arXiv:2303.06589v1 [cond-mat.mtrl-sci] 12 Mar 2023

位错热激活交滑移中的应力依赖活化熵

Yifan Wang[1] **和 Wei Cai**[1], *

[1]机械工程系，斯坦福大学，斯坦福，加利福尼亚州 94305，美国*通讯作者电子邮箱: caiwei@stanford.edu

晶体固体中的螺位错交滑移是一种应力驱动的热激活过程，对塑性变形中的许多现象至关重要，包括位错组态形成、应变硬化和动态回复。分子动力学（MD）模拟在确定交滑移的微观机制方面发挥了重要作用。然而，由于时间尺度有限，MD 只能预测高应力或高温条件下的交滑移速率。过渡态理论能够预测广泛应力和温度条件下的交滑移速率，但与 MD 结果相比，其预测值被发现低了几个数量级。这种差异可表述为异常大的活化熵，其物理起源尚不明确。本文通过揭示这种大的活化熵源于非谐效应（包括热软化、热膨胀以及位错的软振动模态），从而解释了这一差异。我们预计，这些非谐效应在固体中广泛存在的应力驱动热激活过程中都具有重要影响。

引言

位错滑移是晶体固体发生塑性变形的主要来源。当螺位错改变其滑移面时，就会发生交滑移（图 1(a)）。这一由应力驱动、热激活的过程对于形成位错组态[1] 和绕过障碍物[2,3], 至关重要，从而导致塑性变形过程中的应变硬化和动态回复[4–6] 。长期以来，如何准确预测交滑移速率随应力和温度的变化一直颇具挑战。研究人员进行了许多实验[7,8] 和理论[9,10] 分析，试图基于位错连续介质理论确定交滑移的活化参数。然而，位错连续介质理论是否适用仍存疑问[11] ，因为交滑移过程中位错核心结构的变化可能仅限于几个晶格间距的范围。要揭示交滑移的基本物理机制，需要采用完整的原子模型。遗憾的是，直接进行分子动力学（MD）模拟的时间尺度有限（通常不到 100 ns），因此仅适用于交滑移速率较高的情况，即高应力或高温条件[12,13]。

过渡态理论（TST）结合最小能量路径（MEP）计算，为预测固体在广泛的应力和温度条件下的热激活过程速率提供了理论框架[14–16]。对于长度为L的螺位错线段，在施加应力张量 $\boldsymbol{\tau}_{\text{app}}$（图 1(b)）作用下，交滑移速率随温度$T$ 变化的关系可写为，

$$r(T, \boldsymbol{\tau}_{\text{app}}, L) = \nu(L) \exp\left[-\frac{H_{\text{c}}(\boldsymbol{\tau}_{\text{app}})}{k_{\text{B}} T}\right] \tag{1}$$

其中，H_{c} 是通过最小能量路径计算得到的活化焓，k_{B} 是玻尔兹曼常数。速率前因子 $\nu(L)$ 与位错长度 L成正比，可写为 $\nu(L) = \nu_{\text{e}} L/b$其中 ν_{e} 是有效尝试频率，而b 是位错柏氏矢量的模，且

因此，在离散位错动力学（DDD）模拟中使用的交滑移模型里，速率前因子与位错线的振动频率相关，通常表示为 $\nu(L) = \nu_D L/L_0$ 其中 $\nu_D \sim 10^{13}\,\mathrm{s}^{-1}$ 是德拜频率，而$L_0 = 1\,\mu\mathrm{m}$ 是参考长度[17,18]。鉴于文献报道的铜中交滑移活化焓H_c范围为 0.5–3 电子伏特[7–9]19，结合上述速率前因子的估算，除非温度或应力极高，否则预计直接分子动力学模拟中不会发生交滑移。

然而，先前研究[10,12,13]表明，直接分子动力学模拟中交滑移发生的速率远高于预期（见图 1(c)）。这一差异促使人们提出，先前对速率前因子的估计有误，需要乘以因子 $\exp\left[\Delta S_c(\boldsymbol{\tau}_{app})/k_B\right]$，其中 ΔS_c 是应力依赖的活化熵，其物理起源至今仍未明了[20–23]。对此的估计要么基于迈耶-内尔德尔规则[13] 进行经验估算，要么采用简化的线张力模型[24]，，但由于数值计算上的困难，尚未通过完整的原子模型进行估算[10,23]。活化熵的起源未知，使人们开始怀疑过渡态理论是否适用于交滑移等热激活过程[22,25]。

本研究提出一种系统且完全基于原子尺度的方法，以解决交滑移速率差异并揭示异常大的活化熵的物理起源。我们开展高通量最小能量路径（MEP）计算，以绘制活化焓随应力的变化关系 $H_c(\boldsymbol{\tau}_{app})$。速率前因子通过谐振过渡态理论（HTST）确定，并对位错的软振动模态进行必要的修正。我们的方法表明，要消除分子动力学与过渡态理论预测之间的速率差异，必须适当考虑热软化和热膨胀的非谐效应。这些效应使固体在施加应力保持不变时，随着温度升高而发生更显著的剪切和体积变形，并导致交滑移活化势垒显著降低，从而产生活化熵 ΔS_c。我们发现， ΔS_c 在较高应力下更加显著，这与基于迈耶-内尔德尔规则[13] 的先前估计[26]相反。本研究证明，经修正后的谐波过渡态理论适用于位错交滑移，并提供了一种定量预测其速率和活化熵的方法。显著的活化熵预计会影响固体中多种应力驱动的热激活过程的速率，例如相变和孪晶界迁移。

结果

我们以面心立方镍为例，研究位错交滑移行为。原子间力场采用嵌入原子模型（EAM）“vnih”[27] 进行建模，因为其层错能与实验测量和第一性原理计算结果均吻合良好[11,28]。模拟单元足够大（N ＝78,400 个原子），可避免边界效应对位错交滑移速率的影响。一条沿 x 方向的螺位错穿过模拟单元的中心。模拟单元在 x 和 z 方向上采用周期性边界条件，在 y 方向上具有自由表面。施加剪切应力 $\boldsymbol{\tau}_{app} = (\sigma_e^g, \sigma_s^c, \sigma_e^c)$，为交滑移提供驱动力。如图 1(a) 所示，在原滑移面 (111) 上，施加应力包含 Escaig (e) 分量和 Schmid (s) 分量；在交滑移面 $(11\bar{1})$ 上也包含相应分量（见方法）gc。原滑移面上的 Schmid 应力 σ_s^g设为零，使位错在交滑移发生前保持静止[11,13,29]。

使用 LAMMPS 软件包[30]开展交滑移分子动力学模拟。通过调节应变，在恒定施加应力 $\boldsymbol{\tau}_{app} = (-0.6,\ -0.8,\ 0。8)$吉帕下，使用 Nos´e-Hoover 恒温器（NVT 系综）将初始构型加热至目标温度 T。平衡后，模拟在恒定的 T 及相应应力下继续进行，直到位错发生交滑移（时间t_{cs}），并在表面湮灭（见方法）。每个温度下重复进行 32 次分子动力学模拟。

将交滑移速率r_{MD}（估算为平均交滑移时间 $\bar{t}_{\mathrm{cs}}$的倒数）随温度的变化绘于图 1(c) 中。可以看出，交滑移速率对温度的依赖关系遵循阿伦尼乌斯定律，

$$r_{\mathrm{MD}} = \nu_{\mathrm{MD}} \exp\left[-\frac{H_{\mathrm{c}}^{\mathrm{MD}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right] \tag{2}$$

其中$H_{\mathrm{c}}^{\mathrm{MD}} = 0.60$电子伏特和 $\nu_{\mathrm{MD}} = 2.57 \times 10^{16}\,\mathrm{s}^{-1}$ 是通过拟合分子动力学数据获得的参数。

我们采用过渡态理论分析交滑移速率。活化焓H_{c} 表示热激活交滑移过程中，过渡态（即势能面上的鞍点）与初态之间的能量差。为确定施加应力 $\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{app}}$下的过渡态，我们首先采用自由端字符串方法[31,32]确定最小能量路径。得到最小能量路径后，再通过二聚体方法[33] 确定精确的过渡态（鞍点）（见方法）。图 1(b) 展示了与分子动力学模拟分别对应的、在施加应力 $\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{app}}$ 和未施加应力时收敛的两条最小能量路径。正如预期，施加应力会降低交滑移的活化焓。此外，施加应力下交滑移的活化焓$H_{\mathrm{c}} = 0.60$电子伏特，与从分子动力学模拟中提取的数值$H_{\mathrm{c}}^{\mathrm{MD}}$完全吻合（图 1(c)）。另一方面，如果采用常用的频率前因子估算值[17,18], $\nu\left(L\right) = \nu_{\mathrm{D}} L/L_0$,，对于此处所考虑的位错长度（$L \approx 10$纳米），将得到 $\nu\left(L\right) \approx 10^{11}\,\mathrm{s}^{-1}$，比分子动力学预测值低五个数量级以上（见图 1(c)）。本文的主要目的是确定这一差异的物理根源。

为了超越启发式估算，我们采用谐振过渡态理论（HTST）以更严谨地计算速率前因子。在HTST中，速率前因子表示如下[14]，

$$\nu_{\mathrm{HTST}} = \frac{\prod_{i=1}^{3N-3} \nu_i^A}{\prod_{j=1}^{3N-4} \nu_j^S} \tag{3}$$

其中 ν_{Ai}和 ν_i^S分别是初态（A）和过渡态（S）的本征模频率。状态 A 和 S 中的乘积均不包含三个刚体平移模（频率为零）。对于状态 S，沿反应坐标的模（频率为虚数）也不包括在内。尽管HTST常用于研究中低温下固体中的热激活过程，但由于面临若干挑战，它从未被成功用于位错交滑移。

首先，直接实现式（3）需要对系统的海森矩阵进行对角化，以获得本征频率[34]（针对状态 A 和 S）。海森矩阵规模很大（大小为 $3N \times 3N$），完全对角化的计算成本非常高。在本研究中，我们利用了这样一个事实：本征频率的乘积可由海森矩阵的行列式求得，而计算行列式（例如使用LU分解）比逐一求得所有本征频率高效得多。为避免刚体平移模导致行列式变为零，我们对海森矩阵施加微小扰动，使这些模具有一个很小但非零的频率（见方法）。

其次，对于某些软振动模态，在室温或更高温度下，谐近似并不成立。例如，鞍点态 S 包含一个层错收缩部，它可以在位错线上的任意位置形成。该收缩部沿位错线运动，即所谓的戈德斯通模，会产生振幅约为 20meV 的周期性能量变化[10]，

甚至低于热能。在这种情况下，用二次函数近似周期性势能面会导致配分函数出现较大误差。这里，我们通过数值计算这些软振动模态在其特征方向上的配分函数来加以处理，并对交滑移速率预测引入一个修正因子（$\tilde{\nu}_A/\tilde{\nu}_S$），其中 $\tilde{\nu}_S$ 是鞍点态 S 中戈德斯通模的修正因子，而 $\tilde{\nu}_A$ 是状态 A 中螺位错在其滑移面上的均匀滑移模态的修正因子（见补充文本 I）。

利用上述两种方法，我们现在可以评估基于谐波过渡态理论的速率前因子，$\nu(L) = \nu_{HTST} \cdot \tilde{\nu}_A/\tilde{\nu}_S$。对于上述考虑的应力条件，$\nu(L) = 7.73 \times 10^{12}\,s^{-1}$，尽管它高于先前估计值，但仍远低于 ν_{MD}。因此，预测的交滑移速率（黑线）仍比分子动力学结果低 3–4 个数量级（见图 2(b)）。

为了解决剩余的差异，我们注意到，在给定应力 $\boldsymbol{\tau}_{app}$ 下的活化焓H_c 通常是通过对应于应力 $\boldsymbol{\tau}_{app}$的给定应变 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 下的活化能E_c 计算得到的。为了更明确地说明这一点，我们将交滑移速率表示为应变 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 和温度T 的函数，

$$r_{HTST}(\boldsymbol{\varepsilon}, T) = \nu_{HTST} \frac{\tilde{\nu}_A}{\tilde{\nu}_S} \exp\left[-\frac{E_c(\boldsymbol{\varepsilon})}{k_B T}\right] \tag{4}$$

为保持一致，$\boldsymbol{\varepsilon}$应为温度 T 下对应于应力 $\boldsymbol{\tau}_{app}$的应变 $\boldsymbol{\varepsilon}_T \equiv \boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{\tau}_{app}, T)$。然而，大多数基于能量最小化的最小能量路径方法都是在零温下进行的。我们将零温下对应于应力 $\boldsymbol{\tau}_{app}$ 的应变定义为 $\boldsymbol{\varepsilon}_0 \equiv \boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{\tau}_{app}, 0)$。上述结果中，我们报告了 $E_c(\boldsymbol{\varepsilon}_0) = H_c(\boldsymbol{\tau}_{app}) = 0.60$电子伏特。由式（5）显然可见，若左侧使用 $\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}_T$ 而右侧使用 $\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}_0$，就会产生不一致。

虽然通常隐含地假设 $\boldsymbol{\varepsilon}_T$ 与 $\boldsymbol{\varepsilon}_0$ 之间的差异很小，并常常将其忽略，但我们在此表明，这种差异会显著影响预测的交滑移速率。如果施加应力 $\boldsymbol{\tau}_{app}$在温度升高时保持不变，那么偏应变和体积应变分量 $\boldsymbol{\varepsilon}_T$ 都会增大，如图 2(a) 插图所示。图 2(a) 显示，计算得到的活化能 $E_c(\boldsymbol{\varepsilon}_T)$ 随温度线性降低，即 $E_c(\boldsymbol{\varepsilon}_T) = E_c(\boldsymbol{\varepsilon}_0) - T \cdot \Delta S_c(\boldsymbol{\tau}_{app})$，其中 $\Delta S_c(\boldsymbol{\tau}_{app}) = 8.0\ k_B$ 是 E_c-T 曲线的负斜率，可称为活化熵。将 $E_c(\boldsymbol{\varepsilon}_T)$ 的这一表达式代入式 (4)，即可将基于谐波过渡态理论的速率预测表示为：

$$r_{HTST}(\boldsymbol{\varepsilon}_T, T) = \nu_{HTST} \frac{\tilde{\nu}_A}{\tilde{\nu}_S} \exp\left[\frac{\Delta S_c(\boldsymbol{\tau}_{app})}{k_B}\right] \exp\left[-\frac{E_c(\boldsymbol{\varepsilon}_0)}{k_B T}\right] \tag{5}$$

新的速率前因子，$\nu(L) = \nu_{HTST} \cdot (\tilde{\nu}_A/\tilde{\nu}_S) \cdot \exp(\Delta S_c/k_B) = 2.30 \times 10^{16}\,s^{-1}$，与 ν_{MD}非常吻合。图 2(b)显示，基于谐波过渡态理论得出的交滑移速率预测结果现在与分子动力学结果吻合良好。

讨论

在上述示例中，我们发现，先前基于过渡态理论对交滑移速率的预测与分子动力学结果之间存在较大差异，这主要是由于在施加应力保持恒定时，应变随温度升高而变化。受热软化效应影响，相同的剪切应力在较高温度下会导致更大的剪切应变。受热膨胀效应影响，体积应变也会随温度升高而增加。我们在另外两种施加应力条件下重复进行了分子动力学模拟和谐波过渡态理论

交滑移速率的计算，结果支持相同的结论（补充文本 II）。

为考察活化熵如何依赖于施加应力，我们计算了 27 种不同应力条件下的 ΔS_c（分别对应 $\sigma_e^g = 0$、-0.4、-0.8 吉帕，$\sigma_{cs} = 0$、-0.4、-0.8 吉帕，以及 $\sigma_{ce} = 0$、0.4、0.8 吉帕）。我们先前已表明，活化焓 $H_c(\boldsymbol{\tau}_{app})$ 关于这三个剪切应力分量的函数关系，可表示为有效应力[29]的单变量函数，其中有效应力定义为 $\tau^* = C_e^g \sigma_{ge} + C_e^c \sigma_{ce} + (D_s^c \sigma_{cs})^2$，这里 C_e^g、C_e^c 和 D_s^c 为拟合常数。图 3 显示，活化熵 ΔS_c 通常随有效应力 τ^* 增大，但它并非仅是 τ^* 的函数（见补充文本 II）。经验性的 $\Delta S_c = H_c/T_m$（其中 T_m 为熔化温度）常用于估算活化熵[13]。由于交滑移活化焓 $H_c(\boldsymbol{\tau}_{app})$ 是 τ^* 的单调递减函数，因此显然迈耶-内尔德尔规则不适用于交滑移。如图 3 所示，交滑移的 ΔS_c 在较低应力下会减小；事实上，ΔS_c 在零应力极限下趋于零，正如下文将要展示的那样。这或许是先前研究位错交滑移时忽略活化熵效应的原因[10]。

现在，我们要寻求一个以应力为变量的 ΔS_c 闭式表达式。这不仅能让我们更深入地了解活化熵的物理本质，也能为预测介观模型（如离散位错动力学[18,35]）中的交滑移速率提供所需工具。首先，我们将 $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$ 定义为晶体在应变 $\boldsymbol{\varepsilon}_T$ 下、零温时的应力，即 $\boldsymbol{\varepsilon}_T = \boldsymbol{\varepsilon}(\tilde{\boldsymbol{\sigma}}, 0) = \boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{\tau}_{app}, T)$。$\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$ 是在对 $E_c(\boldsymbol{\varepsilon}_T)$ 进行最小能量路径计算时模拟单元中的应力；因此，$\boldsymbol{\varepsilon}_T$ 与 $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$ 一一对应。在温度 T 下，晶体承受应变 $\boldsymbol{\varepsilon}_T$ 时的应力就是 $\boldsymbol{\tau}_{app}$。但如果将温度设为零，同时固定应变为 $\boldsymbol{\varepsilon}_T$，则应力值会发生变化，即 $\tilde{\boldsymbol{\sigma}} = \boldsymbol{\tau}_{app} + \hat{\sigma} I + \boldsymbol{\tau}_{ex}$，其中 $\hat{\sigma}$ 为静水（拉伸）应力，而 $\boldsymbol{\tau}_{ex}$ 为超额剪切应力。我们在不同应力 $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$ 下进行了 500 次交滑移最小能量路径计算，并拟合了活化能 $\tilde{H}_c(\tilde{\boldsymbol{\sigma}}) = E_c(\boldsymbol{\varepsilon}_T)$ 随 $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$ 变化的结果（见补充文本 IV）。函数形式 $\tilde{H}_c(\tilde{\boldsymbol{\sigma}})$ 是对我们先前工作[29]中建立的 $H_c(\boldsymbol{\tau}_{app})$ 函数的推广，并且在 $\hat{\sigma} = 0$ 时退化为 $H_c(\boldsymbol{\tau}_{app})$。给定解析函数 $\tilde{H}_c(\tilde{\boldsymbol{\sigma}})$，我们得到如下活化熵表达式（见补充文本 V）

$$\Delta S_c = -K\alpha_V \left(\frac{\partial \tilde{H}_c}{\partial \hat{\sigma}}\right) + \frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)\left(\frac{\partial \tilde{H}_c}{\partial \boldsymbol{\tau}}\right) \cdot \boldsymbol{\tau} \tag{6}$$

其中 K 为体积模量，α_V 为体积热膨胀系数，而 μ 为剪切模量。图 3 表明，方程（6）与上文计算得到的活化熵非常吻合。方程（6）中的两项分别对应热膨胀和热软化效应对活化熵的贡献。两项在零应力极限下均为零。方程（6）与方程（5）结合后，得到一个能够准确预测交滑移速率随施加应力变化的理论模型。它可作为离散位错动力学等介观模型的重要输入[18,36]。由于方程（6）将 ΔS_c 表示为基本材料参数和活化焓对应力的依赖关系，因此它通常适用于固体中所有应力驱动的热激活过程，例如相变和孪生。

总之，我们解决了过渡态理论（TST）与直接分子动力学（MD）对交滑移速率的预测之间长期存在的差异，并表明，异常大的活化熵最终是由恒定施加应力下剪切应变和体积应变随温度升高而增大所导致的。这些非谐效应，即热软化和热膨胀，尽管此前一直被忽略，却可能使交滑移速率预测发生数量级变化。我们得到了活化熵的一个解析表达式，它不仅能准确预测介观尺度

模型的交滑移速率，还表明我们的发现普遍适用于固体中的所有应力驱动的热激活过程。

方法

在施加应力下构建单个螺位错。 该位错结构与我们之前的工作类似[11,29]。我们从一个完美的面心立方镍晶体（晶格常数 $a_0 = 3.52$ Å）开始，模拟盒尺寸为 $20[1\bar{1}0] \times 20[111] \times 10[\bar{1}\bar{1}2]$。在 y 方向的两侧各移除 10% 的原子以创建自由表面，最终模拟单元中共有 78，400 个原子。在 yz 平面的中心构建一个沿正 $\mathbf{x}$ =方向的直线左旋螺位错，其伯格斯矢量为 $\mathrm{b}_0[\bar{1}10]/2a$。初始构型通过将螺位错分解为两个肖克利分位错（图 1(a) 中的橙色箭头）获得，并在滑移面上形成层错，即 (111)面[29]。

我们对位错结构施加剪切应力 $\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{app}} = (\sigma_{\mathrm{e}}^{\mathrm{g}},\ \sigma_{\mathrm{s}}^{\mathrm{c}},\ \sigma_{\mathrm{e}}^{\mathrm{c}})$ 并进行能量最小化。笛卡尔应力张量可由施加的应力计算得到：

$$\sigma_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}} = \sigma_{xy},\quad \sigma_{\mathrm{e}}^{\mathrm{g}} = \sigma_{yz},\quad \sigma_{\mathrm{s}}^{\mathrm{c}} = \frac{2\sqrt{2}\sigma_{xz} - \sigma_{xy}}{3},\quad \sigma_{\mathrm{e}}^{\mathrm{c}} = \frac{7\sigma_{yz} + 2\sqrt{2}(\sigma_{zz} - \sigma_{yy})}{9} \tag{7}$$

其中，$\sigma_{zz} = -\sigma_{yy}$ 被强制设定，以确保笛卡尔应力与 Escaig-Schmid应力分量之间存在一一对应关系；σ_{xy} 设为零，以避免螺位错在原滑移面上移动。

一方面，由于 y 方向存在自由表面，应力分量 $(\sigma_{xy}, \sigma_{yy}, \sigma_{yz})$ 通过外力 $\mathrm{f}_y = (\mathrm{A}/\mathrm{N}_{xz})(\sigma_{xy}, \sigma_{yy}, \sigma_{yz})$ 施加到自由表面上的第一层原子（共 $\mathrm{N}_{xz} = 1600$ 个原子）上，其中 $\mathrm{A} = \mathrm{H}_x\mathrm{H}_z$ 是表面面积。另一方面，由于 x 和 z 方向采用周期性边界条件，应力分量 $(\sigma_{xx}, \sigma_{zz}, \sigma_{xz})$ 通过迭代调整模拟单元中的分量 $(\mathrm{H}_x, \mathrm{H}_z, \mathrm{H}_{xz})$ 进行控制，直至应力收敛。模拟单元矩阵（晶胞矢量）$\mathrm{H} = [\mathrm{c}_1|\mathrm{c}_2|\mathrm{c}_3]$ 定义如下：

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} H_x & H_{xy} & H_{xz} \\ 0 & H_y & H_{yz} \\ 0 & 0 & H_z \end{bmatrix} \tag{8}$$

为避免表面效应，通过对自由表面下方 20A 处所有原子的原子应力求平均，计算位错构型的应力[37] 。应力的收敛容差为± 0.05 MPa。

最小能量路径（MEP）搜索。 进行最小能量路径搜索时，我们首先准备过渡态之前的初态 A 和过渡态之后的终态 B 。上一节收敛得到的亚稳态位错结构用作初态 A。终态 B 采用与状态 A 相同的完整螺位错结构进行准备，但位错中间一半在交滑移面（$11\bar{1}$）上解离，其余部分仍在（111）[29]上解离。随后，在相同的施加剪切应力 $\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{app}}$ 下进行能量最小化，以获得终态 B 。为了获得更好的初始猜测并帮助最小能量路径搜索收敛，终态 B 的共轭梯度能量最小化仅进行五次迭代，使交滑移位错不会朝自由表面移动并湮灭；也就是说，状态 B 与过渡态的距离不会太远。以状态 A 和 B 之间的线性插值（32 个图像副本）作为初始猜测，使用自由端字符串方法[31] 进行最小能量路径搜索，并采用

重新参数化和修剪[32]。字符串方法收敛后，我们使用二聚体方法[33]获得精确的过渡态 S。以最接近最大值的两个图像作为初始二聚体，迭代缩短二聚体，直至距离小于 10^{-7} ˚A。状态f$_y$中的外力和模拟单元矩阵 $\mathbf{H}$ 在状态 A 中施加，并在状态B的准备、最小能量路径搜索和二聚体方法的所有能量最小化步骤中持续施加，以确保施加应力条件相同 $\boldsymbol{\tau}_{\text{app}}$。

分子动力学（MD）模拟。 我们使用 LAMMPS 软件包[30]进行位错交滑移的分子动力学模拟。为在施加应力条件 $\boldsymbol{\tau}_{\text{app}}$下准备有限温度$T$ 时的位错结构，我们从零施加应力的状态A 开始。系统逐渐加热至目标温度T，并使用 Nos´e-Hoover 恒温器[38] 在零应力下平衡 10 ps，以避免过早发生交滑移。随后逐渐加载构型，使其达到目标应力 τ_{es}，并进一步平衡 2 ps。应力控制方法与前文相同。系统平衡后，在继续进行分子动力学模拟之前，我们对初始速度施加一个小的随机扰动（均匀分布，幅值为 $\pm 10^{-4}$ ˚A $\cdot$s^{-1}），以避免重复的分子动力学轨迹。继续进行分子动力学模拟，直至发生交滑移（施加应力突然释放），并记录交滑移时间t_{cs}。

谐振动频率。方程（4）中谐振动频率的乘积由初态 A ($\mathbf{K}_A$和过渡态S ($\mathbf{K}_S$的海森矩阵求得。求取前因子的标准方法是对 $\mathbf{K}_A$ 和 $\mathbf{K}_S$进行对角化。然而，对于我们的系统（$N = 78,\ 400$），海森矩阵的大小为 $3N \times 3N = 235,\ 200 \times 235,\ 200$，计算量很大。相反，当且仅当 $\mathbf{K}$是 非奇异的时，我们可以通过行列式计算本征频率的乘积。

为避免三个刚体平移模（本征频率 $\nu = 0$）导致的奇异性，我们在初态 A 和过渡态 S中，分别对一个原子（原子 #1）的 x、y 和 z 方向施加三个较弱的谐弹簧力k。这相当于修改海森矩阵$\mathbf{K}$的前三个对角元素，

$$K_{11} \to K_{11} + k; \quad K_{22} \to K_{22} + k; \quad K_{33} \to K_{33} + k \tag{9}$$

然后，我们在 MATLAB 中使用稀疏LU分解计算修正后海森矩阵的行列式，从而得到特征频率的乘积。通过在 MATLAB 中使用 ‘eigs’ 方法求最小特征值，得到状态 S 下海森矩阵的负特征值。软弹簧频率选为 $k = 1 \times 10^{-4}$ 电子伏特/ ˚A，在计算前因子 ν_{HTST} 时，该频率会在状态 S 与状态 A的行列式之比中抵消。该方法的详细证明见补充文本VI。

参考文献

1. Jackson, P. J. 面心立方晶体中剪切的位错建模。 *Progress in Materials Science* **29**, 139–175，DOI：10.1016/0079-6425(85)90009-X (1985)。**2.** Humphreys, F. J. & Hirsch, P. B. 含氧化铝颗粒的铜和铜锌合金单晶的变形——II. 微观结构与位错-颗粒相互作用。 伦敦皇家学会会刊 *A* 辑：数学与物理科学**318**, 73–92，DOI： 10.1098/rspa.1970.0134 (1970)。出版商：皇家学会。**3.** Singh, C. V., Mateos, A. J. & Warner, D. H. 位错-析出物相互作用的原子模拟凸显了交滑移的重要性。 材料学报 **64**, 398–401，DOI：10.1016/j.scriptamat.2010.10.041 (2011)。

4. Johnston, W. G. & Gilman, J. J. 氟化锂晶体中的位错增殖。应用物理学杂志 31, 632, DOI：10.1063/1.1735655 (1960)。出版商：美国物理联合会AIP。5. Ikeno, S. & Furubayashi, E. 应力作用下铌中的位错行为。phys- ica status solidi (a) 12, 611–622，DOI：10.1002/pssa.2210120234 (1972)。电子版：https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssa.2210120234。6. Caillard, D. & Martin, J. L. 第5章——位错交滑移。载于 Pergamon材料系列，第8卷《晶体塑性中的热激活机制》，127–156，DOI：10.1016/S1470-1804(03) 80035-4（Pergamon，2003）。7. Bonneville, J. & Escaig, B. 纯铜中的交滑移过程及其应力取向依赖性。《冶金学报》27, 1477–1486，DOI：10.1016/0001-6160(79)90170-6 (1979)。8. Bonneville, J., Escaig, B. & Martin, J. L. 纯铜交滑移激活参数研究。《冶金学报》36, 1989–2002，DOI：10.1016/0001-6160(88)90301-X (1988)。出版商：Pergamon。9. P¨uschl, W. & Schoeck, G. 面心立方晶体中交滑移参数的计算。《材料科学与工程A辑》164, 286–289，DOI：10.1016/0921-5093(93)90679-9 (1993)。10. Vegge, T., Rasmussen, T., Leffers, T., Pedersen, O. B. & Jacobsen, K. W. 螺位错交滑移速率的确定。《物理评论快报》85, 3866–3869，DOI：10.1103/PhysRevLett.85.3866 (2000)。出版商：美国物理学会。11. Kang, K., Yin, J. & Cai, W. 面心立方镍交滑移能垒的应力依赖性。《力学与物理学固体》62, 181–193, DOI：10.1016/j.jmps.2013.09.023 (2014)。12. Oren, E., Yahel, E. & Makov, G. 位错交滑移动力学：分子动力学研究。《计算材料科学》138, 246–254，DOI：10.1016/j.commatsci.2017.06.039 (2017)。13. Esteban-Manzanares, G., Santos-G¨uemes, R., Papadimitriou, I., Mart´ınez, E. & LLorca, J. 应力状态对铝中交滑移自由能垒的影响：原子尺度研究。《材料学报》184, 109–119，DOI：10.1016/j.actamat.2019.10.055 (2020)。14. Vineyard, G. H. 固态速率过程中的频率因子和同位素效应。《固体物理化学杂志》3, 121–127，DOI：10.1016/0022-3697(57)90059-8 (1957)。出版商：Pergamon。15. Voter, A. F. 一种加速罕见事件分子动力学模拟的方法。《化学物理学杂志》106, 4665–4677，DOI：10.1063/1.473503 (1997)。出版商：美国物理联合会。16. Delph, T. J., Cao, P., Park, H. S. & Zimmerman, J. A. 晶体中缺陷萌生的谐振过渡态理论模型。《材料科学与工程建模与仿真》21, 025010，DOI：10.1088/0965-0393/21/ 2/025010 (2013)。出版商：IOP出版社。17. Kubin, L. P. et al. 位错微结构与塑性流动：三维模拟。《固态现象》23-24, 455–472，DOI：10.4028/www.scientific.net/SSP.23-24.455 (1992)。会议名称：材料科学中的非线性现象II，ISBN：9780878496358，出版商：Trans Tech Publications有限公司。18. Hussein, A. M., Rao, S. I., Uchic, M. D., Dimiduk, D. M. & El-Awady, J. A. 面心立方晶体中基于微观结构的交滑移机制及其对位错微结构演化的影响。《材料学报》85, 180–190，DOI：10.1016/j.actamat.2014.10.067 (2015)。19. Rasmussen, T. et al. 交滑移路径与能量学的原子尺度确定。《物理评论快报》79, 3676–3679，DOI：10.1103/PhysRevLett.79.3676 (1997)。出版商：美国物理学会。

20. Ryu, S., Kang, K. & Cai, W. 位错形核速率的熵效应。《美国国家科学院院刊》108, 5174–5178 (2011). 21. Nguyen, L. D., Baker, K. L. & Warner, D. H. 利用过渡态理论对位错形核进行原子尺度预测。《物理评论B》84, 024118, DOI: 10.1103/PhysRevB.84.024118 (2011). 出版商：美国物理学会。22. Saroukhani, S., Nguyen, L. D., Leung, K. W. K., Singh, C. V. & Warner, D. H. 利用原子模拟预测位错克服障碍物的速率。《力学与物理学固体》90, 203–214, DOI: 10.1016/j.jmps.2016.02.016 (2016). 23. Proville, L. & Rodney, D. 原子尺度上位错热激活迁移率的建模。载于 Andreoni, W. & Yip, S. (编)《材料建模手册：方法：理论与建模》, 1525–1544, DOI: 10.1007/978-3-319-44677-6 21 (施普林格国际出版社，施普林格，2020). 24. Sobie, C., Capolungo, L., McDowell, D. L. & Martinez, E. 位错振动的模态分析与反应尝试频率。《材料学报》134, 203–210, DOI: 10.1016/j.actamat.2017.02.005 (2017). 25. Saroukhani, S. & Warner, D. H. 利用原子模拟和反应速率理论研究位错在溶质场中的运动。《材料学报》128, 77–86, DOI: 10.1016/j.actamat. 2017.02.001 (2017). 26. Meyer, W. & Neldel, H. 氧化物半导体电导率–温度公式中能量常数与量常数之间的关系。Z. tech. Phys. 18, 588–593 (1937). 27. Rao, S., Parthasarathy, T. A. & Woodward, C. 模型面心立方结构中交滑移过程的原子模拟。Philos. Mag. A 79, 1167–1192, DOI: 10.1080/01418619908210354 (1999). 出版商：泰勒与弗朗西斯出版集团，电子版：https://doi.org/10.1080/01418619908210354。28. Rao, S. I. 等。使用弹性带推移法计算面心立方金属中的交截交滑移激活能。《材料学报》59, 7135–7144, DOI: 10.1016/j.actamat.2011.08.029 (2011). 29. Kuykendall, W. P., Wang, Y. & Cai, W. 应力对面心立方镍中交滑移能垒及其机制的影响。《力学与物理学固体》144, 104105 (2020). 出版商：爱思唯尔。30. Thompson, A. P. 等。LAMMPS——用于原子、介观和连续尺度基于粒子的材料建模的灵活模拟工具。Comput. Phys. Commun. 271, 108171, DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108171 (2022). 31. E, W., Ren, W. & Vanden-Eijnden, E. 用于研究稀有事件的弦方法。《物理评论B》66, 052301, DOI: 10.1103/PhysRevB.66.052301 (2002). 出版商：美国物理学会。32. Kuykendall, W. P. 通过位错动力学模拟研究应变硬化。博士论文，斯坦福大学机械工程系 (2015). 33. Henkelman, G. & J´onsson, H. 一种仅使用一阶导数在高维势能面上寻找鞍点的二聚体方法。《化学物理学杂志》111, 7010–7022, DOI: 10.1063/1.480097 (1999). 出版商：美国物理联合会。34. Proville, L., Rodney, D. & Marinica, M.-C. 量子效应对位错热激活滑移的影响。Nat. materials 11, 845–849, DOI: 10.1038/NMAT3401 (2012). 出版商：自然出版集团。

35. Longsworth, M. & Fivel, M. 在位错动力学模拟中使用基于原子的交滑移模型研究面心立方金属中的交滑移速率。《力学与物理学固体》153, 104449, DOI: 10.1016/j.jmps.2021.104449 (2021). 36. Akhondzadeh, S. 利用位错动力学模拟数据库进行晶体塑性的统计分析与本构建模。博士论文，斯坦福大学，加利福尼亚州斯坦福 (2021). 37. Thompson, A. P., Plimpton, S. J. & Mattson, W. 周期性边界条件下任意多体相互作用势的压力和应力张量一般公式。《化学物理学杂志》131, 154107, DOI: 10.1063/1.3245303 (2009). 出版商：美国物理联合会。38. Nose, S. 一种用于正则系综模拟的分子动力学方法。Mol. Phys. 100, 191–198, DOI: 10.1080/00268970110089108 (2002). 出版商：泰勒与弗朗西斯出版集团, 电子版：https://doi.org/10.1080/00268970110089108。39. Stukowski, A. 使用 OVITO_（开放可视化工具）对原子模拟数据进行可视化与分析。《材料科学与工程建模与仿真》18, 015012, DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012 (2009). 出版商：IOP出版社。40. P¨uschl, W. 密排晶体结构中位错交滑移模型：批判性综述。Progress in Materials Science 47, 415–461, DOI: 10.1016/S0079-6425(01)00003-2 (2002). 41. Ryu, S., Kang, K. & Cai, W. 预测位错形核速率随温度和应力的变化。《材料研究杂志》26, 2335–2354, DOI: 10.1557/jmr.2011.275 (2011). 出版商：剑桥大学出版社。42. Mishin, Y., S(/)rensen, M. R. & Voter, A. F. 金属中点缺陷熵的计算。Philos. Mag. A 81, 2591–2612, DOI: 10.1080/01418610108216657 (2001). 出版商：泰勒与弗朗西斯出版集团，电子版：https://doi.org/10.1080/01418610108216657。43. Clavier, G. 等。使用分子模拟计算固体弹性常数：定容与定压系综方法的比较。Mol. Simul. 43, 1413–1422, DOI: 10.1080/08927022.2017.1313418 (2017). 出版商：泰勒与弗朗西斯出版集团，电子版：https://doi.org/10.1080/08927022.2017.1313418。

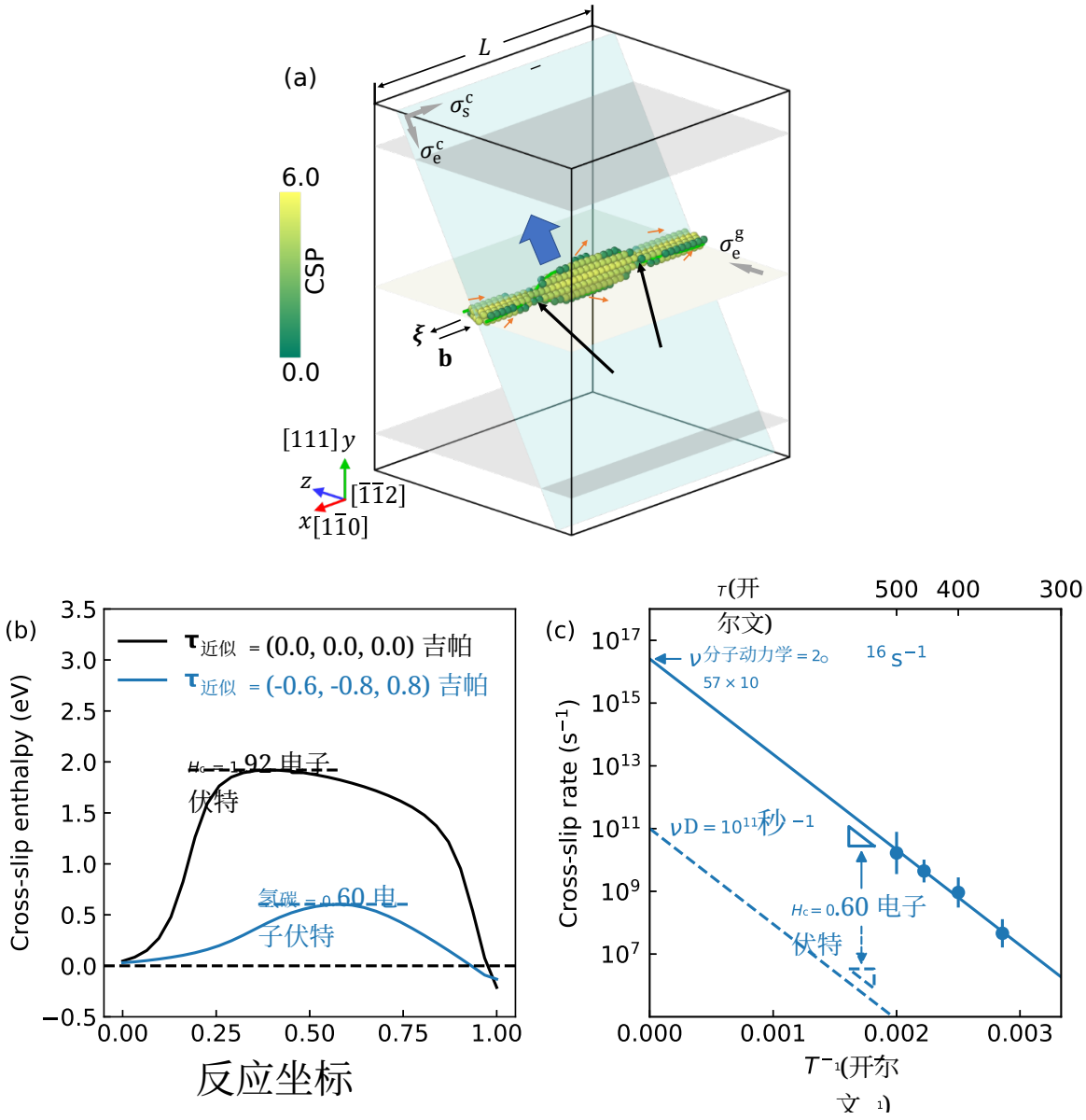


图 1. 分子动力学速率与过渡态理论预测之间的差异。(a) 模拟单元（$20[1\bar{1}0] \times 20[111] \times 10[\bar{1}\bar{1}2]$），其中沿 x 方向存在一条螺位错，使用 OVITO[39]进行可视化。对于面心立方晶体结构（12 个邻居），原子根据其中心对称参数（CSP）着色。提取 CSP 为 >1 的原子，以显示位错核心结构。螺位错按照 Freidel-Escaig机制将滑移面从 (111) 改变为 $(11\bar{1})$[40]。在两个滑移面上施加三个控制交滑移过程的 Escaig-Schmid 应力分量 $\boldsymbol{\tau}_{\text{app}} = (\sigma_e^g, \sigma_s^c, \sigma_e^c)$。如果施加 σ_s^c，交滑移位错会沿交滑移面移动（蓝色箭头），最终在自由表面湮灭。(b) 在零应力 $\boldsymbol{\tau}_{\text{app}} = 0$和固定施加应力 $\boldsymbol{\tau}_{\text{app}} = (-0.6, -0.8, 0.8)$ 吉帕下计算得到的收敛交滑移最小能量路径。剪切应力的正方向以图 (a) 中的箭头标示。(c) 固定施加应力 $\boldsymbol{\tau}_{\text{app}}$下，通过分子动力学模拟（实线）获得并由过渡态理论公式 (1)（虚线）预测的不同温度下的交滑移速率。

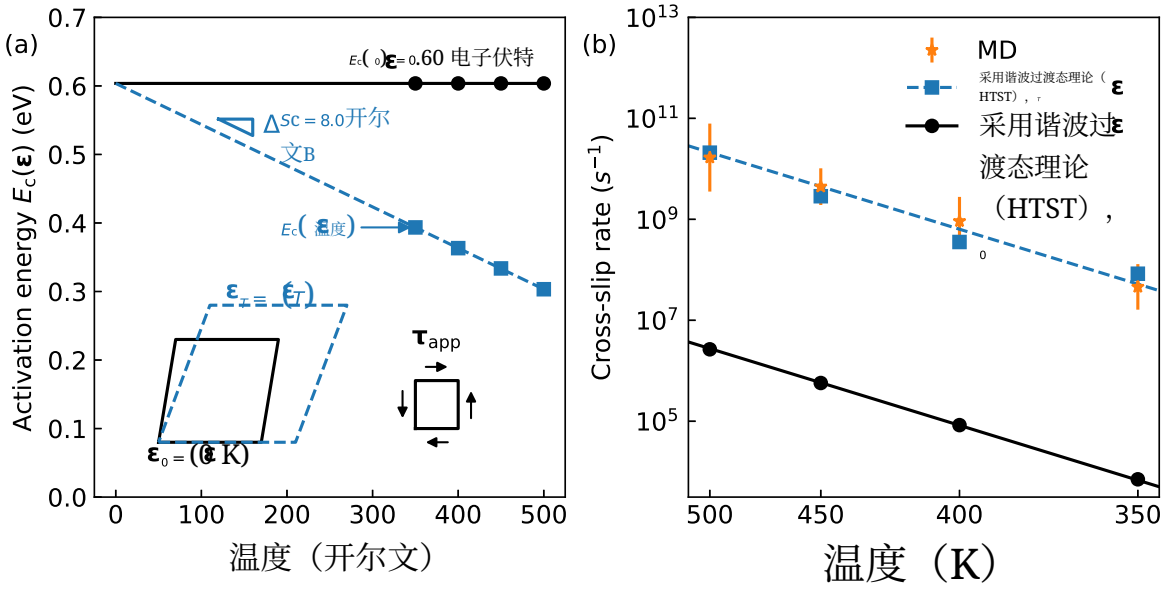


图 2. 热应变导致的活化熵。（a）在零温应变下计算的活化能 $\boldsymbol{\varepsilon}_0$ 以及相应的有限温度应变 $\boldsymbol{\varepsilon}_T$。插图示意了在相同施加应力下，温度升高所引起的热应变 $\boldsymbol{\tau}_{app}$。（b）使用谐波过渡态理论（HTST）（式（4））估算的速率，其中活化能和前因子分别在 $\boldsymbol{\varepsilon}_0$ 和 $\boldsymbol{\varepsilon}_T$ 下计算。基准分子动力学速率以带误差棒的星号表示。

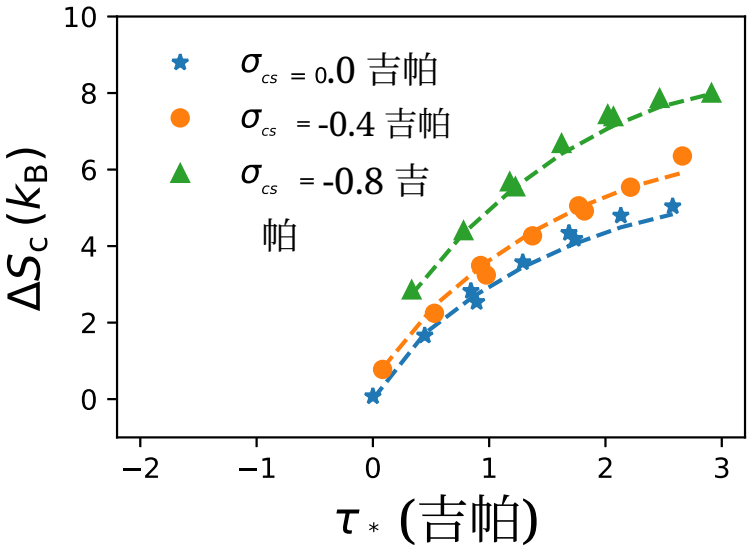


图 3. 活化熵。实心圆点表示通过采用与图 2(a)相同的方法进行最小能量路径计算得到的 27 种外加 Escaig-Schmid 应力条件下的活化熵。虚线表示根据公式（6）估算的活化熵。

补充文本

I. 软振动模态的修正

图 S1(a) 显示了戈德斯通模，其中收缩部可以沿位错线方向移动。为获得沿戈德斯通模的能量曲线，我们从过渡态 S 出发。我们将所有原子沿线方向移动一个伯格斯矢量 ，以获得下一个重复构型（图 S1 中的局部极小值）。戈德斯通模的能量曲线[illegible]值得到，如图 S1(b) 中的实线所示，势阱的谐近似则以虚线表示。与参考文献不同[34], ，由于本研究中的施加应力并不高，激活态下的戈德斯通模（收缩部）不会因晶格摩擦而沿位错线自由移动。可以看出，实际能量曲线与谐近似显著偏离，导致配分函数和自由能出现巨大误差。图 S1(b) 仅显示了一个周期的 $E_{\mathrm{S}}^{\mathrm{G}}$，因为晶格在 $[1\bar{1}0]$ 方向上重复了$N_{\mathrm{cs}}=L_x/b$ 次（沿位错线方向）。这种软振动模态的修正前因子可写为一维能量曲线（G）与谐近似（H）的配分函数之比，

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_{\mathrm{S}}=\frac{z_{\mathrm{S}}^{\mathrm{H}}}{z_{\mathrm{S}}^{\mathrm{G}}}&=\frac{\int_{-\infty}^{\infty}\exp[-E_{\mathrm{S}}^{\mathrm{H}}(x)/k_{\mathrm{B}}T]\,\mathrm{d}x}{N_{\mathrm{cs}}\int_{-R/2}^{R/2}\exp[-E_{\mathrm{S}}^{\mathrm{G}}(x)/k_{\mathrm{B}}T]\,\mathrm{d}x}\\&=\frac{\sqrt{Kb^2/2\pi k_{\mathrm{B}}T}}{L_x\int_{-R/2}^{R/2}\exp[-E_{\mathrm{S}}^{\mathrm{G}}(x)/k_{\mathrm{B}}T]\,\mathrm{d}x}\end{aligned}\tag{10}$$

其中，K 是$x=0$处谐近似的曲率，如图 S1(b) 中虚线抛物线所示；R 是一个周期内的原子位移。分母通过对实线所示的能量曲线$E_{\mathrm{S}}^{\mathrm{G}}(r)$进行数值积分求得。修正因子最高可达 $\tilde{\nu}_S\sim 7.0$，对速率预测的贡献约为一个数量级。

类似地，初始构型的滑移模如图 S2 所示。我们将所有原子沿滑移方向移动一个 滑移矢量 a[illegible]，以获得下一[illegible]随后通[illegible]量曲线。显然，其能垒远高于戈德斯通模；与戈德斯通模相比，谐近似能更准确地估算配分函数。

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_{\mathrm{A}}=\frac{z_{\mathrm{A}}^{\mathrm{H}}}{z_{\mathrm{A}}^{\mathrm{G}}}&=\frac{\int_{-\infty}^{\infty}\exp[-E_{\mathrm{A}}^{\mathrm{H}}(z)/k_{\mathrm{B}}T]\,\mathrm{d}z}{\int_{-R/2}^{R/2}\exp[-E_{\mathrm{A}}^{\mathrm{G}}(z)/k_{\mathrm{B}}T]\,\mathrm{d}z}\\&=\frac{\sqrt{K_Ab^2/2\pi k_{\mathrm{B}}T}}{\int_{-R/2}^{R/2}\exp[-E_{\mathrm{A}}^{\mathrm{G}}(z)/k_{\mathrm{B}}T]\,\mathrm{d}z}\end{aligned}\tag{11}$$

其中，K_A 是谐近似的曲率。修正因子 $\tilde{\nu}_A$ 约为 ~ 1.4，远小于戈德斯通模的修正因子。值得注意的是，滑移模无需乘以z方向上的重复晶格数，因为交滑移仅发生在滑移面与交滑移面的交线上。位错的其他所有位置均不对配分函数作出贡献。

这些软模通过在这些本征方向上对配分函数进行数值求值来处理。位错长度L 嵌入在 $\tilde{\nu}_{\mathrm{S}}$ 中，因为戈德斯通模的重复晶格数

模为$N_G = L/b$。这些软振动模态在施加应力条件（$\tilde{\nu}_A/\tilde{\nu}_S \approx 0.2$）下的影响可能很显著。我们认为，前因子 $\nu_0(\boldsymbol{\varepsilon}) = \nu_{HTST}\,\tilde{\nu}_A/\tilde{\nu}_S$ 中的这两项涵盖了自由能差$F_c(\boldsymbol{\varepsilon})$的所有重要振动贡献。

II. 不同施加应力下的补充计算

为评估结论的普适性，我们针对两种不同的施加应力条件 $\boldsymbol{\tau}_{app} = (-0.8,\ -0.8,\ 0.8)$吉帕和 $\boldsymbol{\tau}_{app} = (-0.8,\ -0.8,\ 0.6)$吉帕，重复进行了交滑移的分子动力学模拟和最小能量路径计算，如图 S3 所示。使用有限温度应变 $\boldsymbol{\varepsilon}_T$ 计算活化能后，不同施加应力条件下的谐过渡态理论估算（蓝色方块）交滑移速率与分子动力学结果（橙色星形标记）相符。这表明，在给定施加应力下，热膨胀和热软化效应是较大活化熵的主要来源。活化熵 ΔS_c 通过活化能随温度升高而降低的斜率的负值来评估。

为考察方程（18）中所述活化熵 ΔS_c 对27 种施加应力条件进行最小能量路径计算，其中三个剪切应力分量 $-\sigma_e^g$，$-\sigma_s^c$和σ_e^c分别取 0.0、0.4、0.8 吉帕。计算得到的活化熵以实心标记绘于图 3，并表示为由方程（ τ^* 15）得到的有效剪切应力 σ_s^c的函数。这些应力依赖的活化熵值随后用方程（6）（补充文本 V）拟合，并以虚线绘于图 3。

III. 基于 HTST 的恒应变活化熵

根据 TST，交 -滑移速率可表示为恒定应变 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 和温度 T[41],的函数

$$r_{TST}(\boldsymbol{\varepsilon},T) = \frac{k_B T}{h}\exp\left[-\frac{F_c(\boldsymbol{\varepsilon},T)}{k_B T}\right] = \frac{k_B T}{h}\exp\left[\frac{S_c(\boldsymbol{\varepsilon})}{k_B}\right]\exp\left[-\frac{E_c(\boldsymbol{\varepsilon})}{k_B T}\right] \tag{12}$$

其中，$G_c = G_S - G_A$ 表示活化吉布斯自由能，即过渡态 S 与初态 A 之间的吉布斯自由能差。活化吉布斯自由能可表示为 $G_c(\boldsymbol{\varepsilon},T) = H_c(\boldsymbol{\varepsilon}) - T\,S_c(\boldsymbol{\varepsilon})$，其中 H_c 和 S_c 分别为依赖于应变 $\boldsymbol{\varepsilon}$的活化焓和活化熵。结合公式（4）和公式（12），可通过 HTST 计算得到活化熵,

$$S_c = k_B \ln\left(\nu_{HTST}\frac{\tilde{\nu}_A}{\tilde{\nu}_S}\frac{h}{k_B T}\right) \tag{13}$$

IV. 应力依赖的活化焓H_c的解析表达式

正如我们在正文中讨论的（图 3），有限温度应变下的活化能等同于施加超额应力时零温下的活化焓。由于最小能量路径搜索算法的计算成本很高，因此无法在每次施加新的应力条件时都计算活化焓。本节将建立一个以施加应力为变量的活化焓解析公式。Kuykendall等人[29] 和 Esteban-Manzanares等人[13] 研究了交滑移活化焓对零温应力的依赖性，但两项研究均未考虑各向同性应力 $-\hat{\sigma}\mathbf{I}$。在此，我们基于Kuykendall 等（2020）[29] 的表达式，建立一个H_c 函数，同时考虑施加的 Escaig-Schmid应力分量 $\boldsymbol{\tau}_{app} = (\sigma_e^g,\ \sigma_s^c,\ \sigma_e^c)$以及各向同性应力 $\hat{\sigma}$:

$$H_c(\tau^*, \hat{\tau}_0) = A\left[1 - \left(\frac{\tau^*}{\hat{\tau}_0}\right)^p\right]^q \tag{14}$$

其中，有效剪切应力 τ^* 和有效交滑移应力 $\hat{\tau}_0$（能垒为零时）定义如下：

$$\tau^*(\sigma_e^g, \sigma_e^c, \sigma_s^c) = C_e^g \sigma_e^g + C_e^c \sigma_e^c + (D_s^c \sigma_s^c)^2 \tag{15}$$

$$\hat{\tau}_0(-\hat{\sigma}, \sigma_s^c) = \tau_0 - K_1(-\hat{\sigma})(\sigma_s^c)^2 - K_2(-\hat{\sigma})^{K_3} \tag{16}$$

我们基于 500($5\times5\times5\times4$) 次最小能量路径计算拟合该表达式，其中 $-\sigma_e^g$、$-\sigma_s^c$ 和 σ_e^c 取值分别为 0.0、0.2、0.4、0.6 和 0.8 吉帕，静水应力 $-\hat{\sigma}$ 的取值则为 0.0、2.0、4.0 和 6.0 吉帕。在这些模拟中，σ_e^g 为负值（非零时），以促进层错收缩；而 σ_e^c 为正值（非零时），以促进交滑移面上的层错扩展。在我们的模拟中，σ_s^c 为负值（非零时），不过预计交滑移面上的正、负施密德应力均会促进交滑移。每次最小能量路径弛豫进行 800 次迭代（在 32 个核心上耗时 8 小时）；若满足以下条件，则认为其已收敛：(1) 能垒在最后 400 步内线性拟合的斜率小于 10^{-5}电子伏特/步；(2) 线性拟合的均方误差小于 10^{-3}电子伏特^2。若尚未收敛，则重新进行 400 次迭代的最小能量路径弛豫。如果弛豫过程中能垒变为负值，则认为计算未能收敛。所有这 500 次模拟（其初始路径依据 FE 机制构建）均收敛至符合 FE 机制的最小能量路径。拟合得到的数值

C_e^g	-2.1077
C_e^c	1.1150
D_s^c	0.7218
A	1.9193
p	0.7711
q	1.4428
τ_0	5.5949
K_1	0.1592
K_2	0.3620
K_3	0.6994

表1. 方程（14）、（15）、（16）的拟合参数

七个拟合参数 (A、p、q τ_0，C_e^g，C_e^c、D_s^c) 的取值列于表1。值得注意的是，除因本文采用较小模拟单元而导致幅值 A 有所不同外，其余参数值均与Kuykendall 等（2020）相同[29]，，这表明该解析表达式具有一致性。图 S4 展示了拟合得到的活化焓随 τ^* 和 $\hat{\tau}_0$的变化关系。该公式能够准确预测拟合范围内任意给定施加应力 $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$ 下的活化焓。

V. 应力依赖的活化熵解析表达式S

活化熵 ΔS_c 定义为在应力条件 $\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\tau}_{app}$固定时，活化能随温度升高而降低的量。通过勒让德变换，活化能可以表示为

应变关于应力的函数所对应的活化焓表示，即 $E_c(\boldsymbol{\varepsilon}_T) = H_c(\tilde{\boldsymbol{\sigma}})$。这里的 $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$是有限温度应变 $\boldsymbol{\varepsilon}_T$ 在 0 K 时对应的应力，即 $\tilde{\boldsymbol{\sigma}} = \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\varepsilon}_T, 0\mathrm{K})$，其中$\boldsymbol{\varepsilon}_T = \boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{app}}, T)$是有限温度应变。在 0 K 时，为使系统保持应变 $\boldsymbol{\varepsilon}_T$，需要施加超额应力，如图 S5(b)(c) 所示，

$$\tilde{\boldsymbol{\sigma}} = \hat{\sigma}\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}_{\mathrm{app}} + \hat{\sigma}\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}_{\mathrm{ex}} \tag{17}$$

其中，$\hat{\sigma}\mathbf{I}$ 为超额各向同性应力，$\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{ex}}$ 为超额剪切应力。因此，活化熵可分解为：

$$\begin{aligned}\Delta S_c &= \left(\frac{\partial E_c(\boldsymbol{\varepsilon}_T)}{\partial T}\right)_{\boldsymbol{\sigma}=\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{app}}} = \left(\frac{\partial H_c(\tilde{\boldsymbol{\sigma}})}{\partial T}\right)_{\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{app}}} \\ &= \left(\frac{\partial H_c}{\partial \tilde{\boldsymbol{\sigma}}}\right)\left(\frac{\partial \tilde{\boldsymbol{\sigma}}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_T}\right)\left(\frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_T}{\partial T}\right)_{\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{app}}}\end{aligned} \tag{18}$$

其中，第一项 $(\partial H_c/\partial \tilde{\boldsymbol{\sigma}})$ 是活化焓的应力梯度，可根据上一节中的解析表达式方程（14）（15）（16）计算。第二项 $(\partial \tilde{\boldsymbol{\sigma}}/\partial \boldsymbol{\varepsilon}_T)$源自 0 K 下的本构关系。最后一项 $(\partial \boldsymbol{\varepsilon}_T/\partial T)^{\boldsymbol{\sigma}=\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{app}}}$表示在施加应力保持不变时，随温度升高而产生的应变变化 $\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{app}}$，如图 S5(b)(c) 所示。这种熵效应可根据应力的各向同性分量和剪切分量进一步分解：

$$\begin{aligned}\Delta S_c &= \left[\left(\frac{\partial H_c}{\partial(-\hat{\sigma})}\right)\left(\frac{\partial(-\hat{\sigma})}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_T}\right) + \left(\frac{\partial H_c}{\partial \boldsymbol{\tau}}\right)\left(\frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_T}\right)\right]\left(\frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_T}{\partial T}\right)_{\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{app}}} \\ &= \left(\frac{\partial H_c}{\partial(-\hat{\sigma})}\right)\left[\left(\frac{\partial(-\hat{\sigma})}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_T}\right)\left(\frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_T}{\partial T}\right)_{\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{app}}}\right] + \left(\frac{\partial H_c}{\partial \boldsymbol{\tau}}\right)\left[\left(\frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_T}\right)\left(\frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_T}{\partial T}\right)_{\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{app}}}\right]\end{aligned} \tag{19}$$

利用解析表达式方程（14）（15）（16），$\partial H_c/\partial(-\hat{\sigma})$和 $\partial H_c/\partial \boldsymbol{\tau}$可在任意应力状态下通过解析方法求得。这里我们基于以下假设估算表达式的其余部分：首先，各向同性分量指的是热膨胀效应[42]，

$$\left[\left(\frac{\partial(-\hat{\sigma})}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_T}\right)\left(\frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_T}{\partial T}\right)_{\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{app}}}\right] = \frac{\partial P}{\partial T} = V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)\cdot\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = K\alpha_V \tag{20}$$

其中，P 为静水压力；α_V 为体积热膨胀系数；K 为体积模量。其次，剪切分量表示剪切模量随温度升高而降低所导致的热软化效应[41]，

$$\left[\left(\frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_T}\right)\left(\frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_T}{\partial T}\right)_{\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{app}}}\right] \approx \frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)\cdot\boldsymbol{\tau} \tag{21}$$

其中， μ为剪切模量，且$(\partial\mu/\partial T)$为剪切模量对温度的梯度。将式（20）和（21）代入式（19），即可得到用于预测应力依赖的活化熵的解析模型，即式（6）。值得注意的是，此处使用的参数仅包括材料属性，不包含任何基于直接分子动力学模拟的拟合参数。

图3展示了最小能量路径计算得到的活化熵（实心圆点）与根据方程（18）估算的数值（虚线）的对比。原子间势给出的材料性质为[27]分别为 $K = 183$吉帕， $\alpha_V = 3.9\times10^{-5}\,\mathrm{K}^{-1}$，以及 $\mu = 81.4$ 吉帕。完美晶体的剪切模量随温度变化的梯度由分子动力学得到[43] 为$\partial\mu/\partial T = 1.77\times10^{-2}$ 吉帕 $\cdot\,\mathrm{K}^{-1}$。两者完全吻合，表明在施加应力恒定的情况下，谐波过渡态理论中的热膨胀和热软化效应能够很好地解释活化熵$\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{app}}$。

VI. 计算谐振动频率乘积的行列式法

对于非奇异矩阵 $K = \mathbf{V}\boldsymbol{\Lambda}\mathbf{V}^T$ 的特征分解，其特征矩阵为 $\boldsymbol{\Lambda} = \mathrm{diag}(\{\lambda_i, i = 1, \ldots\ldots, 3N\})$，特征值为 $\nu_i \equiv \frac{\omega_i}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\lambda_i m}$。若对 $\mathbf{K} = \mathbf{L}\mathbf{U}$ 进行 LU 分解，则特征值的乘积可写为：

$$\begin{aligned}\prod_{i=1}^{3N}\lambda_i &= \det(\mathbf{K}) = \det(\mathbf{L})\det(\mathbf{U})\\ &= \prod_{i=1}^{3N}(L_i U_i)\end{aligned} \tag{22}$$

其中L_i 和U_i 分别是$\mathbf{L}$ 矩阵和$\mathbf{U}$ 矩阵的对角元素。

根据式（9）修正海森矩阵后，所得矩阵$\mathbf{K}$变为非奇异矩阵，其特征频率的乘积可通过行列式（LU分解）求得，

$$\prod_{j=1}^{3}\lambda_j^k \cdot \prod_{i=1}^{3N-3}\lambda_i = \det(\mathbf{K}) \tag{23}$$

其中， ν_j^k是与新增弹簧力对应的三个特征值。可以证明，弹簧力与系统中的所有振动模态相互独立。修正后的矩阵$\mathbf{K}'$ 可写为：

$$\mathbf{K}' = \mathbf{K} + k\tilde{\mathbf{I}}_3 \tag{24}$$

其中， $\tilde{\mathbf{I}}_3 = \mathrm{diag}(1,1,1,0,\ldots,0)$是一个对角矩阵，其主对角线上只有三个1。由于$\mathbf{K} = \mathbf{V}\boldsymbol{\Lambda}\mathbf{V}^T$ 的对角化满足$\mathbf{V}\mathbf{V}^T = \mathbf{I}$，因此可写为：

$$\tilde{\mathbf{I}}_3 = \mathbf{V}\tilde{\mathbf{I}}_3\mathbf{V}^T \tag{25}$$

因此，修改后的矩阵可以进行特征分解，得到：

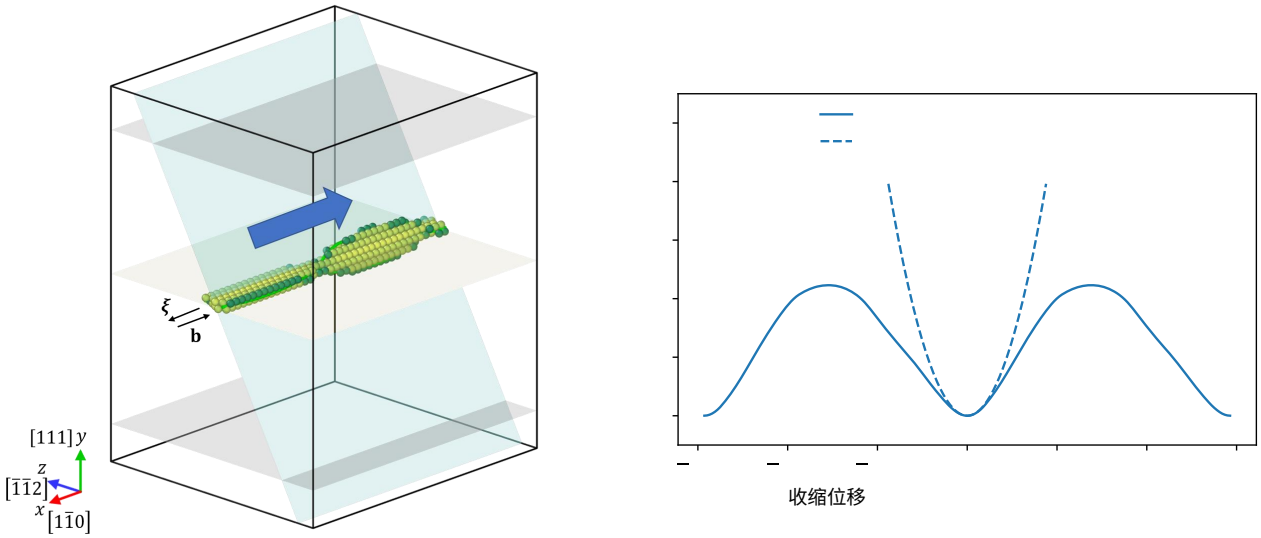
$$\mathbf{K}' = \mathbf{V}(\mathbf{\Lambda} + k\tilde{\mathbf{I}}_3)\mathbf{V}^T \tag{26}$$

I证明了与添加的弹簧力对应的特征值 $\lambda_j^k =$ k.

振动频率项 ν_{HTST} 随后通过状态A和S 的行列式之比计算，因为弹簧力产生的频率会相互抵消:

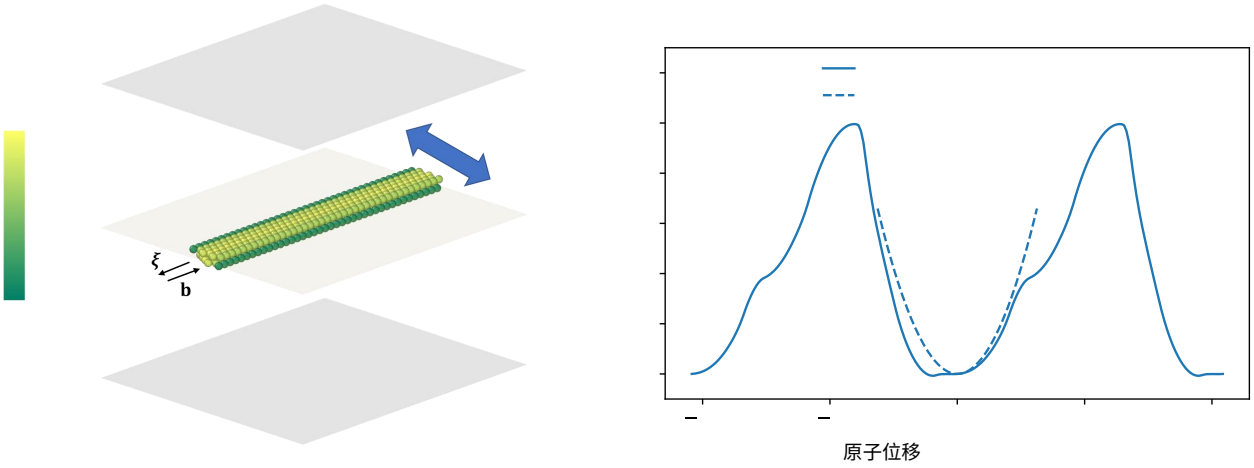
$$\begin{aligned}\nu_{\mathrm{HTST}} &= \frac{\prod_{i=1}^{3N-3}\nu_i^{\mathrm{A}}}{\prod_{j=1}^{3N-4}\nu_j^{\mathrm{S}}} = \frac{\prod_{i=1}^{3N-3}\frac{1}{2\pi}\sqrt{\lambda_i^{\mathrm{A}}/m}}{\prod_{j=1}^{3N-4}\frac{1}{2\pi}\sqrt{\lambda_i^{\mathrm{S}}/m}} \\ &= \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\det(\tilde{\mathbf{K}}_A)\cdot\lambda_-^S}{\det(\tilde{\mathbf{K}}_S)\cdot m}}\end{aligned} \tag{27}$$

其中， λ_-^S 是通过 MATLAB 中的‘eigs’ 方法直接获得的负特征值，而行列式则通过 MATLAB 中的 LU分解计算。本研究选取$k = 10^{-4}$电子伏特/ $^{\circ}$A，以避免舍入误差。



(a) (b)

图 S1. 激活态的戈德斯通模。(a) 激活态 S 的戈德斯通模，收缩部可以沿位错线移动，而不会产生很大的摩擦力。(b) 激活态下戈德斯通模的能量曲线及其谐近似。横轴为收缩位移总量。



(a) (b)

图 S2。初态的滑移模。(a) 初态 A 的戈德斯通模，位错可以沿原滑移面滑移。(b) 滑移模的能量曲线及其谐近似。横轴为原子总位移。

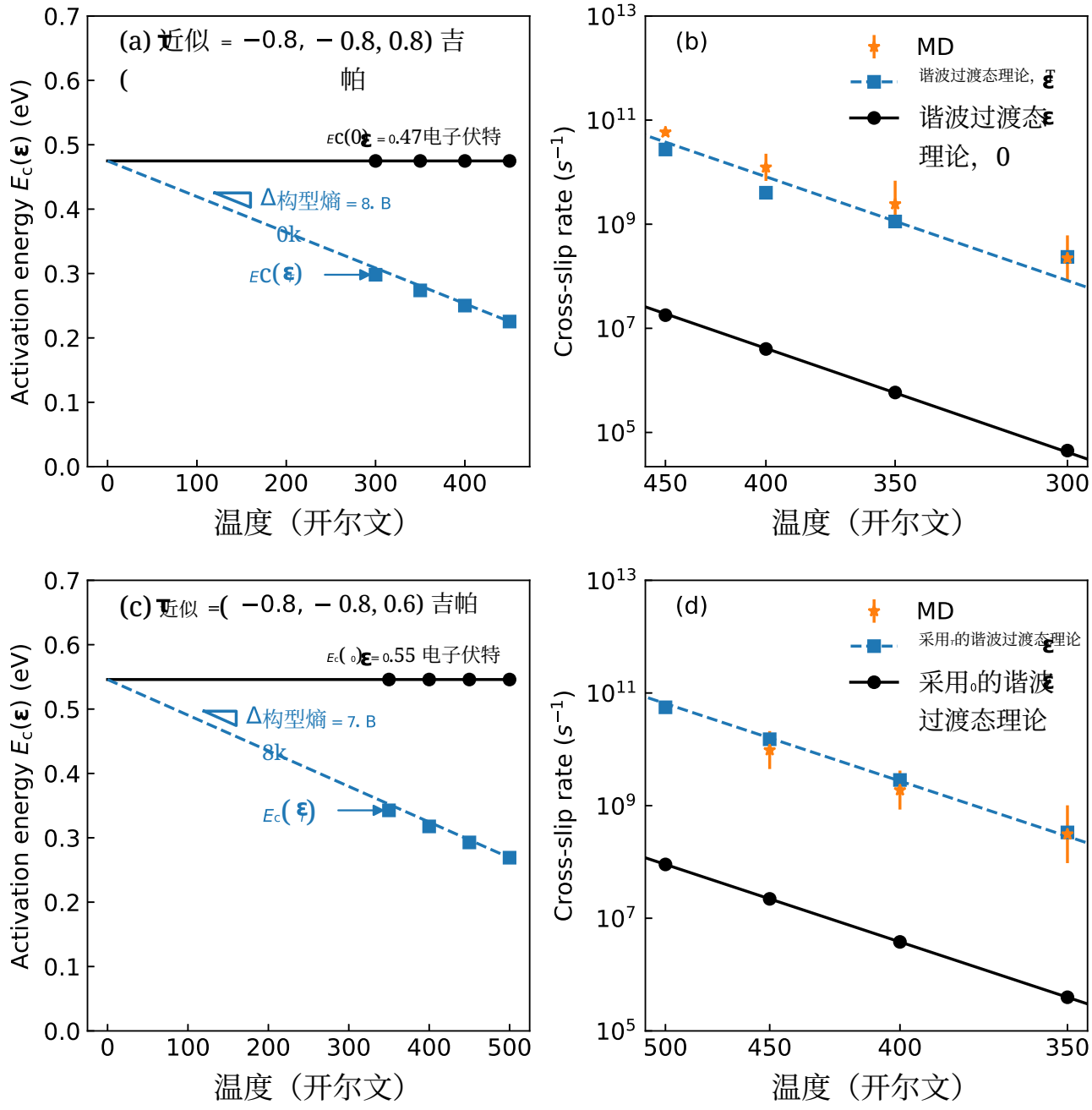


图 S3. 其他施加应力条件下的分子动力学模拟和最小能量路径计算。(a) 在零温应变 $\boldsymbol{\varepsilon}_0$ 和相应的有限温度应变 $\boldsymbol{\varepsilon}_T$ 下，针对 $\boldsymbol{\tau}_{app}$ =(−0.8, −0.8, 0.8)吉帕计算的活化能。(b) 使用谐波过渡态理论（式 (4)）估算的速率，其中活化能和前因子分别在 $\boldsymbol{\varepsilon}_0$ 和 $\boldsymbol{\varepsilon}_T$下评估。(c) 施加应力为$\boldsymbol{\tau}_{app}$ =(−0.8, −0.8, 0.6)吉帕时的活化能结果，以及 (d) 估算速率结果。(b) 中的基准分子动力学速率在四种温度条件下（T = 350, 400, 450, 500 开尔文）进行评估，(d) 中则在三种温度条件下（T = 350, 400, 450 开尔文）进行评估，以带误差棒的橙色星形标记表示。

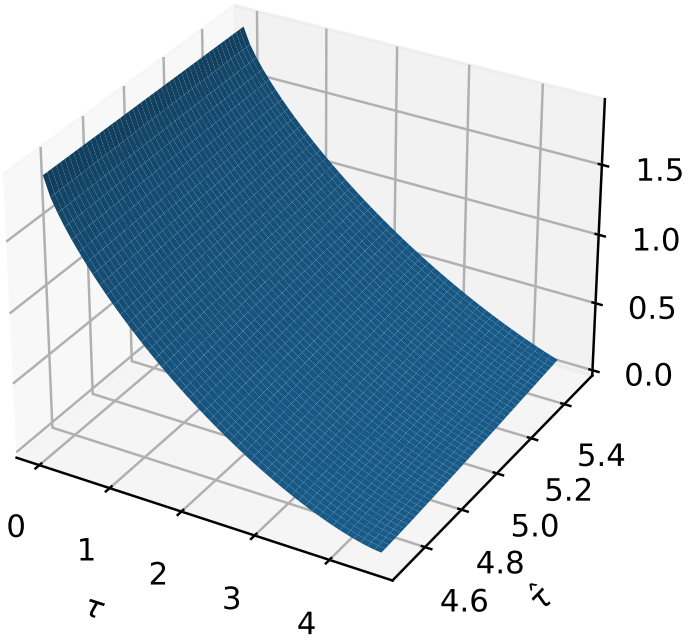


图 S4。应力依赖的活化焓。由方程（14）估算的活化焓，作为 τ^* 和 $\hat{\tau}_0$的二维函数。

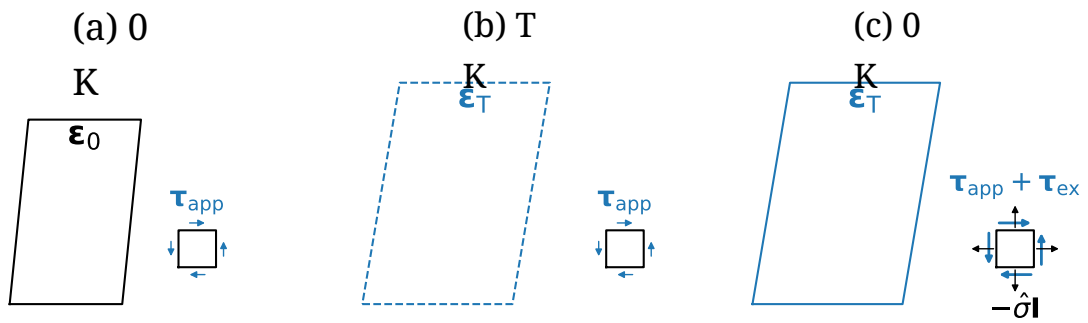


图 S5. 热膨胀和热软化效应。(a) 零温应变状态 $\boldsymbol{\varepsilon}_0$，施加应力固定为 $\boldsymbol{\tau}_{app}$。(b) 有限温度应变状态 $\boldsymbol{\varepsilon}_T$，施加应力固定为 $\boldsymbol{\tau}_{app}$。(c) 要达到有限温度应变状态$\boldsymbol{\varepsilon}_T$（0 K），需要负各向同性应力 $-\hat{\sigma}\mathbf{I}$ 和超额剪切应力 $\boldsymbol{\tau}_{ex}$。