловых границ приведет к увеличению расстояния между зернограницными дислокациями. Это приведет к уменьшению параметра N_{pipe} , и, согласно выражению (5.6), к падению коэффициента МЗГ диффузии.

Стоит также отметить, что самодиффузия вдоль границ зерен по межузельному механизму, в среднем, протекает активнее, чем по вакансионному. Кроме того, междоузлия более чувствительны к структуре границы.

При сопоставлении расчетных значений $D_{self}^{GB} \cdot \delta$ с экспериментальными, следует обратить внимание, что результаты, полученные различными авторами отличаются примерно на два порядка (рис. 5.11). Кроме того, серии 2 и 3, полученные в [94] при спекании образцов, спрессованных из порошков молибдена с размерами частиц 2 и 6 мкм соответственно, отличаются на порядок.

Согласно моделям спекания *Coble* [96] и *Johnson* [97] использовавшимся, в [93] и [94],

величина $D_{self}^{GB} \cdot \delta$ может быть получена непосредственной интерполяцией временной зависимости линейной усадки образца. Однако, в рамках этих моделей используются несколько предположений, завышающих коэффициент зернограницной диффузии:

- На основании вида зависимости усадки образца от времени делается допущение о преобладании зернограницной диффузии, вклад диффузии в объеме не учитывается.
- Не учитывается перенос вещества через газовую фазу.
- Не учитывается вклад диффузии вдоль элементов внутренней микроструктуры частиц (дислокации и МЗГ).
- Наконец, в [93, 94] неявно делается предположение о соответствии структуры и свойств межзеренных границ между частицами спекаемого порошка и МЗГ в поликристаллическом материале.

В связи с последними двумя замечаниями следует обратить внимание на работу [98] по исследованию диффузии Ni^{63} в $\gamma - FeNi$. Образцы, имеющие нанокристаллическую структуру, были получены спеканием порошков сплава, при этом показано, что частицы порошка имеют внутренние межзеренные границы. Таким образом, после спекания в образце присутствуют 2 типа межзеренных границ: МЗГ внутри частиц, образовавшиеся во время производства порошка и МЗГ, образовавшиеся между различными частицами порошка во время спекания. Различия в структуре этих типов границ, приводит к тому, что на межзеренных границах между частицами коэффициент диффузии на 2-3 порядка больше, чем на МЗГ внутри частиц [98]. Следовательно, коэффициенты самодиффузии (по МЗГ между частицами), измеренные в экспериментах [93], [94] могут быть завышены на несколько порядков по сравнению с коэффициентами самодиффузии в реальных поликристаллах (МЗГ внутри частиц).

Аналогичный эффект наблюдался и в экспериментах по зернограницной диффузии никеля в молибдене [99]. В работе показано, что коэффициент диффузии Ni вдоль межзеренных границ в субмикроструктурном Mo , полученном методами интенсивной пластической деформации (ИПД), на 2-3 порядка выше, чем в крупнозернистом молибдене. Авторы статьи связывают этот факт с неравновесным состоянием границ зерен, формируемым в металлах в процессе ИПД.

Учитывая высказанные соображения, можно считать, что расчетные значения коэффициентов самодиффузии находятся в удовлетворительном согласии с результатами экспериментов.

Самодиффузия в поликристаллах

В зависимости от температуры, рассматриваемого промежутка времени, объемной доли межзеренных границ и их структуры реализуются различные кинетические режимы диффузии в поликристаллах. Их подробная классификация приведена в [6, 100]. В зависимости от реализуемого кинетического режима и геометрии зерен используется то или иное выражение для оценки эффективного коэффициента диффузии. Для грубой оценки можно использовать выражение, предложенное *Hart* [101]

$$D_{eff} = g \cdot D^{GB} + (1 - g)D^{bulk} \quad (5.7)$$

D^{GB} , D^{bulk} коэффициенты диффузии вдоль межзеренных границ и в объеме кристалла (индекс *self* опустим для краткости); g - объемная доля межзеренных границ.

Однако, согласно [102], (5.7) хорошо описывает диффузию в поликристаллах со слоистой структурой. В случае, если форма зерна ближе к сферической, лучше использовать выражение *Maxwell - Garnett* [103], [6] :

$$D_{eff} = D^{GB} \cdot \frac{[(3 - 2g)D^{bulk} + 2gD^{GB}]}{(3 - g)D^{GB} + gD^{bulk}} \quad (5.8)$$

Используя рассчитанные значения коэффициентов зереннограницной диффузии (см. раздел 5.1.4), по формуле (5.8) была проведена оценка эффективных (или средних) коэффициентов диффузии в поликристаллическом материале в приближении, что все границы имеют одинаковую структуру. При этом были использованы следующие значения: толщина границы $\delta = 1$ нм, средний размер зерна $R = 1$ мкм. Объемная доля границ в (5.8) оценивалась как $g \approx \delta/R$. Минимальные средние коэффициенты диффузии наблюдались на $\Sigma 5(310)$ (вакансионный мех.), максимальные - на $\Sigma 1(100)$ (междоузельный мех.). Соответствующие Аррениусовские аппроксимации представлены на рис.5.12 пунктирными линиями с подписями “MIN Examined” и “MAX Examined”.

Аналогичным образом были рассчитаны средние коэффициенты диффузии в поликристаллическом материале на основе данных из экспериментов по спеканию [93, 94] (серии 4 - 6 на рис.5.12). Толщина границы также принималась равной 1 нм, значения средних размеров зерен были взяты из приведенных публикаций.

Для верификации полученных результатов были также проведены МД расчеты среднего коэффициента диффузии в поликристаллических образцах. Для этого в достаточно большой расчетной ячейке ($2 \cdot 10^6$ атомов) создавалась поликристаллическая структура по методу многогранников *Вороного*. Использование данного метода позволяет моделировать поликристалл со случайной геометрией зерен и ориентацией их кристаллографических направлений.

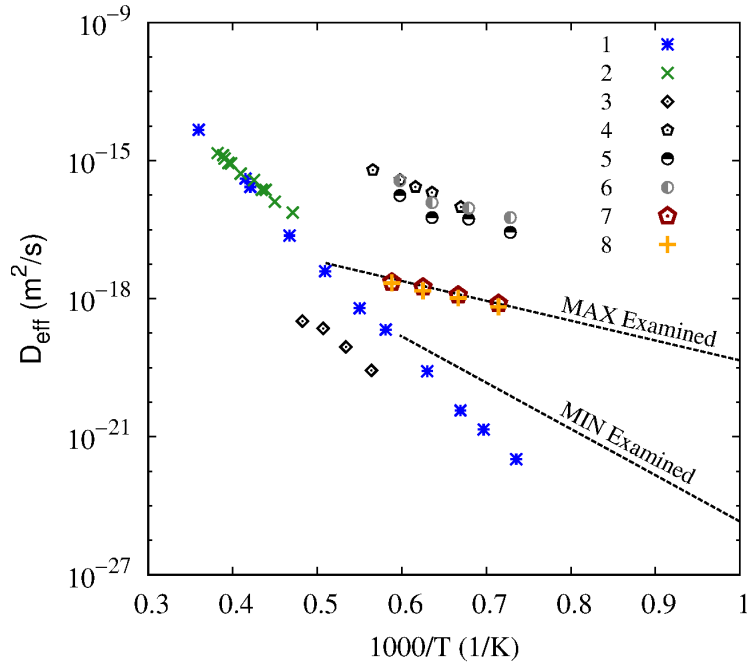


Рис. 5.12: Сопоставление эффективных коэффициентов самодиффузии. 1, 2 - из экспериментов по диффузии Mo^{99} [104], [105]. 3-6 из экспериментов по спеканию. 3 - спекание контролируется диффузией в объеме [106] (без пересчета), 4 - 6 - диффузией вдоль МЗГ (расчет D_{eff} по формуле (5.8)): 4 - [93]; 5, 6 - [94]. МД расчеты для поликристалла: 7, 8 - (размер зерен 8 и 4 нм соотв. перемасштабирован на 1 мкм). Пунктир - оценка (для зерен 1 мкм) по формуле (5.8), коэффициенты МЗГ диффузии получены из расчетов для бикристалла.

Полученная система релаксировалась к заданной температуре и близким к нулю компонентам тензора напряжений. Далее отслеживалась ее эволюция в рамках микроканонического ансамбля методами классической МД. Были проведены расчеты для поликристаллов со средним размером зерен 8 и 16 нм.

Эффективный коэффициент диффузии оценивался по формуле (1.16). Для удобства сравнения с экспериментальными данными, на рис.5.12 представлены коэффициенты самодиффузии перемасштабированные на размер зерен 1 мкм: $D(1000 \text{ нм}) = D(8 \text{ нм}) \cdot 8/1000$ (соотношение следует из (5.7)). Следует отметить, что рассчитанные таким образом значения коэффициентов самодиффузии являются завышенными, поскольку в ходе проведения расчетов, в поликристалле наблюдалась рекристаллизация. Тем не менее, как следует из рис.5.12, полученные средние коэффициенты диффузии хорошо согласуются с результатами расчетов для бикристаллов, что свидетельствует в пользу корректности полученных значений.

Таким образом, в рамках данной работы показано соответствие эффективных коэффициентов самодиффузии в поликристалле с результатами расчетов для рассмотренных симметричных МЗГ наклона. Сопоставление полученных результатов, с результатами работ [93, 94, 98, 99] указывает на то, что значения коэффициентов самодиффузии вдоль межзеренных границ, полученные из экспериментов по спеканию, на несколько порядков выше значений, наблюдаемых в реальных поликристаллических материалах. Это может быть обусловлено различием структур стабильных МЗГ в поликристалле и границ, образующихся между частицами спекаемого порошка.

5.2 Взаимодействие дефектов на МЗГ и их влияние на ее структуру

На сегодняшний день накоплен значительный объем экспериментальных данных по деградации материалов под действием облучения. Результаты исследований свидетельствуют о том, что материалы, обладающие более развитой микроструктурой, в среднем, более устойчивы к радиационно-индуцированному распуханию и охрупчиванию [107–111]. Показано, что повышенная радиационная стойкость этих материалов обусловлена способностью элементов микроструктуры поглощать дефекты кристаллической решетки, образующиеся под действием радиации. В частности, межзеренные границы могут служить стоком для вакансий, междоузлий и их кластеров [107].

Действительно, экспериментальные данные подтверждают, что области вблизи МЗГ обеднены кластерами дефектов [77, 109, 112]. Кроме того, переход от крупнозернистого к нанокристаллическому материалу также снижает плотность и размер наблюдаемых кластеров [107, 113].

Однако способность МЗГ адсорбировать дефекты может играть и негативную роль. Например, повышение концентрации гелия вблизи границ зерен ускоряет образование пузырей [114–116], это, в свою очередь, также способствует охрупчиванию и разрушению материала по границам зерен [108, 117, 118]. Таким образом, необходимо научиться управлять стоком дефектов на МЗГ, чтобы усилить положительные и нивелировать отрицательные эффекты.

Результаты молекулярно-динамического исследования стока дефектов на МЗГ, проведенного в работах [119, 120], демонстрируют хорошее согласие с кинетической теорией стоков. В этих работах также показано, что в стационарном режиме облучения, когда диффузионные потоки вакансий и междоузлий на границу равны, структура МЗГ остается постоянной. Однако, при температурах, рассмотренных в [119, 120], наблюдается предплав-

ление МЗГ. Следовательно, границы зерен имеют аморфную структуру, и на них не могут образовываться кластеры дефектов (например, зарождаться дислокационные петли). Таким образом, нельзя экстраполировать результаты, полученные в [119, 120], в интересную с практической точки зрения область более низких температур, поскольку в этих условиях МЗГ имеет регулярную структуру. Атомистическое моделирование при этих температурах свидетельствует, что процессы адсорбции и рекомбинации дефектов на МЗГ зависят от структуры границы [121–124]. Тем не менее, остается неясным, влияет ли адсорбция (или сегрегация) дефектов на МЗГ на свойства самой границы.

Поэтому в этой части работы будет исследовано влияние сегрегации собственных междоузлий на структуру и энергию симметричных МЗГ наклона в молибдене. В качестве сегрегируемых дефектов рассмотрены именно междоузлия, поскольку они значительно подвижнее вакансий. Как следствие, в ходе релаксации и термализации каскадов атомных смещений в объеме зерна, на МЗГ возникает несбалансированный поток междоузлий (до тех пор, пока концентрация вакансий не выйдет на стационар) [124, 125].

5.2.1 Методика расчета

В целом, схема постановки расчетов аналогична описанной в разделе 5.1.1. Молекулярно-динамические расчеты проведены с помощью вычислительного комплекса LAMMPS [28] с использованием потенциала межатомного взаимодействия [81]. Схема расчетной ячейки приведена на рис.5.13. Она состоит из двух зерен, разориентированных путем поворота вокруг [001] на одинаковые углы, но в разные стороны. Таким образом, на границе зерен образуется симметричная МЗГ наклона. Релаксация структуры МЗГ производится согласно процедуре, описанной в разделе 5.1.1.

Обратите внимание, что из-за использования трехмерных периодических граничных условий, используемая расчетная ячейка содержит две междоузерные границы (обозначены как $GB\#1$ и 2 на рис.5.13). Это было сделано, чтобы позволить зернам при необходимости смещаться друг относительно друга.

Размеры расчетной ячейки существенно варьировались в зависимости от расчета, минимальные составляли: $(L_x \times L_y \times L_z)_{min} = 2.1 \times 9.4 \times 2.5$ нм, что существенно превосходит радиус обрезания используемого потенциала 0.56 нм.

Для исследования влияния сегрегируемых междоузлий на структуру и свойства МЗГ была проведена серия расчетов, каждый из них состоял из следующих шагов:

1. Генерация исходной структуры.
2. Инжекция двух междоузлий, по одному в каждое зерно.

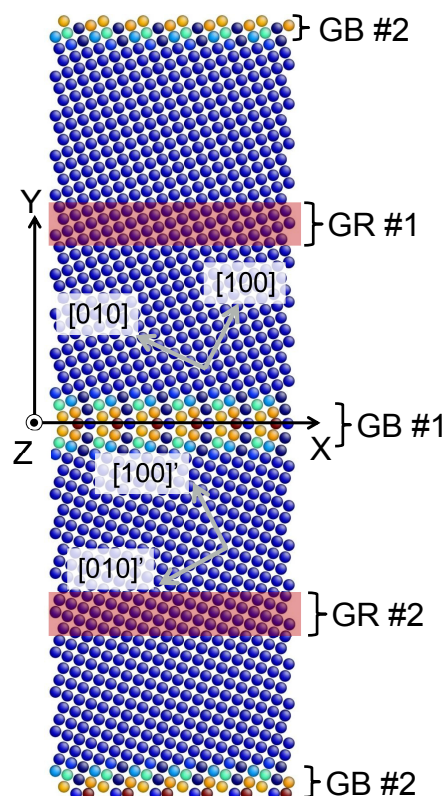


Рис. 5.13: Схема расчетной ячейки. Цвет атома соответствует его потенциальной энергии (чем ближе к красному - тем выше). “GB” обозначает положение МЗГ, “GR” - область генерации дефектов.

3. Расчет МД траектории системы, запись последовательности ее конфигураций.
4. Повторение пунктов 2-3 заданное число раз (около 100).
5. Минимизация энергии записанных конфигураций.

На первом шаге мы получаем всю необходимую информацию о равновесной структуре межзеренной границы и ее энергии. Эти данные будут в дальнейшем использованы для интерпретации полученных результатов.

На следующем шаге в систему вводятся междоузлия. Это осуществляется путем создания атомов в случайном месте внутри области добавления (отмечены как *GR* на рис.5.13). Области добавления равноудалены от обоих МЗГ, причем размер зерен вдоль оси *Y* выбран так, чтобы вновь созданный дефект не взаимодействовал с МЗГ. Чтобы предотвратить чрезмерное сближение атомов в результате добавления междоузлия, после инъекции дефекта энергия системы минимизируется. Далее система релаксируется к температуре

1000 K и близким к нулю компонентам тензора напряжений (в некоторых расчетах релаксация напряжений не производится).

Дальнейшая эволюция системы отслеживается с помощью Метода Параллельных Реплик. Молекулярно-динамическая траектория системы рассчитывается в микроканоническом ансамбле, ее длина составляет примерно 120 пс. Этого времени достаточно, чтобы дефект продиффундировал к МЗГ. Обратите внимание, что взаимодействие междоузлия с границей происходит в диффузионном режиме. Так, если МЗГ перестанет быть стоком дефектов (насытится как сток), то междоузлия могут остаться в объеме зерен и образовывать кластеры или дислокационные петли. Следует также отметить, что исследуемая скорость генерации дефектов соответствует скорости набора дозы около 10^5 сна/с, это примерно на 14 порядков больше, чем типичные значения, достигаемые в легководных реакторах [126]. После завершения МПР расчета записываются координаты и скорости всех атомов системы.

На следующей итерации алгоритма производится повторное добавление пары междоузлий, релаксация системы, расчет ее МД траектории и т.д. Этот цикл повторяется 100 и более раз.

На финальном этапе расчета минимизируется энергия конфигураций, записанных в ходе расчета. Обратите внимание, что последовательность этих конфигураций соответствует последовательности состояний бикристалла в ходе генерации междоузлий. Далее, минимизированные конфигурации обрабатываются и детально анализируются. Результаты этого анализа обсуждаются ниже.

5.2.2 Результаты и обсуждение

В этой части работы было рассмотрено взаимодействие междоузлий с двумя симметричными и одной несимметричной границей наклона (α - угол разориентации): $\Sigma 5(310)$ $\alpha = 36.8^\circ$, $\Sigma 5(210)$ $\alpha = 53.1^\circ$ и (100) $\alpha = 36.8^\circ$. Анализ поведения обоих симметричных МЗГ показал, что их эволюция в процессе сегрегации междоузлий очень похожа. Поэтому далее из симметричных границ будет обсуждаться только $\Sigma 5(210)$.

Симметричные границы

Рассмотрим эволюцию границы $\Sigma 5(210)$ по мере сегрегации междоузлий. Исходная структура МЗГ представлена на рис.5.14а. Междоузлия, добавляемые в расчетную ячейку, диффундируют к МЗГ и сегрегируются на границе. По мере возрастания концентрации дефектов, на МЗГ образуются их комплексы или даже регулярные структуры. Последние видны на рис.5.14b как “циклические” цепочки атомов на МЗГ. Обратите внимание, что

“циклические” - это просто обозначение, реальная структура этих дефектов скорее похожа на две скрещенные гантели. Дальнейшее введение междоузлий приводит к разрушению “циклических” цепочек и разупорядочению структуры границы (см. рис.5.14с). Когда концентрация дефектов на границе превосходит некоторое пороговое значение, междоузлия перестраиваются и продляют решетку одного из кристаллитов. Структура границы после перестройки показана на рис.5.14d. Как правило, количества междоузлий на этапе перестройки недостаточно для образования целой плоскости кристаллической решетки, поэтому итоговая МЗГ содержит вакансии. Однако дальнейшая сегрегация междоузлий приводит к их рекомбинации и полному восстановлению исходной структуры (см. рис.5.14а).

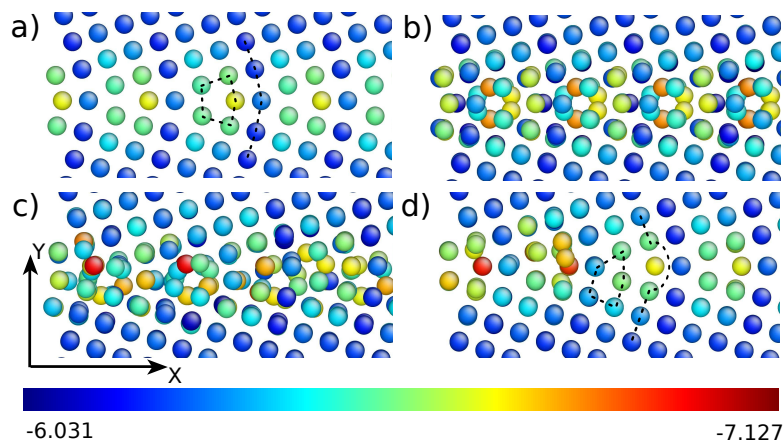


Рис. 5.14: Эволюция структуры $\Sigma 5(210)$ в ходе сегрегации междоузлий. рис.а - начальная структура границы; рис.б - образование сегрегированными междоузлиями регулярных структур; рис.с - разупорядочение регулярных структур; рис.д - перестроение атомов на границе привело к продлению решетки нижнего зерна. Пунктиром на рис.а и д соединены одинаковые цепочки атомов. Цвет атомов соответствует их потенциальной энергии, цветовая шкала приведена в электронвольтах.

Чтобы проследить смещение плоскости МЗГ, обратите внимание на две группы атомов, соединенные пунктиром на рис.5.14а. Они же соединены и на рис.5.14d (отдельные атомы в группах могли замениться междоузлиями, но здесь это игнорируется для лучшей иллюстративности).

Первая группа атомов обозначена пятиугольником на рис.5.14а. Изначально она образует структурный элемент границы, однако после перестроения две атомных цепочки (из пяти) встроились в решетку нижнего кристаллита, одна стала узлом решетки позиций совпадений (РПС), а две остались частью структурного элемента МЗГ (но теперь уже другой). Вторая группа атомов отмечена на рис.5.14а линией. До перестройки ее середина - это узел РПС. После перестроения цепочка разрывается: три из пяти атомных цепочек

(включая узел РПС) встраиваются в решетку нижнего кристаллита, а две остаются в верхнем зерне.

Обратите внимание, что исходно две группы вплотную прилегали друг к другу, но в ходе перестроения образовалась дополнительная цепочка атомов, которая эти группы разъединила. Следует также отметить, что, как видно из сопоставления рис.5.14а и d, перестроение приводит не только к сдвигу плоскости МЗГ вдоль оси Y, но также и к смещению ее структурных элементов (и РПС) вдоль оси X.

Многие характеристики межзеренной границы непосредственно связаны с ее структурой. Одной из таких характеристик является энергия образования МЗГ. Зависимость энергии образования границы от числа сегрегированных междоузлий представлена на рис.5.15. Она позволяет количественно охарактеризовать наблюдавшееся восстановление структуры МЗГ. Отметим, что расчет энергии образования границы производился стандартным методом, описанным в разделе 5.1.2 и в работах [2,87,88]

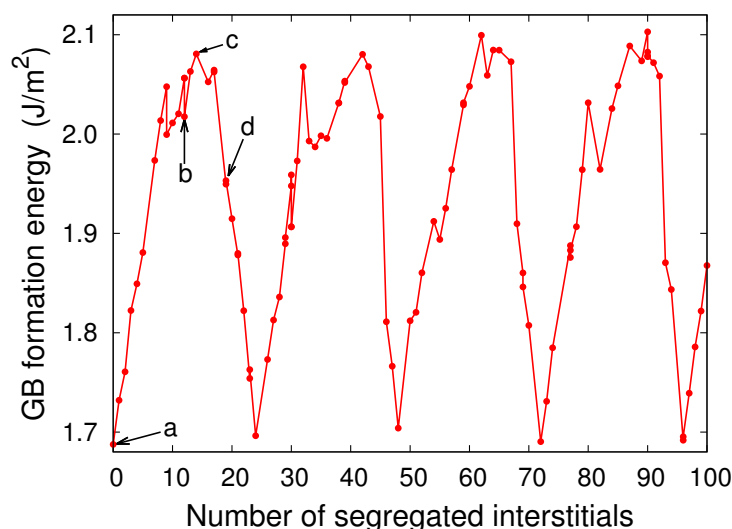


Рис. 5.15: Эволюция энергии образования $\Sigma 5(210)$ в ходе сегрегации междоузлий. Стрелками с подписями показаны структуры МЗГ, представленные на рис.5.14.

Из рис.5.15 видно, что в процессе сегрегации междоузлий энергия образования межзеренной границы меняется периодически. Период этих осцилляций или, иными словами, число междоузлий, необходимое для восстановления (единицы площади) МЗГ, будем называть периодом восстановления. Стрелками с подписями на рис.5.15 обозначены состояния границы, показанные на рис.5.15.

Следует обратить внимание, что размер бикристалла в направлении нормальном к границе (без учета периодических гран. условий) составляет около 14 нм. По сравнению с реалистичным размером зерен (≥ 100 нм) это очень небольшая величина. Следовательно,

введение междоузлий в расчетную ячейку будет существенно сильнее увеличивать (плотность и, как следствие,) механические напряжения, чем в реальном материале. Именно поэтому расчетная ячейка баростатировалась после каждой инъекции дефектов.

Однако, использование баростата может также способствовать восстановлению МЗГ, поскольку реальные зерна хоть и большего, но все же конечного размера. Следовательно, при инъекции междоузлий напряжения, хоть и медленнее, но все же возрастают. Поэтому необходимо исследовать эффект баростатирования на процесс восстановления МЗГ.

Для этого была проведена дополнительная серия расчетов в микроканоническом ансамбле. Сопоставление профилей энергии образования МЗГ в ходе расчетов при нулевом давлении и постоянном объеме приведено на верхней половине рис.5.16 (красная и синяя кривые соответственно). Обратите внимание, что при расчете синей кривой учитывалась зависимость энергии когезии от давления. На нижней половине рис.5.16 построены зависимости диагональных компонентов тензора напряжений (в системе с фиксированным объемом) от числа сегрегированных дефектов. Для нас наибольший интерес представляет компонента P_{yy} , поскольку ось Y нормальна к плоскости границы.

Из графиков на рис.5.16 можно видеть, что профили энергии образования начинают расходиться только на значениях P_{yy} около 10 ГПа. Столь высокие значения напряжений не могут быть достигнуты в реальном материале в условиях эксплуатации, поскольку предел текучести молибдена существенно ниже (около 0.4 ГПа). Иными словами, вплоть до напряжений, реализуемых на практике, баростатирование не влияет на процесс восстановления МЗГ.

Выше обсуждались результаты расчетов для систем с поперечным сечением около 2×2 нм. Этого может быть недостаточно для зарождения дислокационной петли или нового зерна на МЗГ. Чтобы удостовериться, что восстановление границ происходит и в системах большего размера, была проведена дополнительная серия расчетов, ее результаты представлены на рис.5.17. Профиль энергии образования для исходной системы построен на рис.5.17 красным. Для расчетных ячеек, увеличенных вдоль осей X и Z - зеленым и синим соответственно. Обратите внимание, что для повышения статистической достоверности результатов, каждая кривая на рис.5.17 построена по точкам, полученным в двух независимых расчетах.

Из графика на рис.5.17 хорошо видно, что в системах большего размера граница действительно восстанавливается. Кроме того, увеличение площади междозеренной границы в два раза приводит к удвоению периода ее восстановления, что было ожидаемо из геометрических соображений.

Обратите внимание на функции $F_{int}(n)$ и $F_{vac}(n)$, построенные пунктиром на рис.5.17.

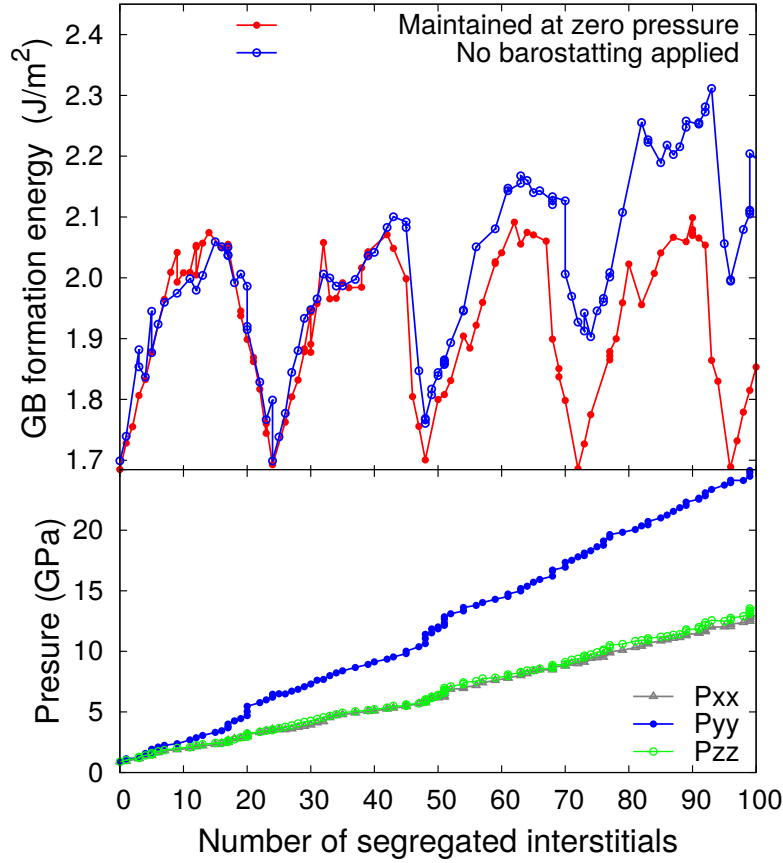


Рис. 5.16: Влияние баростатирования на реконструкцию структуры МЗГ. Верхний график: профили энергии образования МЗГ в системе при нулевом давлении (красная кривая) и без баростатирования (синяя кривая). Нижний график: диагональные компоненты тензора напряжений в системе без баростатирования.

Сначала рассмотрим F_{int} :

$$F_{int}(n) = n \cdot E_{int}^f / S_{GB} + C_1 \quad (5.9)$$

n - число сегрегированных дефектов; E_{int}^f - энергия образования уединенного междоузлия на МЗГ, посчитанная в разделе 5.2 (1.3 эВ); S_{GB} - площадь МЗГ в расчетной ячейке (10.6 нм²); C_1 - константа. $F_{vac}(n)$ вводится аналогичным образом, но вместо E_{int}^f используется $-E_{vac}^f$ - отрицательная энергия образования вакансии на МЗГ (-2.0 эВ). Таким образом, $F_{int}(n)$ соответствует росту энергии образования МЗГ при сегрегации невзаимодействующих междоузлий. Аналогичным образом, $F_{vac}(n)$ отражает уменьшение энергии границы при рекомбинации изолированных (сегрегированных на ней) вакансий.

Из рис.5.17 видно, что наклон пунктирных прямых $F_{int}(n)$ и $F_{vac}(n)$ очень близок к наклону соответствующих линейных участков профилей энергии образования. Это означает, что в этих режимах сегрегации дефекты на междозеренной границе можно считать

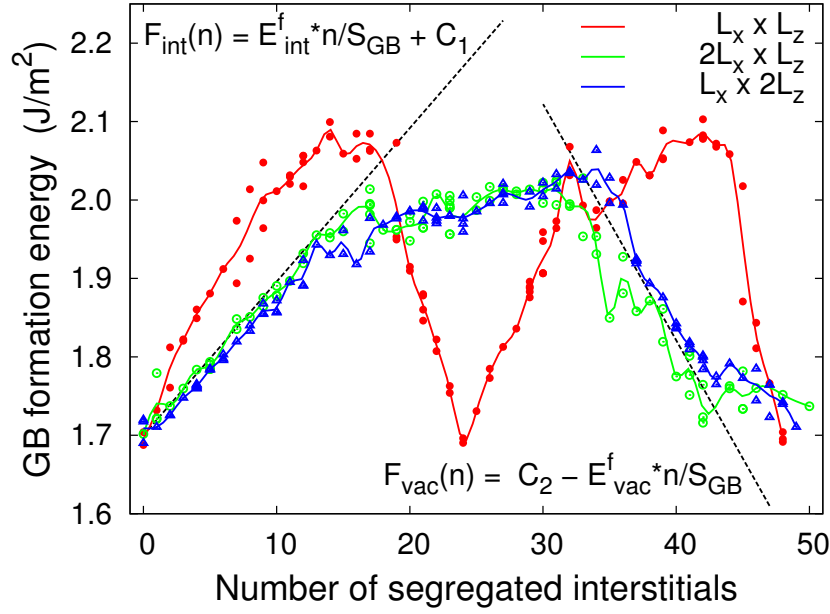


Рис. 5.17: Зависимость энергии образования МЗГ от числа сегрегированных междоузлий для расчетных ячеек разного размера. Красные точки соответствуют референсной системе ($L_x \times L_y \times L_z = 2.1 \times 13.9 \times 2.5$ нм), зеленые и синие - расчетной ячейке, удвоенной вдоль оси X и Z соответственно. Сплошные линии - сглаживание, построенное по точкам.

невзаимодействующими. Отклонения профилей энергии от линейного падения при $n > 43$ судя по-всему вызваны сменой диффузионно-контролируемого режима рекомбинации на дальнедействующий, описанный в [121], который требует дополнительной активации.

Это поведение можно обобщить и на случай сегрегации вакансий на МЗГ. Тогда профили энергии образования от числа сегрегированных дефектов будут симметричны зависимостям, представленным на рис.5.17. Сначала энергия образования границы будет расти линейно со скоростью E_{vac}^f / S_{GB} , затем рост энергии замедлится за счет кластеризации вакансий на границе. На этапе реконструкции образуется МЗГ, содержащая междоузлия. На финальной стадии рекомбинация изолированных междоузлий с вновь сегрегируемыми вакансиями будет приводить к линейному спаду энергии со скоростью E_{int}^f / S_{GB} .

Таким образом, на основе полученной информации можно выделить четыре режима сегрегации дефектов на симметричные МЗГ наклона:

1. Стадия накопления. Сегрегируемые дефекты можно считать невзаимодействующими. Энергия образования МЗГ растет линейно с числом поглощенных дефектов.
2. Стадия взаимодействия. Рост концентрации дефектов на МЗГ приводит к их кластеризации, в том числе с образованием регулярных структур (см. рис.5.14b). За счет

взаимодействия дефектов скорость роста энергии МЗГ значительно уменьшается и остается примерно постоянной.

3. Перестройка структуры. На этом шаге сегрегированные дефекты достраивают (неполную) дополнительную плоскость решетки одного из кристаллитов. Вследствие перестройки энергия образования уменьшается скачком (он хорошо заметен на красных кривых на рис.5.17).
4. Стадия рекомбинации. Вновь сегрегируемые междоузлия рекомбинируют с остаточными вакансиями, образовавшимися на этапе перестройки структуры. Эти вакансии также можно считать невзаимодействующими, энергия образования МЗГ на этой стадии падает линейно с числом сегрегированных междоузлий.

Отдельно необходимо отметить, что в ходе стадии взаимодействия мы наблюдали образование небольших (2-3 дефекта) кластеров междоузлий в объеме зерна. Ввиду малого размера, эти кластеры были мобильны и выходили на МЗГ (за время, отведенное по протоколу расчета). Тем не менее, сам факт образования кластеров означает, что сила стока дефектов на МЗГ в стадии взаимодействия ниже, чем в других режимах. Однако, необходимо принимать во внимание экстремально высокую скорость генерации дефектов в проводимых расчетах (соответствует скорости набора дозы 10^5 сна/с), следовательно, при более реалистичных условиях наблюдаемые вариации силы стока на МЗГ не должны оказать существенного влияния на свойства материала.

Асимметричные границы

В этой работе были рассмотрены не только симметричные МЗГ, но также и асимметричная граница. Плоскости МЗГ задаются индексами Миллера (100) и (430) в нижнем и верхнем кристаллитах соответственно, ось вращения зерен [001], угол разориентации кристаллитов $\alpha = 36.8^\circ$. Размеры расчетной ячейки составляют $L_x \times L_y \times L_z = 4.7 \times 9.4 \times 2.5$ нм. Мы наблюдали фасетирование этой асимметричной МЗГ на две симметричные $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$, обе из них были исследованы раньше и обе демонстрировали периодическое восстановление при сегрегации дефектов.

С целью сопоставления способности к восстановлению симметричных и асимметричных границ зависимости энергий образования соответствующих МЗГ были построены на рис.5.18. Обратите внимание, что для корректности сопоставления число сегрегируемых междоузлий приведено на площадь границы. Действительно, как следует из рис.5.17, для восстановления структуры МЗГ необходимо сегрегировать заданное число дефектов на единицу площади, эта характеристика не зависит от размера и формы расчетной ячейки.

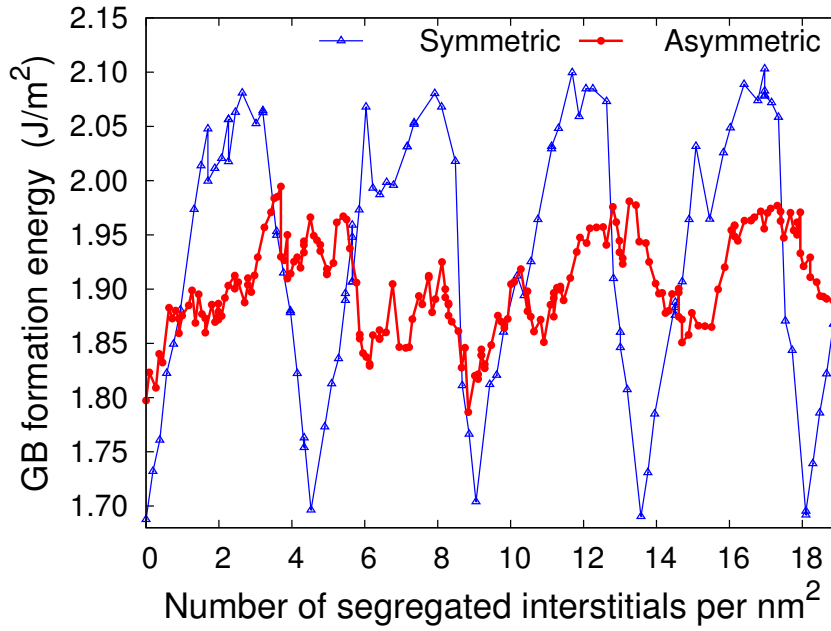


Рис. 5.18: Зависимость энергий образования симметричной и асимметричной МЗГ от числа сегрегированных дефектов. Обратите внимание, что в отличие от рис.5.15-5.17 число сегрегированных дефектов приведено на площадь границы.

Из графика на рис.5.18 следует, что, в отличие от симметричных границ, асимметричные не демонстрируют периодического восстановления. В то же время, энергия границы не увеличивается монотонно, а колеблется в окрестности постоянно значения. Обратите внимание, что при сегрегации 9 междоузлий на nm^2 энергия асимметричной МЗГ восстанавливается до исходного значения (хотя структура границы и не приходит в начальное состояние).

Подробный анализ эволюции структуры асимметричных границ позволил выявить множество аналогий с поведением асимметричных МЗГ. Так, на асимметричных границах, также образуются “циклические” комплексы междоузлий, показанные на рис.5.14с. Кроме того, из-за фасетирования границы происходит конкурирующее восстановление отдельных ее сегментов. Это приводит к многократным искривлениям плоскости МЗГ и, как следствие, нерегулярной динамике ее энергии образования. Тем не менее, как следует из рис.5.18, попеременное локальное восстановление отдельных участков МЗГ приводит к стабилизации ее энергии. Действительно, амплитуда колебаний красной кривой на рис.5.18 существенно меньше, чем синей.

Ввиду сходства динамики симметричных и асимметричных МЗГ была предпринята попытка выделить различные режимы взаимодействия дефект-граница по аналогии с рис.5.17. Результаты этого анализа представлены на рис.5.19. Из графика видно, что,

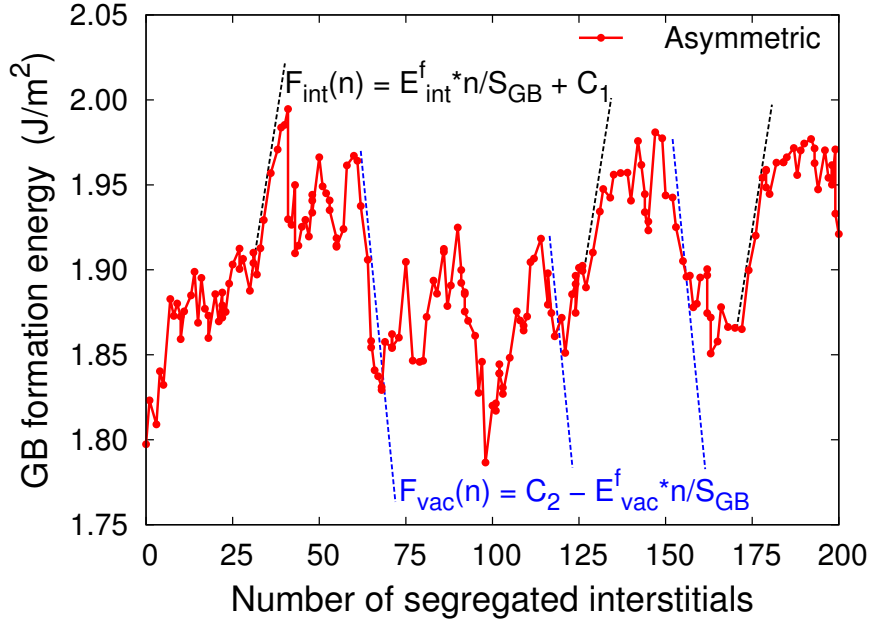


Рис. 5.19: Эволюция энергии образования асимметричной МЗГ в ходе сегрегации междоузлий.

несмотря на сложность профиля эволюции энергии МЗГ, на графике можно выделить линейные участки, причем их наклон соответствует E_{int}^f/S_{GB} в случае роста или E_{vac}^f/S_{GB} при падении ($E_{int}^f = 0.92$ эВ, $E_{vac}^f = 1.51$ эВ, $S_{GB} = 11.9$ нм²). Следовательно, как и на симметричных МЗГ, можно выделить стадии восстановления и рекомбинации. Однако необходимо подчеркнуть, что это разделение на стадии достаточно условно, поскольку разные фрагменты асимметричной МЗГ, как правило, находятся в различных режимах взаимодействия с дефектами.

Подводя итог, отметим, что динамика симметричных и асимметричных МЗГ при сегрегации междоузлий достаточно похожа. Это происходит, поскольку сегрегация дефектов асимметричными границами приводит к их фасетированию на симметричные, энергия которых значительно ниже. Впоследствии, каждая из фасеток сегрегирует междоузлия и восстанавливается отдельно, что приводит к постоянным искривлениям плоскости МЗГ и изменению ее локальной структуры. Еще раз выделим основные особенности эволюции асимметричных границ:

1. Асимметричные МЗГ не демонстрируют периодического восстановления, но низкоэнергетические состояния границы все равно достигаются, хоть и нерегулярно. Дрейфа энергии образования также не наблюдается.
2. Взаимодействие фасетированных границ уменьшает амплитуду колебаний энергии

МЗГ по-сравнению с симметричными границами, но также и лишает эти колебания регулярности.

3. По аналогии с симметричными границами, на асимметричных МЗГ также можно выделить стадии восстановления и рекомбинации.

5.3 Выводы по главе 5

В данной главе методами стандартной и ускоренной классической молекулярной динамики проведено комплексное исследование процессов взаимодействия точечных дефектов с межзеренными границами наклона в молибдене.

Произведен расчет зависимости энергии образования симметричных МЗГ от угла разориентации кристаллитов. На основе этой зависимости произведен отбор нескольких репрезентативных структур межзеренных границ. Впоследствии, для каждой из отобранных МЗГ были определены структуры и энергии образования сегрегированных дефектов, а также механизмы и энергии их миграции вдоль границы. Полученная информация использовалась для расчета коэффициентов самодиффузии в поликристаллическом молибдене. Сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными свидетельствует о том, что значения коэффициентов зернограницной самодиффузии, полученные из экспериментов по спеканию, существенно завышены. Это, наиболее вероятно, обусловлено различием структуры МЗГ в поликристалле и границ, образующихся между частицами спекаемого порошка.

Помимо процессов зернограницной диффузии также исследовалась эволюция энергии и структуры межзеренных границ, обусловленная сегрегацией междоузлий, рассмотрены случаи симметричных и асимметричных МЗГ.

Показано, что симметричные МЗГ способны периодически восстанавливать свою структуру при сегрегации междоузлий. Детальный анализ результатов молекулярно-динамических расчетов позволил выявить четыре основных режима взаимодействия дефект-граница: накопление (дефекты на границе не взаимодействуют), взаимодействие (образуются комплексы дефектов), перестройка (частичное восстановление структуры границы), рекомбинация (исчезновение остаточных дефектов).

Асимметричные границы, в целом, взаимодействуют с дефектами аналогично, однако не демонстрируют периодического восстановления. Так происходит, поскольку отдельные сегменты границы восстанавливаются независимо друг от друга. Это приводит к постоянным смещениям и искривлениям плоскости МЗГ, но также и существенно уменьшает амплитуду колебаний ее энергии по сравнению с симметричными МЗГ.

Заключение

Настоящая диссертационная работа посвящена разработке и использованию алгоритма ускоренной молекулярной динамики “Метод Параллельных Реплик” для исследования диффузионных свойств материалов.

В методической части работы проведено подробное исследование влияния внутренних параметров алгоритма МПР на результаты расчета. Показано, что основная ошибка, обусловленная использованием метода, вызвана дискретностью процедуры проверки на наличие событий. Установлено, что эта ошибка носит систематический характер, предложен метод ее корректировки.

Кроме того, создана программная реализация алгоритма МПР, предназначенная для ускорения квантовой молекулярной динамики. Эта реализация обладает высокой стабильностью и пригодна для проведения масштабных расчетов в течение длительного времени даже в условиях нестабильной работы вычислительного поля.

Успешная реализация методической части работы позволила получить ряд новых научных результатов. В частности, был проведен расчет коэффициентов самодиффузии алюминия в широком интервале температур. Это позволило показать, что отклонения от зависимости Аррениуса, наблюдаемые в эксперименте, обусловлены эффектами ангармонизма, а не активацией дивакансионного механизма.

Также было проведено комплексное исследование процесса диффузии водорода в дигидридах титана. Установлены механизмы диффузии, а также их зависимость от концентрации структурных вакансий и от температуры. Рассчитаны коэффициенты диффузии в различных режимах, определены энтапии активации. Помимо этого, выявлено, что процесс образования термических пар Френкеля также зависит от концентрации структурных вакансий.

Использование МПР в связке с методом классической молекулярной динамики позволило детально исследовать процессы зереннограницной диффузии в молибдене. Так, рассчитаны механизмы и коэффициенты зереннограницной диффузии, а также эффективные коэффициенты диффузии в поликристаллах. Впервые продемонстрировано, что межзеренные границы способны восстанавливать свою структуру при сегрегации собственных междоузлий.

Литература

- [1] Новоселов И. И., Куксин А. Ю., Янилкин А. В. Коэффициенты диффузии вакансий и междоузлий вдоль междозеренных границ наклона в молибдене // Физика твердого тела. — 2014. — Т. 56, № 5. — С. 988–994.
- [2] Новоселов И., Куксин А., Янилкин А. Энергии образования и структуры точечных дефектов на междозеренных границах наклона в молибдене // Физика твердого тела. — 2014. — Т. 56, № 7. — С. 1349–1355.
- [3] Novoselov I I., Yanilkin A V. Quantum molecular dynamics: Accelerating diffusion via parallel replica method. // Computational Materials Science. — 2017. — Vol. 128. — P. 1–7.
- [4] Novoselov I. I., Yanilkin A. V. Hydrogen diffusion in titanium dihydrides from first principles // Acta Materialia. — 2018. — Vol. 153. — P. 250–256.
- [5] Novoselov I I., Yanilkin A V. Impact of segregated interstitials on structures and energies of tilt grain boundaries in Mo // Computational Materials Science. — 2016. — Vol. 112. — P. 276–281.
- [6] Mehrer H. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-Controlled Processes. — Springer, 2007. — Vol. 155.
- [7] Hahn E. L. Spin echoes // Physical review. — 1950. — Vol. 80, no. 4. — P. 580.
- [8] Stejskal E. O., Tanner J. E. Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient // The journal of chemical physics. — 1965. — Vol. 42, no. 1. — P. 288–292.
- [9] Tanner J. E. Use of the stimulated echo in nmr diffusion studies // The Journal of Chemical Physics. — 1970. — Vol. 52, no. 5. — P. 2523–2526.

- [10] Drain L. The broadening of magnetic resonance lines due to field inhomogeneities in powdered samples // Proceedings of the Physical Society. — 1962. — Vol. 80, no. 6. — P. 1380.
- [11] Bustard L., Cotts R. M., Seymour E. F. W. Determination of the hydrogen diffusion mechanism in γ -titanium hydride using nuclear magnetic resonance // Physical Review B. — 1980. — Vol. 22, no. 1. — P. 12–20.
- [12] Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption // Phys. Rev. — 1948. — Apr. — Vol. 73. — P. 679–712.
- [13] Resing H. A., Torrey H. C. Nuclear spin relaxation by translational diffusion. III. Spin-spin relaxation // Phys. Rev. — 1963. — Aug. — Vol. 131. — P. 1102–1104.
- [14] Barton W. A., Sholl C. A. Nuclear spin relaxation by translational diffusion in solids. III. Diffusion in FCC, BCC and SC single crystals // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1976. — Vol. 9, no. 23. — P. 4315.
- [15] Wolf D. High-field nuclear spin relaxation by a random-walk diffusion mechanism in single crystals // Journal of Magnetic Resonance (1969). — 1975. — Vol. 17, no. 1. — P. 1 – 19.
- [16] Bustard L. D. Correlated atomic diffusion and its effect on NMR spin-lattice relaxation rates // Physical Review B. — 1980. — jul. — Vol. 22, no. 1. — P. 1–11.
- [17] Fedders P. A., Sankey O. F. Correlation functions for simple hopping in a simple cubic lattice // Phys. Rev. B. — 1978. — Dec. — Vol. 18. — P. 5938–5947.
- [18] Weaver H. T., VanDyke J. P. Nuclear-magnetic-resonance analysis of hydrogen motion in hydrides // Physical Review B. — 1972. — aug. — Vol. 6, no. 3. — P. 694–698.
- [19] Bustard L. D., Cotts R. M., Seymour E. F. W. A study of hydrogen diffusion in titanium hydride using nuclear magnetic resonance techniques // Zeitschrift für Physikalische Chemie. — 1979. — jan. — Vol. 115, no. 2. — P. 247–255.
- [20] Evidence of hydrogen anti-trapping behaviour by manganese impurities in titanium dihydride from measurements of the proton spin relaxation time / M Belhoul, GA Styles, EFW Seymour et al. // Journal of Physics F: Metal Physics. — 1985. — Vol. 15, no. 5. — P. 1045.
- [21] Jónsson H., Mills G., Jacobsen K. W. Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions // Classical and quantum dynamics in condensed phase simulations. — World Scientific, 1998. — P. 385–404.

- [22] 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.
- [23] Voter A. F. Hyperdynamics: Accelerated molecular dynamics of infrequent events // Physical Review Letters. — 1997. — Vol. 78, no. 20. — P. 3908.
- [24] Huang C., Perez D., Voter A. F. Hyperdynamics boost factor achievable with an ideal bias potential // Journal of Chemical Physics. — 2015. — Vol. 143, no. 7.
- [25] Voter A. F., Montalenti F., Germann T. C. Extending the time scale in atomistic simulation of materials // Annual Review of Materials Research. — 2002. — aug. — Vol. 32, no. 1. — P. 321–346.
- [26] Barducci A., Bonomi M., Parrinello M. Metadynamics // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. — 2011. — Vol. 1, no. 5. — P. 826–843.
- [27] Voter A. F. Parallel replica method for dynamics of infrequent events // Physical Review B. — 1998. — Vol. 57, no. 22. — P. 985–988.
- [28] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // Journal of Computational Physics. — 1995. — Vol. 117, no. 1. — P. 1 – 19.
- [29] Zope R., Mishin Y. Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti-Al system // Physical Review B. — 2003. — Vol. 68, no. 024102.
- [30] First-principles calculation of self-diffusion coefficients. / M Mantina, Y Wang, R Arroyave et al. // Physical Review Letters. — 2008. — Vol. 100, no. 215901.
- [31] Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Physical Review B. — 1996. — Vol. 54, no. 16. — P. 11169.
- [32] Lundy T. S., Murdock J. F. Diffusion of Al₂₆ and Mn₅₄ in Aluminum // Journal of Applied Physics. — 1962. — Vol. 33, no. 5. — P. 1671–1673.
- [33] Beyeler M., Adda Y. Détermination des volumes d'activation pour la diffusion des atomes dans l'or, le cuivre et l'aluminium // J. Physique. — 1968. — Vol. 29, no. 4. — P. 345–352.
- [34] Fradin F. Y., Rowland T. J. NMR measurement of the diffusion coefficient of pure aluminum // Applied Physics Letters. — 1967. — Vol. 11, no. 6. — P. 207–209.

- [35] Nuclear magnetic resonance studies of diffusion of Al²⁷ in Aluminum and Aluminum alloys / T G Stoebe, R D Gulliver, T O Ogurtani, R A Huggins // *Acta Metallurgica*. — 1965. — Vol. 13. — P. 701–708.
- [36] Messer R., Dais S., Wolf D. Detection of vacancy-induced self-diffusion by rotating-frame spin-lattice relaxation in aluminum // *Proceedings of the 18th Ampere Congress*. — 1974. — P. 327.
- [37] Volin T. E., Balluffi R. W. Annealing kinetics of voids and the self-diffusion coefficient in aluminum // *Phys.stat.sol.* — 1968. — Vol. 25. — P. 163–173.
- [38] Seeger A., Wolf D., Mehrer H. Analysis of tracer and nuclear magnetic resonance measurements of self-diffusion in aluminium // *Phys.stat.sol.(b)*. — 1971. — Vol. 48. — P. 481–496.
- [39] Measurements of the vacancy formation enthalpy using positron annihilation spectroscopy / M J Fluss, L C Smedskjaer, M K Chanson et al. // *Physical Review B*. — 1978. — Vol. 17, no. 9.
- [40] Spokas J. J., Slichter C. P. Nuclear relaxation in aluminum // *Physical Review*. — 1959. — Vol. 113, no. 6. — P. 1462–1472.
- [41] Positron annihilation spectroscopy of the equilibrium vacancy ensemble in aluminium / Michael J Fluss, S Berkot, Bulbul Chakraborty et al. // *J. Phys.F.:Met.Phys.* — 1984. — Vol. 14. — P. 2831–2854.
- [42] Wolf D. Non-Arrhenius diffusional behavior and high-field nuclear spin relaxation in crystals // *Physical Review B*. — 1977. — Vol. 15, no. 1. — P. 37–54.
- [43] Dais S., Messer R., Seeger A. Vacancies and interstitials in metals and alloys // *Materials Science Forum*. — 1987. — Vol. 15-18. — P. 419–424.
- [44] Schaefer H. E. Investigation of thermal equilibrium vacancies in metals by positron annihilation // *Physica Status Solidi (A)*. — 1987. — Vol. 102. — P. 47–65.
- [45] Peterson N. L. Self-diffusion in pure metals // *Journal of Nuclear Materials*. — 1978. — Vol. 69-70. — P. 3–37.
- [46] Peterson N. L., Rothman S. J. Impurity diffusion in aluminum. // *Phys. Rev. B*. — 1970. — Vol. 1, no. 8. — P. 3264–3273.

- [47] Alexander W. B., Slifkin L. M. Diffusion of Solutes in Aluminum and Dilute Aluminum Alloys // Physical Review B. — 1970. — Vol. 1, no. 8. — P. 3274–3282.
- [48] Vacancies in metals: from first-principles calculations to experimental data / K. Carling, G. Wahnström, T. R. Mattsson et al. // Physical Review Letters. — 2000. — Vol. 85, no. 18. — P. 3862.
- [49] Mattsson T. R., Sandberg N., Magyari-ko B. Self-diffusion rates in Al from combined first-principles and model-potential calculations // Physical Review Letters. — 2002. — Vol. 89, no. 6.
- [50] Gilder H. M., Lazarus D. Role of vacancy anharmonicity on non-Arrhenius diffusional behaviour // Physical Review B. — 1975. — Vol. 11, no. 12. — P. 4916–4926.
- [51] Ab initio up to the melting point: Anharmonicity and vacancies in aluminum / B Grabowski, L Ismer, T Hickel, J Neugebauer // Physical Review B. — 2009. — Vol. 79, no. 134106.
- [52] Grabowski B., Hickel T., Neugebauer J. Formation energies of point defects at finite temperatures // Physica Status Solidi (B). — 2011. — Vol. 248, no. 6. — P. 1295–1308.
- [53] Breakdown of the Arrhenius law in describing vacancy formation energies : The importance of local anharmonicity revealed by ab initio thermodynamics / A Glensk, B Grabowski, T Hickel, J Neugebauer // Physical Review X. — 2014. — Vol. 4, no. 011018.
- [54] Blöchl P. E. Projector augmented-wave method // Physical Review B. — 1994. — Dec. — Vol. 50. — P. 17953–17979.
- [55] Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Physical Review B. — 1999. — Jan. — Vol. 59. — P. 1758–1775.
- [56] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Physical Review letters. — 1996. — Vol. 77, no. 18. — P. 3865.
- [57] Seeger A. Investigation of point defects in equilibrium concentrations with particular reference to positron annihilation techniques // J.Phys.F.: Metal. Phys. — 1973. — Vol. 3. — P. 248—294.
- [58] Neutronics assessment of advanced shield materials using metal hydride and borohydride for fusion reactors / T Hayashi, K Tobita, S Nishio et al. // Fusion engineering and design. — 2006. — Vol. 81, no. 8. — P. 1285–1290.

- [59] Seo K. S., Kim C. H., Kim J. W. Comparison of titanium hydride (TiH_2) and paraffin as neutron moderator material in a prompt gamma scanning system // Journal of Korean physical society. — 2006. — Vol. 48, no. 4. — P. 855.
- [60] Turner R. L., Tran K., Abbott S. L. et al. Neutron shield panel arrangement for a nuclear reactor pressure vessel. — 1988. — May 10. — US Patent 4,743,423.
- [61] Vetrano J. Hydrides as neutron moderator and reflector materials // Nuclear Engineering and Design. — 1971. — Vol. 14, no. 3. — P. 390–412.
- [62] Akamatsu H., Taniuchi H. Cask for a radioactive material and radiation shield. — 1999. — Mar. 23. — US Patent 5,887,042.
- [63] Stalinski B., Coogan C. K., Gutowsky H. S. Proton magnetic resonance studies of structure, diffusion, and resonance shifts in titanium hydride // The Journal of Chemical Physics. — 1961. — Vol. 34, no. 4. — P. 1191–1206.
- [64] Coogan C. K., Gutowsky H. S. Diffusion of Hydrogen in the γ Phase of Titanium Hydride // The Journal of Chemical Physics. — 1962. — Vol. 36, no. 1. — P. 110–116.
- [65] Korn C., Zamir D. NMR study of hydrogen diffusion in the three different phases of the titanium-hydrogen system // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1970. — Vol. 31, no. 3. — P. 489–502.
- [66] Schmolz A., Noack F. Kernmagnetische Relaxationsspektroskopie an binären Titanhydriden TiH_{2-x} // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. — 1974. — Vol. 78, no. 4. — P. 339–346.
- [67] Hydrogen and deuterium diffusion in titanium dihydrides/dideuterides / U. Kaess, G. Majer, M. Stoll et al. // Journal of Alloys and Compounds. — 1997. — Vol. 259, no. 1-2. — P. 74–82.
- [68] Majer G., Renz W., Barnes R. G. The mechanism of hydrogen diffusion in zirconium dihydrides // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1994. — apr. — Vol. 6, no. 15. — P. 2935–2942.
- [69] Yanilkin A. Quantum molecular dynamics simulation of hydrogen diffusion in zirconium hydride // Physics of the Solid State. — 2014. — Vol. 56, no. 9. — P. 1879–1885.
- [70] Rokhmanenkov A., Kuksin A. Y., Yanilkin A. Simulation of hydrogen diffusion in TiH_x structures // Physics of Metals and Metallography. — 2017. — Vol. 118, no. 1. — P. 28–38.

- [71] Andersen H. C. Molecular dynamics simulation at constant pressure and/or temperature // The Journal of Chemical Physics. — 1980. — Vol. 73, no. 4. — P. 2384.
- [72] Wipf H., Kappesser B., Werner R. Hydrogen diffusion in titanium and zirconium hydrides // Journal of Alloys and Compounds. — 2000. — Vol. 310, no. 1-2. — P. 190–195.
- [73] Korn C., Goren S. D. $T_{1\rho}$ measurements of hydrogen diffusion in titanium hydride // Physical Review B. — 1980. — nov. — Vol. 22, no. 10. — P. 4727–4730.
- [74] Hydrogen Diffusion in f.c.c. TiH_x and YH_x : Two distinct examples for diffusion in a concentrated lattice gas / U Stuhr, D Steinbinder, H Wipf, B Frick // Europhysics Letters (EPL). — 1992. — sep. — Vol. 20, no. 2. — P. 117–123.
- [75] Cotts R. M. Nuclear magnetic resonance on metal-hydrogen systems // Hydrogen in Metals I: Basic Properties. — Springer Berlin Heidelberg, 1978. — P. 227. — ISBN: 978-3-540-35892-3.
- [76] Fukai Y. The metal-hydrogen system: Basic bulk properties. — Springer Science & Business Media, 2006. — Vol. 21.
- [77] Study of defect evolution by TEM with in situ ion irradiation and coordinated modeling / Meimei Li, M.A. Kirk, P.M. Baldo et al. // Philos. Mag. — 2012. — Jun. — Vol. 92, no. 16. — P. 2048–2078.
- [78] Low temperature neutron irradiation effects on microstructure and tensile properties of molybdenum / M. Li, M. Eldrup, T.S. Byun et al. // J.Nuc.Mat. — 2008. — Vol. 376, no. 1. — P. 11.
- [79] Temperature dependence of irradiation-induced creep in dilute nanostructured cu-w alloys / K. Tai, R.S. Averback, P. Bellon et al. // J.Nuc.Mat. — 2012. — Vol. 422, no. 1-3. — P. 8.
- [80] Coble R. A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials // J. Appl. Phys. — 1963. — Vol. 34, no. 6. — P. 1679.
- [81] Radiation induced damage and evolution of defects in Mo / S. V. Starikov, Z. Insepov, J. Rest et al. // Phys. Rev. B. — 2011. — Vol. 84. — P. 104109.
- [82] Daw M. S., Foiles S. M., Baskes M. I. The embedded-atom method: a review of theory and applications // Materials Science and Reports. — 1993. — Vol. 9, no. 7-8. — P. 251–310.

- [83] Wang J., Beyerlein I. Atomic structures of symmetric tilt grain boundaries in hexagonal close packed (hcp) crystals // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* — 2012. — Vol. 20, no. 2. — P. 024002.
- [84] Cahn J. W., Mishin Y., Suzuki A. Coupling grain boundary motion to shear deformation // *Acta Mater.* — 2006. — Vol. 54. — P. 4953–4975.
- [85] Janisch R. Segregation of Interstitial Impurities at Grain Boundaries in Transition Metals. Electronic Structure Calculations. : Ph.D. thesis / Rebecca Janisch ; Max-Planck-Institut für Metallforschung. — 2003.
- [86] Tschopp M. A., McDowell D. L. Energetic driving force for preferential binding of self-interstitial atoms to Fe grain boundaries over vacancies // *Scr. Mat.* — 2011. — Vol. 64. — P. 908.
- [87] Atomic structure of the $\Sigma = 5$, (210) and (310), [001] tilt axis grain boundaries in Mo: a joint study by computer simulation and high-resolution electron microscopy / M. Bacia, J. Morillo, J.M. Penisson, V. Pontikis // *Phil. Mag. A.* — 1997. — Vol. 76, no. 5. — P. 945.
- [88] Wolf D. Correlation between the energy and structure of grain boundaries in b.c.c. metals II. Symmetrical tilt boundaries // *Phil. Mag. A.* — 1990. — Vol. 62, no. 4. — P. 447.
- [89] Finnis, Sinclair. A simple empirical n -body potential for transition metals // *Phil. Mag. A.* — 1984. — Vol. 50, no. 1. — P. 45–55.
- [90] Ackland G., Thetford R. An improved n-body semi-empirical model for body-centred cubic transition metals // *Phil.Mag.A.* — 1987. — Vol. 56, no. 1. — P. 15.
- [91] Self-interstitials in V and Mo / S. Han, L.A. Zepeda-Ruiz, G.J. Ackland et al. // *Phys.Rev.B.* — 2002. — Vol. 66, no. 22. — P. 220101.
- [92] Janisch R., Elsasser C. Segregated light elements at grain boundaries in niobium and molybdenum // *Phys.Rev.B.* — 2003. — Vol. 67, no. 22. — P. 224101.
- [93] Xiaomeng S., Jian L. Developing grain boundary diagrams as a materials science tool: A case study of nickel-doped molybdenum // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 84, no. 1. — P. 014105.
- [94] Smith J. T. Diffusion mechanism for the nickel-activated sintering of molybdenum // *J. Appl. Phys.* — 1965. — Vol. 36, no. 2. — P. 595.

- [95] Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения / Под ред. В.П. Золотанов. — Бином. Лаборатория знаний 400 с., 2009.
- [96] Coble R. Sintering crystalline solids. i. intermediate and final state diffusion models // J. Appl. Phys. — 1961. — Vol. 32, no. 5. — P. 787.
- [97] Johnson D. New method of obtaining volume, grain-boundary, and surface diffusion coefficients from sintering data // J. Appl. Phys. — 1969. — Vol. 40, no. 1. — P. 192.
- [98] Tracer diffusion of Ni^{63} in nano- γ -FeNi produced by powder metallurgical method: systematic investigations in the c, b, and a diffusion regimes / S. V. Divinski, F. Hisker, Y.S. Kang et al. // Interface Science. — 2003. — Vol. 11. — P. 67.
- [99] Зернограничная диффузия никеля в субмикроструктурном молибдене, полученном интенсивной пластической деформацией / Г.П. Грабовецкая, И.П. Мишин, И.В. Раточка и др. // Письма в ЖТФ. — 2008. — Т. 34, № 4.
- [100] Kaur I., Mishin Y., Gust W. Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion. — John Wiley and Sons, 1995.
- [101] Hart E. W. On the role of dislocations in bulk diffusion // Acta Metallurgica. — 1957. — Vol. 5. — P. 597.
- [102] Belova I. V., Murch G. E. Analysis of the effective diffusivity in nanocrystalline materials // J. of Metastable and Nanocrystalline Materials. — 2004. — Vol. 19. — P. 25.
- [103] Maxwell Garnett J. C. Colours in metall glasses and in metallic films // Philos. Trans. Roy. Soc. of London. — 1904. — Vol. 203. — P. 385.
- [104] Maier K., Mehrer H., Rein G. // Z. Metallk. — 1979. — Vol. 70, no. 271.
- [105] Ascill J., Tomlin D. H. Self-diffusion in molibdenum // Phil. Mag. — 1963. — Vol. 8, no. 90. — P. 997.
- [106] Densification and grain growth during isothermal sintering of Mo and mechanically alloyed Mo-TZM / S. Majumdar, S. Raveendra, I. Samajdar et al. // J.Nuc.Mat. — 2009. — Vol. 57. — P. 4158–4168.
- [107] In situ evidence of defect cluster absorption by grain boundaries in Kr ion irradiated nanocrystalline Ni / C. Sun, M. Song, K. Y. Yu et al. // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2013. — Vol. 44, no. 4. — P. 1966–1974.

- [108] Odette G., Alinger M., Wirth B. Recent Developments in Irradiation-Resistant Steels // *Annu. Rev. Mater. Res.* — 2008. — Aug. — Vol. 38, no. 1. — P. 471–503.
- [109] Irradiation hardening in unalloyed and ODS molybdenum during low dose neutron irradiation at 300°C and 600°C / B.V. Cockeram, R.W. Smith, K.J. Leonard et al. // *Journal of Nuclear Materials.* — 2008. — Vol. 382, no. 1. — P. 1–23.
- [110] Interface enabled defects reduction in helium ion irradiated Cu/V nanolayers / E.G. Fu, A. Misra, H. Wang et al. // *J. Nucl. Mater.* — 2010. — Dec. — Vol. 407, no. 3. — P. 178–188.
- [111] Effect of ECAP combined cold working on mechanical properties and electrical conductivity of Conform-produced Cu-Mg alloys / Chengcheng Zhu, Aibin Ma, Jinghua Jiang et al. // *J. Alloys Compd.* — 2014. — Jan. — Vol. 582. — P. 135–140.
- [112] Effect of grain boundary character on sink efficiency / W.Z. Han, M.J. Demkowicz, E.G. Fu et al. // *Acta Materialia.* — 2012. — Vol. 60, no. 18. — P. 6341–6351.
- [113] Accumulation and recovery of defects in ion-irradiated nanocrystalline gold / Y Chimi, A Iwase, N Ishikawa et al. // *Journal of Nuclear Materials.* — 2001. — Sep. — Vol. 297, no. 3. — P. 355–357.
- [114] Radiation damage in helium ion irradiated nanocrystalline Fe / K.Y. Yu, Y Liu, C Sun et al. // *Journal of Nuclear Materials.* — 2012. — Vol. 425, no. 1-3. — P. 140–146.
- [115] Demkowicz M., Misra A., Caro A. The role of interface structure in controlling high helium concentrations // *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* — 2012. — Vol. 16, no. 3. — P. 101–108.
- [116] Helium bubble formation in ultrafine and nanocrystalline tungsten under different extreme conditions / O. El-Atwani, K Hattar, J.A. Hinks et al. // *Journal of Nuclear Materials.* — 2015. — Vol. 458, no. September. — P. 216–223.
- [117] Wurster S., Pippan R. Nanostructured metals under irradiation // *Scripta Materialia.* — 2009. — Vol. 60, no. 12. — P. 1083–1087.
- [118] Intergranular fracture in irradiated Inconel X-750 containing very high concentrations of helium and hydrogen / Colin D Judge, Nicolas Gauquelin, Lori Walters et al. // *Journal of Nuclear Materials.* — 2015. — Feb. — Vol. 457, no. 2015. — P. 165–172.
- [119] Atomistic study of grain boundary sink strength under prolonged electron irradiation / Y. Zhang, H. Huang, P.C. Millett et al. // *J.Nuc.Mat.* — 2012. — no. 422. — P. 69.

- [120] Aidhy D. Evolution of intrinsic point defects in fluorite-based materials: insight from atomic-level simulation : Ph.D. thesis / D.S. Aidhy ; University of Florida. — 2009.
- [121] Defect annihilation at grain boundaries in alpha-Fe / Di Chen, Jing Wang, Tianyi Chen, Lin Shao // Scientific reports. — 2013. — Vol. 3, no. 013. — P. 1450.
- [122] Efficient annealing of radiation damage near grain boundaries via interstitial emission. / Xian-Ming Bai, Arthur F. Voter, Richard G. Hoagland et al. // Science (New York, N.Y.). — 2010. — Vol. 327, no. 5973. — P. 1631–4.
- [123] The relationship between grain boundary structure, defect mobility, and grain boundary sink efficiency. / Blas Pedro Uberuaga, Louis J Vernon, Enrique Martinez, Arthur F Voter // Scientific reports. — 2015. — Jan. — Vol. 5. — P. 9095.
- [124] Role of atomic structure on grain boundary-defect interactions in Cu / Xian-ming Bai, Louis J Vernon, Richard G Hoagland et al. // Physical Review B. — 2012. — Vol. 85, no. 214103.
- [125] Energetic driving force for preferential binding of self-interstitial atoms to Fe grain boundaries over vacancies / M.a. Tschopp, M.F. Horstemeyer, F. Gao et al. // Scripta Materialia. — 2011. — Vol. 64, no. 9. — P. 908–911.
- [126] The Application of Structural Materials Data From the BN-350 Fast Reactor to Life Extension of Light Water Reactors / O. G. Romanenko, S. B. Kislitsin, O. P. Maksimkin et al. // Proceedings of ICONE14 International Conference on Nuclear Engineering. — 2006. — P. 349–359.