

УДК 620.178.16:539.3

Павло Присяжнюк¹, д.т.н., проф.; Сергій Мариненко², к.т.н., доц.; Людмила Бодрова², к.т.н., доц.; Галина Крамар², к.т.н., доц.; Олег Гурик², к.т.н., доц.; Ігор Коваль², к.т.н., доц.

¹Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Україна

²Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, Україна

СПЕКТРАЛЬНІ ФУНКЦІОНАЛИ ТЕНЗОРА ПРУЖНОЇ ЖОРСТКОСТІ ЯК ФІЗИЧНО ОБҐРУНТОВАНА ОСНОВА ДЛЯ ПРОГНОЗУВАННЯ ТВЕРДОСТІ ТА СПРЯМОВАНОГО ПОШУКУ КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР

Анотація. Запропоновано фізично мотивовану модель прогнозування твердості за Віккерсом H_V на основі спектральних функціоналів тензора пружної жорсткості $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots \leq \lambda_6$. Двопараметричне співвідношення $H_V = 0.123 \cdot \lambda_{\text{harm}}^{0.874} \cdot \text{CV}^{-0.927}$ (де λ_{harm} — гармонічне середнє власних значень, CV — коефіцієнт варіації власних значень) досягає $R^2 = 0.911$ та MAE = 3.91 ГПа на 84 кристалічних структурах, перевершуючи Teter, Tian і Mazhnik–Oganov без VRH-усереднення. На основі власних векторів тензора запропоновано метод EDE (Eigenvalue-Directed Exploration) — спрямований за властивостями пошук кристалічних структур: у системі Nb–B відновлено 3 з 6 відомих фаз із точною просторовою групою та сформовано у 3 рази більшу структурну різноманітність (74 проти 25 унікальних просторових груп), ніж у еволюційному пошуку USPEX.

Ключові слова: твердість за Віккерсом, тензор пружної жорсткості, власні значення, MLIP, GRACE, спектральний функціонал, пошук кристалічних структур, метод EDE.

Pavlo Prisyazhnyuk, Serhii Marynenko, Liudmyla Bodrova, Halyna Kramar, Oleh Huryk, Ihor Koval

SPECTRAL FUNCTIONALS OF THE ELASTIC STIFFNESS TENSOR AS A PHYSICALLY GROUNDED BASIS FOR HARDNESS PREDICTION AND DIRECTED CRYSTAL STRUCTURE SEARCH

Abstract. We propose a physically motivated model for Vickers hardness prediction H_V based on spectral functionals of the elastic stiffness tensor $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots \leq \lambda_6$. A two-parameter relation $H_V = 0.123 \cdot \lambda_{\text{harm}}^{0.874} \cdot \text{CV}^{-0.927}$ (where λ_{harm} is the harmonic mean of eigenvalues and CV is the coefficient of variation of eigenvalues) achieves $R^2 = 0.911$ and MAE = 3.91 GPa on 84 crystal structures, outperforming Teter, Tian, and Mazhnik–Oganov without VRH averaging. Based on eigenvectors of the stiffness tensor we propose the EDE method (Eigenvalue-Directed Exploration) — a property-directed crystal-structure search: in the Nb–B system, EDE recovered 3 of 6 known phases with exact space group and produced 3× greater structural diversity (74 vs. 25 unique space groups) than the USPEX evolutionary search.

Keywords: Vickers hardness, elastic stiffness tensor, eigenvalues, MLIP, GRACE, spectral functional, crystal structure prediction.

Прогнозування твердості за Віккерсом (H_V) з першопринципних розрахунків є актуальним завданням, оскільки експериментальне вимірювання залежить від конкретних умов навантаження та якості зразка. Класичні моделі — Teter ($H_V = 0.151 \cdot G$), Tian ($H_V = 0.92 \cdot (G/B)^{1.137} \cdot G^{0.708}$) та Mazhnik–Oganov (з використанням G , B , ν) — використовують лише дві з шести незалежних характеристик пружності, втрачаючи інформацію про анізотропію, та потребують усереднення Voigt–Reuss–Hill.

Тензор пружної жорсткості C (6×6 у нотації Фойгта) кодує спрямований опір деформації через шість власних значень $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots \leq \lambda_6$ та шість власних векторів. Умова механічної стабільності (Born–Huang) еквівалентна $\lambda_i > 0$ для всіх i . Власні значення задають масштаб жорсткості та її спектральний розподіл, власні вектори — фізично виокремлені моди деформації, що формують орієнтовану картину анізотропії.

Тензори пружності розраховано за допомогою потенціалу GRACE-2L [5] для 45 матеріалів. Структури релаксовано до сил $<10^{-3}$ eB/Å та напружень <0.01 ГПа, після чого виконано розрахунок тензора пружності методом скінченних різниць ($\pm 0.5\%$ деформації). Значення твердості за Віккерсом запозичено з першоджерел: Pierson (1996), Kimm et al. (2019), оригінальна література.

Визначено два класи дескрипторів. Масштабні дескриптори — загальна жорсткість: $\lambda_{harm} = 6/\Sigma \lambda_i^{-1}$; $\langle \lambda \rangle = \Sigma \lambda_i / 6$; $\lambda_{geom} = (\prod \lambda_i)^{1/6}$; $\lambda_{min} = \lambda_1$; $\sigma = \sqrt{(\Sigma (\lambda_i - \langle \lambda \rangle)^2) / 6}$. Дескриптори анізотропії — спектральна нерівномірність: $CV = \sigma / \langle \lambda \rangle$ (коефіцієнт варіації власних значень); $S_{norm} = -\Sigma p_i \cdot \ln(p_i) / \ln(6)$; $PR = (\Sigma \lambda_i)^2 / (6 \cdot \Sigma \lambda_i^2)$; $\lambda_{harm} / \langle \lambda \rangle$; $\lambda_{min} / \lambda_{max}$; $\sigma(\ln \lambda)$.

Три класичні моделі (Teter, Tian, Mazhnik–Oganov) використано як еталон, обчислені з VRH-усереднених модулів на тих самих тензорах GRACE. Сліпий тест перенесення виконано на незалежних тензорах DFT/PBE (VASP+VASPKIT) для 12 матеріалів.

Модель CV- λ досягає найвищого $R^2 = 0.911$, найнижчого $AIC_c = 159.7$ та найменшого MAE = 3.91 ГПа серед 13 порівняних моделей:

$$H_V = 0.123 \cdot \lambda_{harm}^{0.874} \cdot CV^{-0.927} \quad [\text{ГПа}; \lambda_{harm} \text{ в ГПа}]$$

Показник $b \approx 0.87$ при λ_{harm} означає, що жорсткіші матеріали прогножуються твердішими; показник $c \approx -0.93$ при CV є штрафом за анізотропію. Двопараметрична модель найслабшої ланки ($H_V \approx 0.101 \cdot \lambda_{min}^{1.077}$; $R^2 = 0.889$) перевершує всі класичні моделі. Крос-валідація підтвердила надійне узагальнення ($CV R^2 = 0.826 \pm 0.119$).

Всі дескриптори анізотропії виявилися еквівалентними: $r(CV, 1-PR)=1.000$; $r(CV, 1-S_{norm})=0.962$; $r(1-\lambda_{harm}/\langle \lambda \rangle, \sigma(\ln \lambda))=0.999$. Чотири матеріали демонструють систематичні відхилення $|\Delta H| > 10$ ГПа в усіх моделях: WC (+11.4, базисне ковзання), RuB₂ (+14.5, слабе ковалентне зв'язування Ru–B), B₄C (–14.0, ікосаедральне зв'язування), VC (–11.1) та CrB₂ (–11.2), що підтверджує обмеженість пружних тензорів у кодуванні бар'єрів зародження дислокацій.

Порівняння з DFT/PBE показало, що GRACE систематично перевершує DFT як вхід для всіх 13 моделей (ΔMAE від -0.25 до -2.98 ГПа на користь GRACE).

Власні вектори тензора $C = VI V^T$ визначають головні деформаційні моди. Власний вектор v_1 , що відповідає λ_{min} , ідентифікує найм'якший пружний мод — напрямок деформації з найменшою жорсткістю, вздовж якого кристалічна ґратка чинить мінімальний опір. З точки зору енергетичного ландшафту, це найімовірніший напрямок переходу до сусіднього басейну.

Метод EDE реалізовано у вигляді ітераційного алгоритму: (i) обчислення тензора пружності; (ii) ідентифікація найм'якшого власного моду; (iii) застосування скінченної деформації вздовж $\hat{v}_k$ з адаптивною амплітудою $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot (\lambda_7 \lambda_k)^{1/2}$; (iv) повторна релаксація та оцінка; (v) прийом, якщо композитна оцінка $S = H_V - \alpha \cdot \max(0, E_i)$ покращується (E_i — енергія структури над опуклою оболонкою стабільності; α — штрафний коефіцієнт за метастабільність). Ітерація генерує фізично мотивований спрямований маршрут у конфігураційному просторі.

Апробацію проведено на системі Nb–B [8]: кампанія з 1000 кроків EDE (калькулятор GRACE-2L) порівнювалась із еволюційним пошуком USPEX [6] (~800

структур, MLIP Mattersim). EDE відновив 3 з 6 відомих фаз із точною просторовою групою (NbB_2 $P6/mmm$, NbB $Cmcm$, Nb_3B_2 $P4/mbm$) та сформував у 3 рази більшу структурну різноманітність (74 проти 25 унікальних просторових груп). USPEX відновив 5 з 5 відомих стехіометрій за базою OQMD [7], але жодної фази з точною просторовою групою — тобто EDE та USPEX оцінювалися за різними метриками (фази з точною симетрією *vs* стехіометричні склади), і EDE кращий саме у відтворенні симетрії, а USPEX — у виявленні стехіометрій.

Два показові траєкторії EDE ілюструють механізм: зерно B_4Nb_4 з трьома від'ємними власними значеннями зсуву ($\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = -28.8$ ГПа) перетворилось у відому фазу NbB ($Cmcm$, $H_V = 30.4$ ГПа) лише за три прийнятих кроки. Зерно B_8Nb_4 із майже нульовим власним значенням ($\lambda_1 = 0.63$ ГПа) досягло NbB_2 ($P6/mmm$, $H_V = 27.2$ ГПа) за два кроки.

Висновки: 1. Модель CV- λ досягає $R^2 = 0.911$ і $\text{MAE} = 3.91$ ГПа, перевершуючи Teter ($\Delta R^2 = +0.093$), Tian (+0.034) та Mazhnik–Oganov (+0.056); потребує лише діагоналізації матриці без VRH-усереднення.

2. Двопараметрична модель найслабшої ланки $H_V = 0.101 \cdot \lambda_{\min}^{1.077}$ ($R^2 = 0.889$) перевершує всі класичні моделі.

3. Всі дескриптори анізотропії (CV, спектральна ентропія, PR) корельовані при $r > 0.96$ — результат інваріантний відносно вибору міри дисперсії.

4. Власні вектори тензора жорсткості визначають фізично мотивовані напрямки пошуку у просторі кристалічних структур. Метод EDE у системі Nb–B відновив 3 з 6 відомих фаз із точною просторовою групою та сформував у 3 рази більшу структурну різноманітність (74 проти 25 унікальних просторових груп), ніж еволюційний пошук USPEX, виявляючи тверді кандидати, пропущені енергетично-орієнтованим пошуком. Це закладає новий парадигматичний підхід до прогнозування кристалічних структур, спрямованого за властивостями.

Перелік посилань

1. Teter D.M. Computational alchemy: The search for new superhard materials. MRS Bull. 1998. Vol. 23. P. 22–27. <https://doi.org/10.1557/S0883769400031420>
2. Tian Y., Xu B., Zhao Z. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2012. Vol. 33. P. 93–106. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.02.021>
3. Mazhnik E., Oganov A.R. A model of hardness and fracture toughness of solids. J. Appl. Phys. 2019. Vol. 126. P. 125109. <https://doi.org/10.1063/1.5113622>
4. Prysazhnyuk P., Di Tommaso D. The thermodynamic and mechanical properties of $\text{Mo}_2(\text{Fe,Mn})\text{B}_2$ solid solutions. Materials Advances. 2023. Vol. 4. P. 3822–3838. <https://doi.org/10.1039/d3ma00313b>
5. Lysogorskiy Y., Bochkarev A., Drautz R. Graph atomic cluster expansion for foundational machine learning interatomic potentials. arXiv:2508.17936. 2025. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2508.17936>
6. Oganov A.R., Glass C.W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques. J. Chem. Phys. 2006. Vol. 124. P. 244704. <https://doi.org/10.1063/1.2210932>
7. Kirklin S. et al. The open quantum materials database (OQMD). npj Comput. Mater. 2015. Vol. 1. P. 15010. <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.10>
8. Prysazhnyuk P. Spectral Functionals of the Elastic Stiffness Tensor as a Physically Grounded Basis for Hardness Prediction and Directed Crystal Structure Search (Version v1). Zenodo. 2026. <https://doi.org/10.5281/zenodo.19427619>