

На правах рукописи

Луговской Андрей Вячеславович

**Исследование из первых принципов фазовой стабильности и упругих свойств переходных металлов при сверхвысоких давлениях**

Специальность 01.04.07 —  
«физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
профессор  
Векилов Юрий Хоренович

Научный консультант:  
доктор физико-математических наук  
старший научный сотрудник  
Красильников Олег Михайлович

# Оглавление

<b>Введение</b>	<b>5</b>
<b>1 Теоретические основы исследования, обзор литературы</b>	<b>10</b>
1.1 Теория бесконечно- и конечнома- лых деформаций	10
1.1.1 Деформация твёрдого тела, тензор деформации	10
1.1.2 Тензор напряжений, давление	11
1.1.3 Термодинамика деформации, термодинамическое определение напряже- ния	12
1.1.4 Теоретическое определение упругих постоянных	15
1.1.5 Эффективные упругие постоянные под нагрузкой	16
1.1.6 Определение упругих состояний из соотношения напряжение деформация	16
1.2 Фазовая стабильность твёрдых тел под давлением	17
1.2.1 Критерии механической стабильности	17
1.2.2 Теория фазовых переходов Ландау	18
1.2.3 Динамическая стабильность, мнимые фононные моды	20
1.3 Скорость звука в материале, экспериментальные методы измерения упругих постоянных	21
1.4 Техника получения высоких давлений	22
1.4.1 Статические методы получения высоких давлений	22
1.4.2 Динамические методы получения высоких давлений	23
1.5 Литературные данные об уравнение состояния и упругих свойства изучаемых материалов	24
1.5.1 Рутений	24
1.5.2 Молибден	25
1.5.3 Вольфрам	25
1.5.4 Ниобий	26
1.6 Динамика решётки исследуемых материалов	27
1.6.1 Динамика решётки рутения	27
1.6.2 Динамика решётки молибдена	28
<b>2 Методы исследования</b>	<b>30</b>
2.1 Техника и детали расчёта	30

2.2	Теория функционала плотности . . . . .	31
2.2.1	Общие сведения о теории функционала плотности . . . . .	31
2.2.2	Теоремы Хозэнберга и Кона . . . . .	32
2.2.3	Уравнения Кона-Шэма . . . . .	33
2.3	Обменно-корреляционный функционал . . . . .	34
2.3.1	Приближение локальной плотности и локальной спиновой плотности . .	34
2.3.2	Приближение обобщённого градиента . . . . .	35
2.4	Метод проектора присоединённых волн . . . . .	36
2.5	Уравнения состояния твёрдых тел при нулевой температуре . . . . .	39
2.6	Методы вычисления упругих постоянных и давления в рамках теории конечных деформаций . . . . .	40
2.6.1	Вычисление упругих постоянных из соотношения энергия – конечная малая деформация для гексагональных кристаллов . . . . .	41
2.6.2	Вычисление упругих постоянных их соотношения энергия - конечная малая деформация для случая кубических кристаллов . . . . .	43
2.6.3	Вычисление упругих постоянных их соотношения напряжение - конечная малая деформация . . . . .	43
2.7	Методы вычисления упругих постоянных в рамках теории бесконечно малых деформаций . . . . .	46
2.7.1	Вычисление упругих постоянных их соотношения энергия - бесконечно малая деформация . . . . .	46
2.7.2	Вычисление упругих постоянных их соотношения напряжение - бесконечно малая деформация . . . . .	47
2.8	Диапазон деформации как параметр расчёта упругих постоянных, эквивалентность определений упругих постоянных . . . . .	48
2.9	Общая схема анализа фазовой стабильности и упругих свойств переходных металлов под давлением . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Результаты исследования фазовой стабильности и упругих свойств переходных металлов под давлением . . . . .</b>	<b>50</b>
3.1	Фазовая стабильность, механические и электронные свойства ГПУ металлов на примере рутения . . . . .	50
3.2	Фазовая стабильность, механические и электронные свойства ОЦК фаз переходных металлов пятой и шестой группы . . . . .	56
3.2.1	Вольфрам . . . . .	56
3.2.2	Молибден . . . . .	64
3.2.3	Ниобий . . . . .	71
	<b>Заключение . . . . .</b>	<b>84</b>

Список литературы . . . . .	85
Список рисунков . . . . .	93
Список таблиц . . . . .	96
<b>А Вычисление упругих свойств кубических кристаллов из соотношения энергия - конечная малая деформация, схемы нагрузки . .</b>	<b>98</b>
<b>В Упругие свойства вольфрама под давлением из соотношения энергия - конечная малая деформация . . . . .</b>	<b>99</b>
<b>С Зонная структура ОЦК фазы ниобия в высокосимметричных направлениях под давлением . . . . .</b>	<b>100</b>

# Введение

**Актуальность исследования** Механические свойства и стабильность твёрдых тел при экстремальных воздействиях вызывают повышенный интерес вследствие их практической важности при реализации разработок в различных областях промышленности и техники. Экстремальным воздействиям подвергаются материалы машин и агрегатов, задействованных в энергетической промышленности, машиностроении, геологии, ресурсодобывающих отраслях и многих других. Механические стабильность и свойства металлических материалов также представляют значительный интерес для фундаментальной науки, в частности, по причине стремительного развития экспериментальных методов в этой области. Наивысшее экспериментально полученное статическое давление в металле уже превысило 600 ГПа [1]. Это значение почти в два раза превышает давление в центре Земли. Значительные достижения экспериментальной науки обосновывают необходимость расширения знаний о свойствах уже хорошо изученных при нормальных и высоких давлениях материалов. Применение таких материалов при экстремальных условиях эксплуатации может привести к неожиданным результатам. Так, при экстремальных давлениях возможны фазовые переходы, причём как характерные для сжатия фазовые превращения в структуры с более высокой плотностью упаковки, так и специфические, вызванные стабилизацией спонтанно-деформированного состояния, деформационные фазовые переходы, наблюдаемые, например, в щелочных металлах. В этом случае симметрия исходной фазы будет выше симметрии фазы высокого давления. Мартенситные фазовые переходы, по сути аналогичное явление, происходящее под действием температуры, хорошо известны; эти переходы, в частности, позволяют получать важный для промышленности и техники эффект памяти формы. Есть основания полагать, что стабилизация фазы высокого давления в случае деформационных фазовых переходов связана с нелинейными упругими эффектами. Широко применяемые методы расчёта упругих свойств твёрдого тела с помощью теории бесконечно малых деформаций не позволяют изучать нелинейный вклад в упругие свойства, что обуславливает актуальность разработки и реализации методов, позволяющих получать упругие модули порядка выше второго.

Интересны также особенности упругого поведения, не приводящие к деформационным фазовым переходам. Такие особенности могут являться прекурсорами фазового перехода с другим механизмом. Так, например, смягчение упругих постоянных может приводить к уменьшению энергетического барьера между двумя фазами, причём симметрия фазы может быть выяснена из эмпирических закономерностей или с применением дополнительных

расчётов. Такой подход востребован например при совместном использовании с расчётами термодинамически выгодной фазы, т.к. позволяет сократить число исследуемых структур.

**Цель исследования** Целью данного исследования является изучение фазовой стабильности и упругих свойств переходных металлов при давлениях, сравнимых с величиной модуля объёмного сжатия исследуемых материалов и превышающих это значение (далее сверхвысоких давлениях), с помощью методики, основанной на теории конечных деформаций Лагранжа, а также доработка реализации этой методики и её обобщение.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

1. Обобщить и реализовать метод вычисления упругих постоянных под давлением из соотношения энергия – конечная малая деформация на случай кристаллов с гексагональной симметрией.
2. Реализовать метод вычисления упругих постоянных из соотношения термодинамическое напряжение – конечная малая деформация для кубических решёток.
3. Выявить различия описания упругого поведения переходных металлов методом конечных и бесконечно малых деформаций при экстремальных давлениях.
4. Исследовать механическую стабильность переходных металлов: объёмноцентрированная кубическая фаза молибдена, вольфрама и ниобия, гексагональная плотноупакованная фаза рутения.
5. Выявить и описать особенности электронной структуры исследуемых материалов, сопровождающие особенности их упругого поведения.

**Объект и предмет исследования.** Изучается механическая и динамическая стабильность, упругие свойства и электронная структура переходных металлов 5, 6 и 8 групп периодической системы химических элементов (Nb, Mo, W, Ru) при сверхвысоких давлениях, сравнимых с величиной модуля объёмного сжатия исследуемых материалов в мегабарном диапазоне и  $T = 0$  К. На примере указанных материалов также изучаются особенности вычисления модулей упругости высших порядков, возможность и особенности использования данных величин, вычисленных в рамках теории функционала плотности в твёрдых телах.

**Разработанность темы** В литературе существует некоторое количество данных о упругих свойствах переходных металлов при сверхвысоких давлениях, полученных теоретически. Как правило, исследованы металлы с кубической структурой. Вместе с тем, вследствие дороговизны и сложности проведения исследований существует лишь малое число экспериментальных работ, содержащих данные о упругом поведении металлов под давлением.

Наиболее распространёнными методами изучения упругих свойств является их получение из соотношений энергия – бесконечно малая деформация и напряжение – бесконечно малая деформация (закон Гука). Эти методы не позволяют, в отличие от метода конечных деформаций, исследовать нелинейную упругость материалов.

Применение метода конечных деформаций для исследования упругих свойств твёрдых тел, в том числе и нелинейных, не является принципиально новым. Однако исследования этим методом, чаще всего, ограничиваются получением упругих постоянных при нулевом давлении для материалов с кубической симметрией. Расчёт упругих постоянных под давлением требует учёта особенностей термодинамики деформированного тела в присутствии нагрузки.

В литературе имеются данные о уравнении состояния в мегабарном диапазоне всех изучаемых материалов, за исключением рутения.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Исследованные переходные металлы являются механически стабильными в диапазоне давлений от 0 до 600 ГПа.
2. Высокая механическая стабильность рутения связана с особенностями плотности электронных состояний этого металла: сжатие не имеет значительного влияния на положение уровня Ферми, который не выходит за пределы широкой псевдощели в форме плато.
3. Вблизи особенностей зависимости упругой постоянной  $C'$  от давления методы конечных и бесконечно малых деформаций дают различные результаты.
4. Упругая постоянная  $C'$  молибдена претерпевает с ростом давления "смягчение". Смягчение является прекурсором фазового перехода из объёмноцентрированной кубической в двойную гексагональную плотноупакованную фазу, обеспечивая пониженный энергетический барьер для такого фазового превращения. Смягчение упругой постоянной второго порядка сопровождается смягчением упругих постоянных третьего порядка. Смягчение упругой постоянной не сопровождается значительными изменениями зонной структуры объёмноцентрированной фазы молибдена.
5. Смягчение упругих постоянных  $C_{44}$  и  $C'$  объёмноцентрированной фазы ниобия в диапазоне давлений 0 – 100 ГПа связано с изменением топологии поверхности Ферми под воздействием давления и деформации. При описании этого явления необходимо учитывать понижение симметрии кристаллической решётки под воздействием моноклинной и орторомбической деформации, и как следствие снятия вырождения в точке  $\Gamma_{25'}$  зонной структуры ниобия.

#### **Научная новизна:**

1. Реализован и применён метод вычисления упругих постоянных, в том числе высших порядков, под давлением из соотношения энергия – малая конечная деформация для кристаллов с гексагональной кристаллической решёткой.

2. Реализован и применён метод вычисления упругих постоянных, в том числе высших порядков, под давлением из соотношения термодинамическое напряжение – малая конечная деформация.
3. Получены новые данные о упругом поведении, в том числе нелинейном, исследованных металлов под давлением.
4. Продемонстрировано смягчение упругой постоянной  $C'$  объемноцентрированной кубической фазы молибдена при давлениях, больших 400 ГПа, и связь смягчения с последующим переходом в двойную гексагональную плотноупакованную фазу.
5. Продемонстрировано смягчение упругой постоянной  $C'$  объемноцентрированной кубической фазы ниобия в диапазоне давлений от 50 до 90 ГПа.

### **Научная и практическая значимость:**

Сложность и высокая себестоимость экспериментов по достижению сверхвысоких давлений обуславливает как практическую так и научную значимость проведённого исследования. Как следствие, возникает необходимость применения компьютерного моделированию в целях получения предварительных оценок для таких исследований, а также фундаментального объяснения явлений наблюдаемых экспериментально. Важными являются полученные данные о механической стабильности исследованных материалов, т.к. эти данные могут быть использованы в технике высоких давлений и ряде отраслей промышленности и техники. Полученные данные также представляют важность для вычислительного материаловедения, так как позволяют судить об ограничениях первопринципных методов при расчётах под давлением.

**Степень достоверности** полученных результатов обеспечивается подробным сравнением с результатами экспериментальных и теоретических работ, выполненных в рамках других подходов. В большинстве случаев результаты находятся в соответствии с экспериментальными данными доступными в литературе. При расчётах использовалось программное обеспечение и приближения, успешное применение которых хорошо освещено в литературе. На начальном этапе расчётов проведён анализ сходимости исследуемых величин. Применяемые параметры расчёта, регулирующие его точность, превышают значения, приведённые в литературе. В работе проанализированы и учтены ограничения применяемых методов.

**Личный вклад.** Автором реализованы и применены методы вычисления упругих постоянных из соотношений энергия – конечная малая деформация обобщён автором на кристаллы с гексогональной симметрией, метод вычисления упругих постоянных из соотношений термодинамическое напряжение – конечная малая деформация для кристаллов с кубической симметрией. Автор провёл теоретическое исследование упругих свойств и электронной структуры в рамках теории функционала плотности для ОЦК фаз ниобия, молибдена, вольфрама и ГПУ фазы рутения. Автор принимал непосредственное участие в обсуждение полученных данных и подготовке материалов для статей и докладов.



**Вклад соавторов.** Все работы по теме диссертации опубликованы в соавторстве с научным консультантом д.ф.-м.н. О. М. Красильниковым и научным руководителем профессором Ю. Х. Векиловым, которые проводили общее руководство процессом и участвовали в доработке формализма, предоставив исходные положения. к.ф.-м.н И. Ю. Мосягин наравне с автором проводил вычисления упругих постоянных ОЦК фаз молибдена и ниобия. к.ф.-м.н М. П. Белов проводил расчёты динамики решётки методом возмущённого функционала плотности. Все соавторы в равной степени принимали участие в интерпретации полученных данных, написании статей и подготовке их к публикации.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 4 печатных изданиях, рекомендованных ВАК [2–5] (см. список литературы).

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на шести научных конференциях, тезисы докладов опубликованы в сборниках тезисов:

1. Krasilnikov O. M., Vekilov Yu. Kh., Lugovskoy A. V., Mosyagin I. Yu., Belov M. P., Bondarenko N. G. Structural transformations at high pressures in the refractory metals (Ta, Mo, V) // International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM), NUST "MISIS", Russia, Moscow, 2012.

2. Луговской А. В., Белов М. П., Красильников О. М., Векилов Ю. Х. Структурные превращения в металлах пятой, шестой и восьмой групп при высоких давлениях // XLVII школа ФГБУ "ПИЯФ" по физике конденсированного состояния ФКС-2013, Россия, Санкт-Петербург, 2013.

3. Lugovskoy A. V., Belov M. P., Vekilov Yu. Kh., Krasilnikov O. M. Elastic properties and lattice dynamics of HCP ruthenium under high pressure // International Conference on Mathematical Modeling in Physical Science, Czech republic, Prague, 2013.

4. Lugovskoy A. V., Krasilnikov O. M., Vekilov Yu. Kh.. The model of elastic phase transitions in metals at high pressure // International Symposium «Frontiers in electronic structure theory and multi scale modeling», Russia, Moscow, 2013.

5. Луговской А. В., Белов М. П., Красильников О. М., Векилов Ю. Х. Анализ упругих свойств и динамики решётки металлов при высоких давлениях на примере ГПУ рутения // X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов. Россия, Москва, 2013.

6. Белов М. П., Луговской А. В., Красильников О. М., Векилов Ю. Х. Структурные превращения в молибдене при высоких давлениях // V международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» DFMN-2013. Россия, Москва, 2013.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и трёх приложений. Полный объем диссертации составляет 102 страницы с 21 рисунком и 19 таблицами. Список литературы содержит 76 наименований.

# Глава 1

## Теоретические основы исследования, обзор литературы

### 1.1 Теория бесконечно- и конечномалых деформаций

#### 1.1.1 Деформация твёрдого тела, тензор деформации

Существует несколько способов [6–8] полностью описать деформированное состояние твёрдого тела в тензорной форме. В зависимости от того, через какие координатами задаётся конфигурация точек материала различают материальное и пространственное описание смещений в теле, что справедливо и для многих других физических свойств. В первом случае тензор деформации определяется исходными координатами, материальное представление иногда называют Лагранжевым представлением. Пространственное описание, в литературе также называемое представлением Эйлера, предполагает, что тензор задаётся конечным положением точек тела. Представление Эйлера часто используется для описания физических свойств в Гидродинамике. В данной работе используется представление Лагранжа.

Помимо представления, базовыми понятиями, требующимся для записи тензора деформации является смещение и градиент деформации. Вектор смещения характеризует изменение положения точки с исходными координатами  $x_i$  при деформации в классической теории упругости определяется вектором смещения  $u_i = x'_i - x_i$ , где  $x'_i$  - положение точки в деформированном теле [6] ( $i$  принимает значение от 1 до 3). Изменение элемента длины при деформации определяется тензором деформации  $u_{ij}$  Лагранжа:

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right). \quad (1.1)$$

Тензор  $u_{ij}$  является симметричным и, как видно, однозначно задаётся исходным положением точек тела, при условии, что  $\mathbf{u}$  и  $\mathbf{x}'$  также определяются через  $\mathbf{x}$ .

Тензор может быть представлен в виде суммы трёх независимых членов вида  $(1+2u^{(i)})dx_i^2$ , где  $u^{(i)}$  – диагональный компонент  $u_{ij}$ . Таким образом любая деформация, задаваемая  $u_{ij}$  мо-

жет быть представлена в виде растяжений (сжатий) вдоль осей, задаваемых  $u^{(i)}$ . Практически во всех случаях удлинения (сжатия) элементов длины в твёрдом теле малы по сравнению с этими элементами. Деформации, соответствующие таким изменениям, называются бесконечно малыми. Такой подход к описанию деформации является наиболее распространённым. В случае если деформация считается бесконечно малой в выражении (1.1) пренебрегают членом второго порядка как малым и выражение приобретает вид:

$$\epsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right), \quad (1.2)$$

этот тензор в литературе иногда называется тензором деформаций Коши. В случае малых, но конечных деформаций квадратичное слагаемое в (1.1) учитывается. Далее тензор конечных малых деформаций в соответствии с [7] обозначается:

$$\eta_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) = \frac{1}{2} (\alpha_{li} \alpha_{lk} - \delta_{ik}), \quad (1.3)$$

здесь  $\alpha_{ij} = \partial x'_i / \partial x_j$  - тензор коэффициентов трансформации, определяемый как,

$$\alpha_{ij} = \partial x'_i / \partial x_j. \quad (1.4)$$

В силу определений  $\alpha_{ij}$  и  $u_{ij}$  связаны соотношением:

$$\alpha_{ij} = \delta_{ik} + u_{ij}, \quad (1.5)$$

если записать  $u_{ij} = \partial u_i / \partial x_j$ .

Используемые в расчётах тензоры матрицы деформации, записываются соответственно с помощью  $\epsilon_{ij}$  и  $\alpha_{ij}$  в зависимости от необходимости учёта нелинейных вкладов в деформацию, соответствующие техники описаны в разделах 2.6.1 и 2.7.1.

### 1.1.2 Тензор напряжений, давление

При деформации в теле возникают силы стремящиеся вернуть его в равновесное состояние, эти силы называются внутренними напряжениями. Эти силы обладают незначительным радиусом действия, и создающие их части тела оказывают воздействие только на ближайшие к ним другие части. Воздействие при этом происходит только через поверхность части подвергаемой ему. Результирующая сила при этом записывается как

$$\int F_i dV = \int \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = \oint \sigma_{ik} df_k, \quad (1.6)$$

где  $\oint df_k$  - интеграл по замкнутой поверхности, охватывающей объём части тела, испытывающий воздействие внутренних напряжений. Тензор  $\sigma_{ik}$  - называется тензором напряжений. В данном разделе рассматривается случай бесконечно малых деформаций, поэтому в eq :  $ll_{force}$

проводится интегрирование по координатам недеформированного тела, в силу малости деформации  $x_k$  практически не отличается от  $x'_i$ . В общем случае интегрирование ведётся по  $x'_i$  при этом остаётся возможность перейти к  $\sigma_{ik}$ . Сила, действующая со стороны внутренних напряжений на всю поверхность и направленная по внешним нормальям, будет иметь противоположный знак.

$$- \oint \sigma_{ik} df_k, \quad (1.7)$$

При всестороннем сжатии на каждую малую часть поверхности тела  $f_i$  действует одинаковое по величине давление  $p$ :  $-p df_i$ , направленное везде по нормали к поверхности внутрь объёма тела. В тоже время эта сила может быть выражена через тензор напряжений и в этом случае будет иметь вид  $\sigma_{ik} df_k$ . Переписав  $-p df_i$  в виде  $-p \delta_{ik}$  можем записать тензор напряжений при равномерном сжатии в виде

$$\sigma_{ik} = -p \delta_{ik}. \quad (1.8)$$

В общем случае могут быть отличными от нуля и недиагональные компоненты тензора деформации и в теле помимо нормальных будут присутствовать тангенциальные напряжения, соответствующие взаимному сдвигу параллельных элементов поверхности. Такое сжатие называется негидростатическим. В рамках данной работы рассматривается только равномерное (гидростатическое) сжатие.

### 1.1.3 Термодинамика деформации, термодинамическое определение напряжения

Далее приведена оценка работы сил внутренних напряжений при изменении длины вектора  $u_i$  на малую величину  $\delta u_i$ . Умножая силу (1.6)  $F_i = \partial \sigma_{ik} / \partial x_k$  на  $\delta u_i$  и интегрируя по всему объёму тела можно получить:

$$\int \delta R dV = \int \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} \delta u_i dV, \quad (1.9)$$

здесь  $\delta R$  - работа внутренних сил напряжений в единице объёма тела. Интегрирование по частям даёт:

$$\int \delta R dV = \int \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} \delta u_i dV = \oint \sigma_{ik} \delta u_i df_k - \int \sigma_{ik} \frac{\partial \delta u_i}{\partial x_k} dV \quad (1.10)$$

Если принять  $\delta u_i$  малым настолько, что деформация на бесконечно большой поверхности отсутствует ( $\sigma_{ik} = 0$ ), интеграл по поверхности обратится в ноль. Второй интеграл вследствие симметрии  $\sigma_{ik}$  можно переписать в виде:

$$\int \delta R dV = -\frac{1}{2} \int \sigma_{ik} \left( \frac{\partial \delta u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \delta u_k}{\partial x_i} \right) dV = - \int \sigma_{ik} \delta u_{ik} dV. \quad (1.11)$$

Таким образом работа по изменению тензора деформации определяется как:

$$\delta R = -\sigma_{ik}\delta\epsilon_{ik} \quad (1.12)$$

Бесконечно малые деформация снимаются с прекращением действия внешних сил и тело возвращается в своё исходное состояние.

Далее деформация считается медленной настолько, что в каждый момент времени в теле устанавливается состояние равновесия. Все термодинамические величины (потенциалы при данных условиях), считаются отнесёнными к единицы объёма недеформированного образца ( $V_0$ ).

$$dE = TdS - dR = TdS + \sigma_{ik}d\epsilon_{ik}, \quad (1.13)$$

где  $dE$  – изменение внутренней энергии с деформацией,  $TdS$  – количество тепла при обратимом процессе,  $T$  – температура. Для свободной энергии тела  $F = E - TS$  уравнение примет вид:

$$dF = \sigma_{ik}d\epsilon_{ik} - SdT. \quad (1.14)$$

Термодинамический потенциал определяется как:

$$dG = dF - \epsilon_{ik}d\sigma_{ik}. \quad (1.15)$$

Продифференцировав  $E$  или  $F$  по компонентам тензор  $u_{ij}$  можно получить термодинамическое определение  $\sigma$ :

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \left(\frac{\partial E}{\partial \epsilon_{ik}}\right)_S, \\ \sigma_{ij} &= \left(\frac{\partial F}{\partial \epsilon_{ik}}\right)_T. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Рассмотрение более общего случай деформаций  $\eta$  потребует перехода от  $u_{ij}$  к 1.4. При этом необходимо учитывать, что деформация является малой, но не бесконечно малой, как это было принято выше. Оценим как и в предыдущем случае работу напряжений при деформации из состояния  $x'$  в состояние  $\Delta x'$ . Здесь и далее термодинамические величины не приводятся к единице объёма, если это не обозначено явно. Запишем изменение  $x'$  как:

$$(x + \delta x) = (\delta_{ij} + \Delta u_{ij})\alpha_{jk}x_k \quad (1.17)$$

Запишем тензор смещения  $\Delta\alpha$  и тензор деформации  $\Delta\eta$  соответствующие  $\Delta x$ :

$$\Delta\alpha_{ik} = \Delta u_{ij}\alpha_{jk} \quad (1.18)$$

$$\Delta\eta_{mn} = \frac{1}{2}(\alpha_{pm}\Delta\alpha_{pn} + \alpha_{pn}\Delta\alpha_{pm}) = \frac{1}{2}\alpha_{pm}\alpha_{qn}(\Delta u_{pq} + \Delta u_{qp}). \quad (1.19)$$

Обозначив обратную матрицу к  $\alpha$  как  $\gamma$  ( $\gamma_{ij}\alpha_{jk} = \delta_{ik}$ ), можно переписать 1.19 в виде:

$$\Delta\eta_{mn}\gamma_{mi}\gamma_{nj} = \frac{1}{2}(\Delta u_{ij} + \Delta u_{ji}). \quad (1.20)$$

Обозначим элемент поверхности материала в конфигурации  $x$  как  $ds$ . Компоненты силы, действующий на  $ds$  и возникающей в следствии действия напряжения в  $x$  обозначим как  $f_i = \sigma_{ij}ds_j$ . Виртуальное смещение  $ds$  в направлении  $i$  тогда запишем как  $\Delta x_i = \Delta u_{ik}x_k$ . Виртуальная работа запишется следующим образом:

$$f_i\Delta x_i = \sigma_{ij}\delta s_j\Delta u_{ij}x_k. \quad (1.21)$$

Полная работа для  $W$  является интегралом (1.21) по поверхности (который в данном случае не обращается в ноль):

$$\Delta W = \oint\!\!\!\oint_s \Delta u_{ik}x_k\sigma_{ij}\delta s_j = \iiint_v \sigma_{ij}\Delta u_{ij}dV = \sigma_{ij}\Delta u_{ij}V(x), \quad (1.22)$$

здесь  $V(x)$  - объём материала в конфигурации  $x$ , переход к объёмному интегралу выполнен в силу однородности деформации. В силу формы (1.22) и (1.20), а также  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$  можно записать

$$\Delta W = \sigma_{ij}\Delta\eta_{mn}\gamma_{mi}\gamma_{nj}V(x), \quad (1.23)$$

где  $\gamma$  — матрица, обратная  $\alpha$  Теперь мы можем записать выражение для потенциальной энергии.

$$dE = dW + TdS. \quad (1.24)$$

Приведя уравнение к единице объёма деформированного тела и с учётом  $F = U - TS$  запишем

$$\frac{dF}{V} = \sigma_{ij}\eta_{mn}\gamma_{mi}\gamma_{nj} - \frac{1}{V}SdT. \quad (1.25)$$

Теперь мы можем выразить  $\sigma$  как

$$\sigma_{kl} = \alpha_{km}\alpha_{ln}\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial F}{\partial\eta_{mn}}\right). \quad (1.26)$$

### 1.1.4 Теоретическое определение упругих постоянных

#### Термодинамическое определение упругих постоянных

Разлагая в ряд по компонента тензора бесконечно малых деформаций термодинамический потенциальную энергию системы получим:

$$E(\epsilon_{ij}) = E(0) + V \frac{1}{2} \sum_{ijkl} c_{ijkl} \epsilon_{ij} + O(\epsilon^3), \quad (1.27)$$

где  $E(0)$  – энергия недеформированного состояния,  $O(\epsilon^3)$  – члены пропорциональные  $\epsilon^n$  для  $n \geq 3$  и считающиеся малыми. Коэффициенты  $c_{ijkl}$ :

$$c_{ijkl} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \quad (1.28)$$

являются упругими постоянными второго порядка.

Можно переписать 1.27 в более удобной форме:

$$\frac{\Delta E(\epsilon_{ij})}{V} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} c_{ijkl} \epsilon_{ij}. \quad (1.29)$$

В более общем случае используется разложение в ряд термодинамического потенциала при данных условиях по компонентам тензора конечных деформаций Лагранжа.

$$\begin{aligned} E(\mathbf{x}, \eta_{ij}, S) = E(\mathbf{x}, S) + V \frac{1}{2!} \sum_{ijkl} C_{ijkl}^S \eta_{ij} \eta_{kl} + V \frac{1}{3!} \sum_{ijklmn} C_{ijklmn}^S \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} + \\ + V \frac{1}{4!} \sum_{ijklmnpq} C_{ijklmnpq}^S \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \eta_{pq} + \dots \end{aligned} \quad (1.30)$$

$$\begin{aligned} F(\mathbf{x}, \eta_{ij}, T) = F(\mathbf{x}, T) + V \frac{1}{2!} \sum_{ijkl} C_{ijkl}^T \eta_{ij} \eta_{kl} + V \frac{1}{3!} \sum_{ijklmn} C_{ijklmn}^T \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} + \\ + V \frac{1}{4!} \sum_{ijklmnpq} C_{ijklmnpq}^T \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \eta_{pq} + \dots \end{aligned} \quad (1.31)$$

В (1.31) и (1.31),  $C_{ijkl...}^T$  и  $C_{ijkl...}^S$  соответственно, изотермические и адиабатические упругие постоянные. Из выражений (1.30) и (1.31), по аналогии с 1.28 вводится термодинамическое определение упругих постоянных  $n$ -го порядка ( $n \geq 2$ ):

$$\begin{aligned} C_{ijkl...}^T &= \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^n F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \dots} \right), \\ C_{ijkl...}^S &= \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^n U}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \dots} \right). \end{aligned} \quad (1.32)$$

Постоянные 1.32 называются упругими постоянными Браггера.

### 1.1.5 Эффективные упругие постоянные под нагрузкой

Из определения 1.32 видно, что эти упругие постоянные не учитывают внешние условия. При температуре  $T$  и давлении  $P$  в качестве термодинамического потенциала используется свободная энергия Гиббса,  $G = F + PV$  и энтальпия  $H = E + PV$ . Переписав определение упругих постоянных для этих потенциалов:

$$\begin{aligned}\tilde{C}_{ijkl\dots}^T &= \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^n G}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \dots} \right), \\ \tilde{C}_{ijkl\dots}^S &= \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^n H}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \dots} \right)\end{aligned}\quad (1.33)$$

получают эффективные упругие постоянные, которые, в частности, учитывают работу против гидростатического давления силами, обусловленными деформацией  $\eta$ . В условии отсутствия внешней нагрузки ( $P = 0$ ), определения (1.33) и (1.32) очевидно совпадают.

В данной работе рассматривается случая  $T = 0$  К, поэтому Более того, в случае 0 К, свободная энергия совпадает с внутренней  $F = E - TS = E$ , и адиабатическое и изотермическое определение упругих постоянных совпадают. В дальнейшем упругие постоянные будут обозначаться в соответствии с  $C_{ijkl\dots}^T = C_{ijkl\dots}^S = C_{ijkl\dots}$ .

По аналогии с (1.31) и (1.31), распишем изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G = G(P, T, \eta) - G(P, T, \eta)$ , отнесённое к единице объёма:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta G}{V} &= \frac{1}{2!} \sum_{ijkl} \tilde{C}_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} + \frac{1}{3!} \sum_{ijklmn} \tilde{C}_{ijklmn} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} + \\ &+ \frac{1}{4!} \sum_{ijklmnpq} \tilde{C}_{ijklmnpq} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \eta_{pq} + \dots\end{aligned}\quad (1.34)$$

При использовании эффективных упругих постоянных  $\tilde{C}_{ijkl\dots}$  все соотношения теории упругости имеют одинаковый вид как для кристалла под нагрузкой, так и без неё.

Далее для обозначения упругих постоянных, полностью описывающих упругое поведение под давлением везде где это будет возможно использоваться обозначение  $\tilde{C}_{\alpha\beta\dots}$  вне зависимости от метода определения этих величин. Браггеровские упругие постоянные обозначаются  $C_{\alpha\beta\dots}$ .

### 1.1.6 Определение упругих состояний из соотношения напряжение деформация

Обратившись к соотношениям (1.16) и 1.26 можно дать определение упругих постоянных через напряжение, возникающее в теле при деформации.



В силу 1.16 и 1.29 можно связать  $\sigma$  с разложением 1.29:

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} \tilde{C}_{ijkl} \epsilon_{kl}. \quad (1.35)$$

Уравнение (1.35) является обобщённым законом Гука в тензорной форме и используется при вычислении упругих постоянных при известной зависимости напряжения от деформации.

Исходя из аналогичных соображений, могут быть связаны также напряжение и  $\sigma$  и конечная деформация  $\eta$ . Как видно из (1.26), это соотношение будет иметь более сложную форму. Деформация  $\eta$  определяется по отношению к начальному объёму, в то время как напряжение  $\sigma$  в общем случае вычисляется на единицу площади деформированного тела. В [9] показано, что дифференциал работы, произведённой напряжением, не равен произведению компонентов напряжения  $\sigma_{ij}$  на соответствующие компоненты деформации. Для разрешения этих противоречий вводится термодинамическое напряжение  $t_{ij}$  ([9]). Эти напряжения определяются так, чтобы дифференциал работы был равен дифференциалу произведённой напряжением работы, отнесённой к единице недеформированного объёма. Тогда

$$t_{ij} = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial F}{\partial \eta_{ij}} \right), \quad (1.36)$$

что позволяет связать  $t_{ij}$  с разложением 1.31, а значит и с упругими постоянными. Также в силу 1.26

$$t_{ij} = J \sigma_{kl} \gamma_{ik} \gamma_{jl}. \quad (1.37)$$

## 1.2 Фазовая стабильность твёрдых тел под давлением

Безусловно, наиболее фундаментальным способом фазового анализа с помощью первопринципных расчётов является определение термодинамической стабильности различных структур материала.

Ниже представлены критерии стабильности, позволяющие в случае фазового перехода ограничить количество рассматриваемых структур из иных соображений. Тем самым анализ механической и динамической стабильности в некоторых случаях позволяет облегчить задачу определения фазы материала при данных условиях

### 1.2.1 Критерии механической стабильности

Из требования положительности квадратичной формы выражений (1.27) и (1.34), могут быть получены условия механической стабильности (критерии стабильности Борна):

$$\tilde{C}_{11} + 2\tilde{C}_{12} > 0, \quad (1.38a)$$

$$\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12} > 0, \quad (1.38b)$$

$$\tilde{C}_{44} > 0, \quad (1.38c)$$

для кристаллов с гексагональной кристаллической структурой,

$$\tilde{C}_{33}(\tilde{C}_{11} + \tilde{C}_{12}) - 2\tilde{C}_{13}^2 > 0, \quad (1.39a)$$

$$\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12} > 0, \quad (1.39b)$$

$$\tilde{C}_{44} > 0, \quad (1.39c)$$

### 1.2.2 Теория фазовых переходов Ландау

Интерпретация теории фазовых переходов Ландау, используемая в данной работе подробно описана в работе [5] Критерии, подобные 1.38 и 1.39 могут быть получены и для упругих постоянных более высокого порядка из выражения (1.34) (см. таблицы 1.2 и 1.1). Род фазового превращения, значение параметра порядка и давления фазового перехода могут быть определены с помощью теории фазовых переходов Ландау:

$$\frac{\Delta H}{V_0} = q\eta^2 + v\eta^3 + w\eta^4 + \dots \quad (1.40)$$

Параметром порядка в этом случае будет являться компонента тензора деформации  $\eta$ , а коэффициентами - комбинации упругих постоянных второго  $q$ , третьего  $v$  и четвёртого порядка  $w$ . В стабильном состоянии и при отсутствии прекурсорных явлений  $q$  в силу (1.38) и (1.39) больше нуля,  $w$  также больше нуля, а  $v$  имеет отрицательное значение. Различные варианты превращений, вызванных нарушением критериев стабильности для комбинаций упругих постоянных второго, третьего и четвёртого порядка, а также сами эти комбинации приведены в таблицах 1.2 и 1.1. Как видно, превращения такого рода всегда будут происходить в структуры с симметрией ниже симметрии исходной фазы. Стабилизация фазы высокого давления будет происходить за счёт нелинейных вкладов в 1.40.

Таблица 1.1: Условия деформационных фазовых переходов в гексагональных кристаллах.

Спонтанная деформация	q	v	w	Изменение симметрии
$\eta_{12} = -\eta_{22} = \eta$	$\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12}$	$\frac{2}{3}(\tilde{C}_{111} - 3\tilde{C}_{222})$	$2\tilde{C}_{6666}/3$	$\Gamma_h \rightarrow \Gamma_o^b$
$\eta_{23} = \eta$	$\tilde{C}_{44}$	v=0	$\frac{2}{3}(\tilde{C}_{4444})$	$\Gamma_h \rightarrow \Gamma_m$
$\eta_{12} = \eta$	$\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12}$	v=0	$\frac{2}{3}(\tilde{C}_{6666})$	$\Gamma_h \rightarrow \Gamma_o^b$

Таблица 1.2: Условия деформационных фазовых переходов в кубических кристаллах.

Спонтанная деформация	q	v	w	Изменение симметрии
$-\eta_{11} = -\eta_{22} = 0.5\eta_{33}$	$6(\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})$	$3(\tilde{C}_{111} - 3\tilde{C}_{112} + 2\tilde{C}_{123})$	$3(\tilde{C}_{1111} - 4\tilde{C}_{1112} + 3\tilde{C}_{1122})$	$\Gamma_c \rightarrow \Gamma_q$ $\Gamma_c^f, \Gamma_c^v \rightarrow \Gamma_q^v$
$\eta_{11} = -\eta_{22} = \eta$	$2(\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})$	v=0	$\frac{1}{3}(\tilde{C}_{1111} - 4\tilde{C}_{1112} + 3\tilde{C}_{1122})$	$\Gamma_c \rightarrow \Gamma_o$ $\Gamma_c^f, \Gamma_c^v \rightarrow \Gamma_o^v$
$\eta_{12} = -\eta_{13} = \eta_{23} = \eta/2$	$3\tilde{C}_{44}$	$3\tilde{C}_{456}$	$\frac{1}{2}(\tilde{C}_{4444} + 6\tilde{C}_{4455})$	$\Gamma_c, \Gamma_c^f, \Gamma_c^v \rightarrow \Gamma_o$

Разделив обе части (1.40) на  $\frac{v^4}{w^3}$ , тем самым приведя его к безразмерному виду

$$f(a, x) = a \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} + \frac{x^4}{4}, \quad (1.41)$$

где  $f(a, x) = \frac{\Delta G}{V_0 G_0}$ ,  $x = \frac{w}{|v|} \eta$ ,  $a = \frac{qw}{v^2}$ , можно провести анализ этого выражения.

Коэффициент  $a$  содержит упругие постоянные второго третьего и четвёртого порядков и характеризует их изменение с давлением. Значение коэффициента  $a$  определяет наличие, положение и глубину минимумов и максимумов (1.41). Выразив положение минимума  $x \neq 0$  через  $a$  получим  $x_{min} = \frac{(1 \pm \sqrt{1-4a})}{2}$ . Графическая интерпретация анализа дана на рисунке 1.1. При  $a > \frac{1}{4}$  (1.41) имеет только один минимум при  $x = 0$ , соответствующий исходной фазе. При  $a = \frac{1}{4}$  имеется также точка перегиба при  $x = \frac{1}{2}$ . При  $\frac{2}{9} < a < \frac{1}{4}$  имеется помимо минимума в  $x_0$  метастабильный минимум и относительный максимум. Фазовый переход первого рода произойдёт при  $a = \frac{2}{9}$ . При этом значении  $a$  имеется два минимума равной глубины и потенциальный барьер при  $x = \frac{1}{3}$ , величина которого может быть найдена из (1.41), при этом величина параметра порядка составит  $\eta = \frac{2|v|}{3w}$ . В случае  $0 < a < \frac{2}{9}$  функция  $f(a, x)$  имеет глубокий стабильный минимум и небольшой максимум при положительных значениях  $f$ . Переход в этом интервале определяется как превращение первого рода, близкое ко второму.

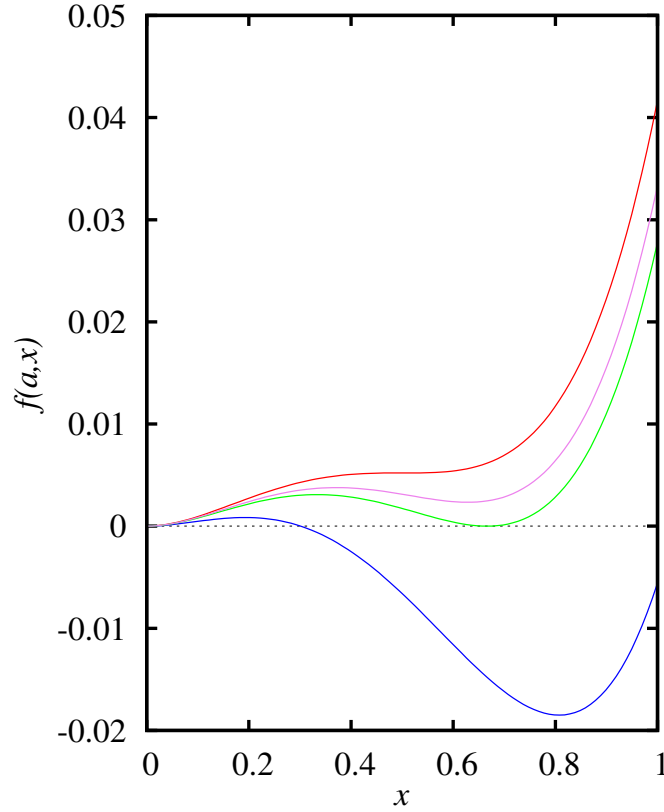


Рисунок 1.1: Безразмерный потенциал  $H$  в форме (1.41). Цветные линии соответствуют различным значениям  $a$ : красная линия –  $a = \frac{1}{4}$ , фиолетовая линия –  $a = \frac{21}{9}$ , зелёная линия –  $a = \frac{2}{9}$ , синяя линия –  $a = \frac{1}{9}$ .

Таким образом упругие постоянные, в том числе высших порядков, могут быть использованы для оценки характеристик фазового перехода в рамках простого анализа.

### 1.2.3 Динамическая стабильность, мнимые фононные моды

Описание в этом подразделе следует [10]. Характеристикой фононов, квазичастиц атомных колебаний периодической решётки, является частота  $\omega(\mathbf{q}, s)$ , где  $\mathbf{q}$  волновой вектор,  $s$  – поляризация и тип ветви: является ли ветвь продольной или поперечной и соответственно оптический или акустической. Амплитуда колебаний задаётся как  $A = e^{-i\omega t}$ . Если допустить, что частоты  $\omega(\mathbf{q}, s) = iG$ , где  $iG$  некоторое мнимое число, то произойдёт экспоненциальный рост амплитуды. Иными словами произойдёт развал решётки. Отсюда следует критерий динамической стабильности (в гармоническом приближении):

$$\omega^2(\mathbf{q}, s) > 0. \quad (1.42)$$

Критерий должен выполняться для всех  $\mathbf{q}$  и  $s$ . Критерии стабильности для упругих постоянных 1.2.1 связаны с 1.42 при малых  $q$  (длинноволновой предел), длинноволновую нестабильность называют также упругой.

Фононные моды, проявляющие снижение частоты при внешнем воздействии называются мягкими. Мягкие моды являются прекурсорами фазовых превращений, связанных со

сдвигом атомов в ячейке. Смягчение определённых фононных мод свидетельствует также о понижении упругих постоянных, что говорит о снижении энергетического барьера, преодоление которого необходимо для фазового перехода. Список мягких мод, связанных с ними упругих постоянных и изменений симметрии приведены в [10]. Некоторые случаи превращений описанных выше для ОЦК решётки и упругой постоянной  $\tilde{C}'$  приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3: Мягкие фононные моды, соответствующие им напряжения и сдвиговая фазы.

Фононная мода	Упругая постоянная	Изменение симметрии
$TA_1(N)$	$\tilde{C}'$	ГПУ
$TA_1[\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0]$	$\tilde{C}'$	ДГПУ
$LA(N)$	$\tilde{C}'$	ПК

### 1.3 Скорость звука в материале, экспериментальные методы измерения упругих постоянных

Подставив обобщённый закон Гука 1.35 в уравнения движения вида (см. например ):

$$\rho \ddot{u}_i = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}$$

можно записать уравнение Кристоффеля, позволяющее :

$$\det(\tilde{C}_{ijkl}n_jn_k - \rho v^2 \delta_{il}) = 0, \quad (1.43)$$

где  $n$  и  $v$  – направление и скорость распространения волны,  $\rho$  – плотность кристалла.

Для кубического кристалла можно записать соотношения между  $\tilde{C}_{\alpha\beta}$  и  $v$

Таблица 1.4: Соотношения между модами распространения звука и упругими постоянными второго порядка для кристаллов с кубической симметрией [11]

Направление звука	Колебания атомов	Соотношение скорости звука и упругих постоянных
[110]	[110]	$\rho v^2 = \frac{1}{2} (\tilde{C}_{11} + \tilde{C}_{12}) + \tilde{C}_{44}$
[110]	[001]	$\rho v^2 = \tilde{C}_{44}$
[110]	[1 $\bar{1}$ 0]	$\rho v^2 = \tilde{C}'$
[100]	[100]	$\rho v^2 = \tilde{C}_{11}$
[100]	в плоскости (100)	$\rho v^2 = \tilde{C}_{44}$

Измерение скорости прохождения импульса, например ультразвукового, в образце является одним из методов измерения упругих свойств в кристалле. Подобные способы измерения

относятся к динамическим методам. Такой подход имеет ряд преимуществ перед статическим, предполагающим приложение значительных напряжений к образцу. Динамические методы напротив позволяют изучать упругие свойства материалов с помощью небольших напряжений (намного меньше упругого предела материала). Разрушение образца в таких измерениях как правило не предполагается. Динамические методы делятся на импульсные и резонансные.

Импульсные методы предполагают возбуждение колебаний в образце и последующее измерение скорости прохождения волны. Точность измерений импульсными методами [12] составляет примерно  $\pm 0.1\%$  среднего значения измеряемой величины.

Резонансные методы предполагают механическое возбуждение образца с помощью импульсов и последующее измерение колебаний материала. Полученные частоты пересчитываются в упругие постоянные. Резонансные частот также могут быть измерены методом возбуждения с помощью продолжительных воздействия. В таких экспериментах в образец с помощью преобразователя продолжительно направляется сигнал с известными характеристиками. Изменённый сигнал фиксируется, и поскольку исходные характеристики сигнала известны, могут быть выделены искомые частоты.

## **1.4 Техника получения высоких давлений**

### **1.4.1 Статические методы получения высоких давлений**

Представление о величине высоких давлений менялось вместе с развитием техники статических экспериментов по его получению. Давление 10 ГПа было получено П. У. Бриджмэном (см. ссылки в [13]) в середине прошлого века при использовании ячейки давления из карбида вольфрама. До этого применялись ячейки из закалённой стали. Следующее рекордное давление, равное 15 ГПа было получено путём добавления в конструкцию сдавливаемой прокладки (гаскета) – металлической пластины в которую помещался образец. Такой подход не только позволил дополнительно сдавить образец, но и обеспечил возможность равномерного распределения нагрузки на образец, т.е. получить гидростатические условия сдавливания. Одновременно с этим развивались устройства, в которых образец помещался между более чем двумя наковальнями. Ячейки современных устройства этого типа обычно оснащены 4, 6 или 8 наковальнями. Этот подход позволяет получать высокие давления для достаточно больших образцов ( $1,0 \text{ см}^3$ ). Эффективность устройства может быть повышена изменением геометрии сдавливающей поверхности, образуемой поверхностями наковален контактирующими с образцом. Рекордное давление для подобных аппаратах было достигнуто в 1970 и составило 30 ГПа (см. ссылки в [13]).

Следующим важным шагом для техники высоких давлений стал переход к материалу наковален, превышающему твёрдость карбида вольфрама. Алмазные наковальни были впервые применены в 1950 году (см. ссылки в [13]). Важной особенностью алмазных наковален

является возможность проводить дифракционное исследование образца под давлением. С 1990 года рекордное измеренное значение давления составляло 404 ГПа [14].

В 2012 году был проведён эксперимент с использованием наноалмазных вторичных наковален: непосредственное сдавливание образца осуществлялось сверхтвёрдыми синтетическими алмазами в форме шаров [1].

Базовый принцип работы алмазных наковален заключается в следующем: металлическая прокладка–гasket сдавливается двумя плоскими небольшими по площади поверхностями алмаза (обработанными дроблением и полировкой). При этом в отверстии гаскета, где в среде давления помещён образец, создаётся высокое давление. Высоких значений давления добиваются за счёт малой площади сдавливающей поверхности алмаза [13]. Применение вторичных наковален, имеющих ещё меньшую плотность позволяет добиваться сверхвысоких давлений даже в материалах с высоким значением модуля объёмного сжатия [1]. Её величина настолько мала, что приложенная нагрузка увеличивается в сотни раз. Размер образца также, очевидно, мал и составляет примерно 50-100 мкм в толщину в длину и 20-50 мкм. Начальная нагрузка передаётся алмазным наковальням с помощью поддерживающих элементов выполненных, как правило, из упрочнённого карбида вольфрама. Ячейка помещается в пистонно-цилиндрический механизм, создающий исходную нагрузку. К ячейки может быть осуществлён доступ дифракционной установки.

При анализе и сравнение данных статических экспериментов высокого давления необходимо учитывать шаклу, по которой оценивалось созданное давление, как это сделано, например в [15]. Популярными шкалами давления является свинцовая и рубиновые шкалы. Для некоторых материалов определённая шкала давления может занижать или завышать давление, что требует соответствующих поправок к измеренному давлению (см. например для шкалы свинца [16], [17]).

#### **1.4.2 Динамические методы получения высоких давлений**

В динамических экспериментах за короткое время измеряется скорость распространения ударной волны в образце. Техника ударных волн позволяет создавать в материале давления превышающие 1000 ГПа. При этом температура металлического образца поднимается до  $\approx 1000$  К. Ударные волны в образце создаются попаданием в образец снаряда из специальной установки или лазерного пучка.

Ударные адиабаты, получаемые в динамических экспериментах с точки зрения данной работы не представляют значительного интереса, так как расчёты представленные в работе. Тем не менее данные динамических экспериментов могут быть приведены к низким температурам, как это сделано например в [18]. В работе получено хорошее согласие с данными динамического эксперимента, приведённого к 0 К.

## 1.5 Литературные данные об уравнение состояния и упругих свойства изучаемых материалов

Большинство экспериментальных работ по получению упругих постоянных выбранных для исследования переходных металлов выполнены в середине прошлого века. Практически отсутствуют экспериментальные работы по вычислению этих величин при сверхвысоких давлениях – в мегабарном диапазоне. С конца прошлого века в литературе стало доступно большое количество теоретических данных на эту тему. Упругие постоянные третьего порядка переходных металлов экспериментально практически не исследовались. Вместе с этим существует большое количество современных теоретических работ, в которых упругие постоянные вычисляются из первых принципов как методом псевдопотенциала, так и с помощью полнопотенциального подхода. Хорошо теоретически описаны упругие свойства под давлением вольфрама, чуть менее полно ниобия и молибдена. Вместе с этим существует лишь небольшое число работ о упругих свойствах ГПУ переходных металлов.

### 1.5.1 Рутений

Изучение упругих постоянных переходных металлов с кубической структурой (V, Mo, W) демонстрирует возможность фазовых переходов под давлением в переходных металлах, связанных со смягчением упругих постоянных и фононных частот [2, 10, 19, 20]. Гранецентрированная плотноупакованная кристаллическая структура является второй по распространённости характерной структурой для переходных металлов. Однако, переходные металлы с такой структурой практически не изучены при сверхвысоких давлениях. Упругие постоянные ряда переходных металлов, при нулевых давлении и температуре, включая рутений были теоретически изучены из первых принципов в работе [21]. Значения упругой постоянной  $C_{44}$  в диапазоне давлений 0-60 ГПа были пересчитаны из экспериментальных данных по частотам поперечных оптических фононных мод в точке  $\Gamma$  в работе [22]. Упругие постоянные второго и третьего порядков были получены ( $P = 0$  ГПа,  $T = 0K$ ) с использованием феноменологической теории Леннарда-Джонса [23]. Фононная дисперсия исследовалась при нормальных условиях была получена экспериментально из данных о неупругом рассеянии нейтронов, а также посчитана с использованием ТВФП [24]. Данные об уравнение состояния, упругих постоянных и фононном рассеянии при более высоких давлениях в литературе отсутствуют. Таким образом, рутений, при нормальных условиях обладающий ГПУ структурой является подходящим кандидатом для исследований. Стоит также отметить, что получение упругих постоянных третьего порядка в ГПУ кристаллах сопряжено с рядом трудностей, поэтому теоретическое исследование в этом случае является весьма целесообразным.



### 1.5.2 Молибден

В литературе имеются экспериментальные данные как статических [17], так и динамических [18] испытаний, достаточно полно описывающие уравнение состояния молибдена при высоких давлениях. В [18] данные испытания методом ударных волн приведены к нулевой температуре и низких температурах или, в случае [17] приводятся данные для комнатной температуры. Таким образом имеются данные о сжатии молибдена до 410 ГПа. Вычисления энергии Гиббса типичных кристаллических структур показали, что ОЦК молибден претерпевает фазовое превращение в мегабарном диапазоне давлений, однако точная структура фазы высокого давления долгое время вызвала споры. При нормальном давлении молибден имеет ОЦК структуру, которая сохраняется до 560 GPa ( $T = 300K$ ) [25]. Авторы работы (Moriarty 1992) на основе данных о полной энергии полученных из первых принципов предсказывают фазовый переход ОЦК-ГПУ при более низком давлении 420 ГПа с последующим переходом из ГПУ в ГЦК фазу при 620 ГПа. Из результатов работы [26] следует, что при  $T = 0K$  ОЦК структура молибдена переходит в ГПУ фазу при  $P \approx 520$  ГПа, при этом затем происходит переход в ГЦК фазу при давлении около 740 ГПа. Дальнейшие исследования [27,28] продемонстрировали, что и ГПУ молибден не является термодинамически нестабильным и ОЦК фаза переходит напрямую в ГЦК фазу при 700 ГПа. Эти результаты позже подтвердились в работах [29,30] с помощью вычисления разницы энтальпий фаз ГЦК, ОЦК, ГПУ и A15 как функции давления, выявившей только переход ОЦК-ГПУ при 720 ГПа. Позже к ранее изученным фазам-кандидатам была добавлена ДГПУ структура, причём было показано, [31] что она является более стабильной при давлении 660 GPa и низких температурах. В недавнем исследовании [32] было проведено сравнение энтальпий образования ОЦК, ГЦК, ГПУ и ДГПУ структур молибдена, подтвердившее выводы, сделанные в [31]. Динамика решётки и упругие постоянные молибдена исследовались из первых принципов при давлениях до 420 ГПа в работе [33]. Авторы не обсуждают наблюдаемые смягчения фононной ветви  $T_{110}[\xi\xi0]$  в ОЦК фазе при высоких давлениях. Какие-либо особенности поведения упругих постоянных при этом также не отмечаются, что согласуется с предыдущими исследованием [34], и тем фактом, что давление фазового перехода в другие фазы значительно выше.

### 1.5.3 Вольфрам

Уравнение состояния вольфрама в мегабарном диапазоне хорошо изучено экспериментально. В работе [18] данные [35] и данные собственных экспериментов методом ударных волн пересчитаны для нулевой и комнатной температур. Данные статических экспериментов, полученные методом алмазных наковален даны в [36] (нанокристаллический вольфрам), [16,24]. Таким образом экспериментальные данные по уравнению состояния имеются для давлений от 0 до 300 ГПа ( $T = 0 K$ ), что позволяет проводить достоверные оценки качества теоретически полученного уравнения состояния. Экспериментальные данные по упругим свойствам вольфрама доступны только для нулевого давления [37,38], при этом имеется

значительное количество теоретических работ, посвящённых этой теме. В работе [39] методом FP-LMTO (полно потенциалный метод линейных маффин-тин орбиталей) рассчитаны уравнение состояния и упругие постоянные второго порядка в диапазоне давлений от 0 до 1530 ГПа. Авторы также отмечают смягчение упругой постоянной  $C'$  ОЦК и механическую стабилизацию ГЦК фазы вольфрама. На основании этих данных а также вычисленных зависимостей энтальпии различных фаз от давления, авторы делают заключение о возможной стабилизации ГЦК или ДГПУ фаз вольфрама под давлением. Ранее в работе [40] были приведены фононные спектры ОЦК и ГЦК фаз вольфрама при различных давлениях, на основании этих данных авторы делают вывод о динамической стабильности ГЦК вольфрама при давлении  $P > 1$  ТПа, что согласуется с выводами работы [39]). Аналогичный фазовый переход наблюдается в молибдене [2, 31]. Упругие постоянные второго порядка ряда переходных металлов в диапазоне давлений от 0 до 350-370 ГПа, рассчитанные в рамках теории функционала плотности, приведены в работе [34]. Авторы не отмечают какие либо особенности упругого поведения вольфрама. Стоит отметить, что полученные в рамках расчётов методом ТФП значения  $C_{44}$  в работах [34, 41] примерно на 10 процентов ниже значений полученных экспериментально, методом FP-LMTO [39] и с применением некоторых потенциалов многих тел с центральными силами. В работе [34] аналогичное различие рассчитанных и экспериментальных значений упругих постоянных ванадия и ниобия объясняется особенностями описания электронной структуры при первопринципных расчётах, при этом расчёты в работе ведутся в рамках методов PAW и GGA на достаточно высоких параметрах расчётов.

#### 1.5.4 Ниобий

Уравнение состояния ниобия экспериментально изучено методом алмазных наковален [15] до давлений . Упругие свойства, электронная структура и уравнение состояния ниобия хорошо изучены под давлением. Практический интерес к этому металлу в первую очередь вызван его высокой (среди чистых элементов) температуры сверхпроводящего перехода. Ряд авторов обращают внимание на особенности поведения  $C_{44}$  под давлением [34, 42]. В работе [42] показано, что  $\tilde{C}_{44}$  ниобия претерпевает смягчение с давлением, авторы также приводят анализ топологии поверхности ферми и показывают, что смягчение связано с нестингом электронной поверхности:  $\tilde{C}_{44}$  смягчается до момента, пока вектор нестинга обращается в ноль. При этом происходит электронный топологический переход, часто сопровождающийся острым минимумом упругих постоянных. В работе [43] методом FP-LMTO получено значение  $\tilde{C}_{44} = 16$  ГПа ( $P = 0$  ГПа), при этом на зависимости  $\tilde{C}_{44}(P)$  отмечается наличие минимума. Вместе с тем авторы отмечают расщепление тройной точки  $\Gamma \rightarrow N$ , указывая, что главным фактором в смягчении упругой постоянной всё же являются особенности поверхности Ферми. Авторы [34] исследуют упругие свойства ниобия из первых принципов с GGA псевдопотенциалом и обращают внимание на заниженное по сравнению с

экспериментальным и рассчитанным в работе [42] (ТМТО) значение  $\tilde{C}_{44}$ . При этом остальные упругие постоянные второго порядка, полученные авторами [34], хотя и имеют более близкие к эксперименту значения (отклонение порядка 13-15%) также занижены. Авторы не предлагают объяснения значительного отклонения рассчитанных и экспериментальных упругих постоянных. Смягчение упругой постоянной в [34]  $\tilde{C}_{44}$  с ростом давления объясняется значительной величиной вклада электронного топологического перехода при низких  $P$ , что частично соответствует интерпретации этого явления авторами [42].

Авторы также отмечают близкие значения энергии ферми и энергии пика  $E_C$ , электронной неустойчивости, на плотности электронных состояний (см. например рисунок 2 в статье [44]), отдавая члену  $E_f - E_c$  решающую роль в смягчении  $\tilde{C}_{44}$ . В обеих статьях также упоминается пересечение с уровнем Ферми точки  $\Gamma_{25'}$ , это явление рассмотрено более подробно в статье [45]. При этом авторы отмечают, что пересечение и появление “карманов” на энергетической поверхности в направлениях  $\Gamma \rightarrow N$ ,  $\Gamma \rightarrow H$  является более значительным изменением топологии, чем снятие нестинга при более низких давлениях. Таким образом, из литературы известно, что в ниобии с ростом внешней нагрузки существует два топологических перехода, один из которых связан со снятием нестинга под нагрузкой, он происходит при давлениях порядка 70 ГПа, затем при давлениях порядка 100 ГПа тройная точка  $\Gamma_{25'}$  касается уровня Ферми. Вместе с этим существует явное несоответствие результатов расчётов с экспериментом и результатов расчётов, выполненных различными методами. Это делает ниобий особенно и более других рассматриваемых переходных металлов интересным для изучения.

## 1.6 Динамика решётки исследуемых материалов

В разделе приведены данные о динамике решётки молибдена и рутения, в том числе под давлением, опубликованные в работах [2] и [4].

### 1.6.1 Динамика решётки рутения

Представленные фононные спектры и описание динамики решётки ГПУ фазы рутения представлены в [4]. Фононная дисперсия при нулевом давлении и при 600 ГПа приведены на графике 1.2. На графике соответствующем 0 ГПа также приведены экспериментальные данные из работы [24]. Видно, что расчётные данные хорошо согласуются с экспериментом, в том числе хорошо описаны уникальные для рутения особенности вблизи точки М. Этими особенностями является бездисперсионная поперечная ветвь при частотах больших  $1/3$  в направлении Г-М и практически вырожденные ветви вблизи точки М.

С давлением фононные ветви становятся жёстче, в то время как особенности, обсуждаемые выше, становятся всё менее выраженными, что в результате приводит спектр к виду, аналогичному спектру при 600 ГПа на графике 1.2.

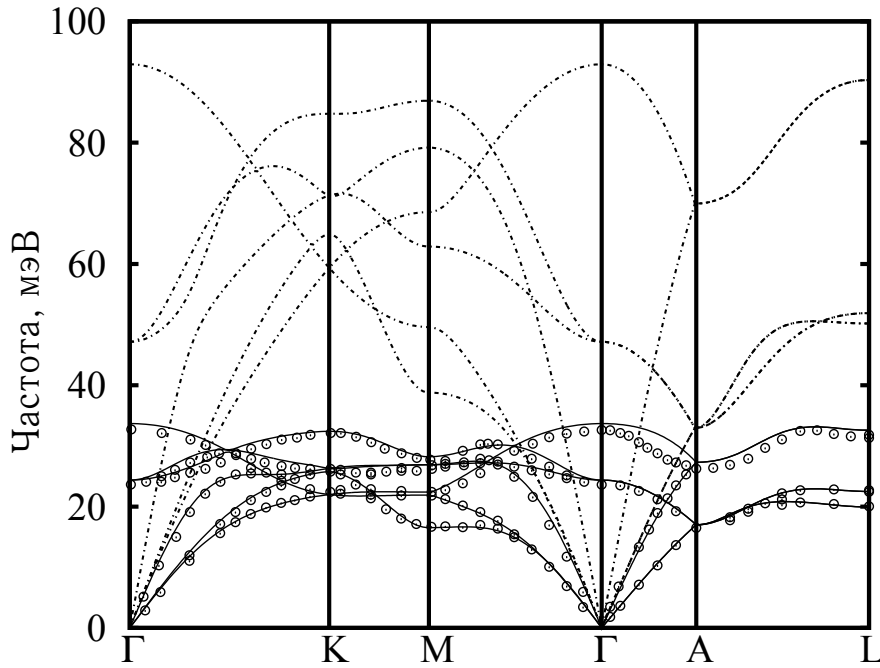


Рисунок 1.2: Фононная дисперсия ГПУ рутения в высокосимметричных направлениях. Сплошная линия – фононный спектр при 0 ГПа, прерывистая –  $P = 600$  ГПа, белые круги – экспериментальные данные [24].

### 1.6.2 Динамика решётки молибдена

Представленные фононные спектры и описание динамики решётки ОЦК фазы молибдена опубликованы в [2].

Результаты расчёта фононной дисперсии в направлениях  $\Gamma-H-P-\Gamma-N$  для ОЦК фазы молибдена при 0-200 ГПа и 900-1050 ГПа приведены на рисунках 1.3 и 1.4. Из графика 1.3 видно, что при нулевом давлении рассчитанные данные хорошо совпадают с экспериментальными частотами [46]. При 200 ГПа наблюдается сильное сближение фононных мод, связанных с упругими постоянными  $\tilde{C}_{44}$  и  $\tilde{C}'$ .

Из рисунка 1.4 видно, что при 900 ГПа поперечная мода, соответствующая упругой постоянной  $\tilde{C}'$  претерпевает смягчение в близи центра зоны Бриллюэна  $\Gamma$ . Также смягчается и продольная мода в направлении  $H-P$ . С увеличением давления до 1050 ГПа частоты моды, связанно с  $\tilde{C}'$  становятся мнимыми, что говорит о динамической неустойчивости исследуемой фазы молибдена при данных условиях.

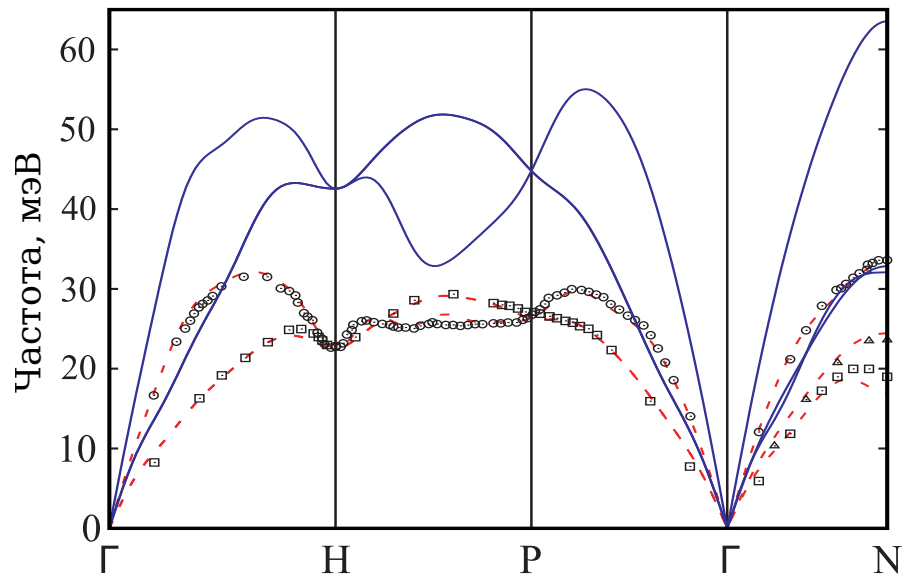


Рисунок 1.3: Экспериментальные данные  $P = 0$  [46]: круги - продольные ветви, квадраты - поперечные ветви (ветви соответствуют  $\tilde{C}_{44}$ ), треугольники - поперечные ветви в направлении  $\Gamma - N$  (ветви соответствуют  $\tilde{C}'$ ), пунктирная линия - результаты расчёта при нулевом давлении, сплошная линия - результаты расчётов при  $P = 200$  ГПа.

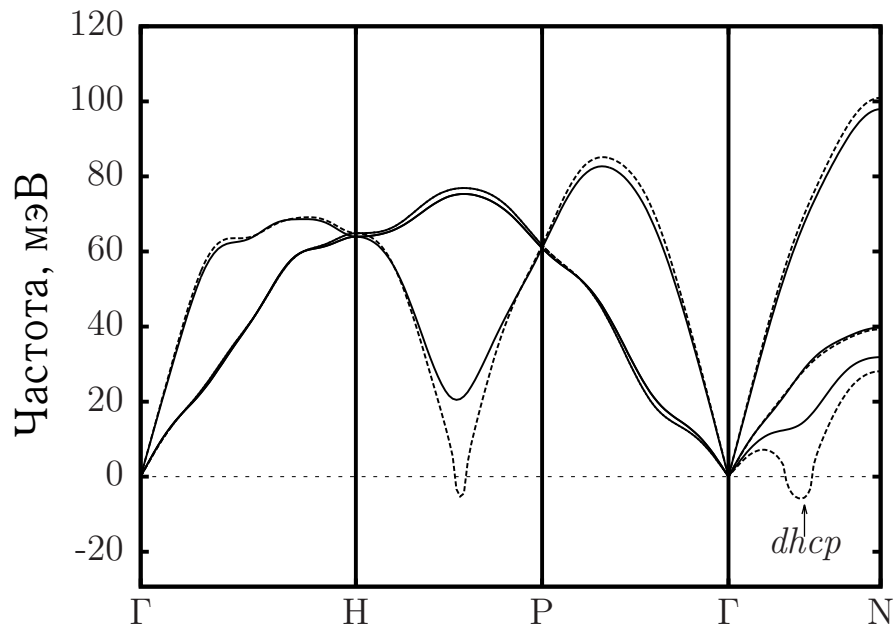


Рисунок 1.4: Результаты расчётов фононной дисперсии ОЦК молибдена при высоких давлениях: сплошная линия - 900 ГПа, пунктирная - 1050 ГПа. Отрицательные значения соответствуют мнимым частотам.

## Глава 2

# Методы исследования

### 2.1 Техника и детали расчёта

Для расчёта значений полной энергии и напряжений, соответствующих различным деформированным конфигурациям кристаллов, использовался метод теории функционала плотности, реализованный в пакете VASP (венский пакет первопринципных расчётов) [47]. Для описания обмена и корреляции использовался метод обобщённого градиента плотности с параметризацией PW91 [48] (вольфрам, рутений) и PBE [49] (молибден, ниобий). Для описания ион-электронного взаимодействия использовался метод проекционных плоских волн, реализованный в применяемом пакете [50]. Основные положения теории функционала плотности и применяемые приближения рассмотрены далее в соответствующих разделах главы.

Оптимальные параметры расчёта выбирались с использованием методов, описанных в [51]. При расчётах полной энергии ГПУ рутения для интегрирования зоны Бриллюэна использовался  $\Gamma$ -центрированный массив К-точек Монкхорста-Пака [52] размером  $28 \times 28 \times 18$ , число точек в направлении  $Z$  было уменьшено, чтобы учесть симметрию решётки. Энергия обрезания плоских волн составила 600 эВ. Параметры решётки всех нагруженных состояний кристалла в диапазоне сжатия  $V_0/V_0^{eq} = 1 \div 0.59$  были получены методом ионной релаксации, для этих целей использовался метод размытия Метфесселя-Пакстона [53], параметр уширения сигма составил 0.2 эВ. Для расчёта полной энергии кристаллов ОЦК вольфрама, а также напряжений, возникающих в этой системе под действием деформации, использовался массив К-точек размером  $30 \times 30 \times 30$ . Энергия обрезания плоских волн составила 650 эВ. Для расчёта полной энергии ОЦК молибдена и ниобия использовалась массив К-точек размером  $30 \times 30 \times 30$ . Энергия обрезания плоских волн составила 700 эВ.

Для описания частичного заполнения электронных состояний для всех исследованных металлов использовался алгоритм тетраэдров с поправками Блэхла [54].

## 2.2 Теория функционала плотности

### 2.2.1 Общие сведения о теории функционала плотности

Основная идея Теории функционала плотности, с учётом развития и достижений этого метода за пределами задачи о взаимодействии электронов, заключается в упрощение решения задачи о описании системы взаимодействующих частиц. Эта цель достигается установлением соответствия между задачами с взаимодействием (например электронов) и задачами, обычно более простой, без такового, при этом взаимодействие заменяется эффективным потенциалом. Если такое соответствие установлено, можно полностью перейти к решению простой задачи.

Теория функционала плотности создавалась для замены задачи о решении многоэлектронного уравнения Шрёдингера. Воспользовавшись только адиабатическим приближением Борна — Оппенгеймера т.е. разделив систему на медленно меняющие своё положение  $\mathbf{R}$  и сравнительно быстро меняющие своё состояния электроны, положение которых задаётся векторами  $\mathbf{r}$ , запишем уравнение в общем виде:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_i - r_j} + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \frac{Z_j Z_k}{R_j - R_k} - \sum_{i,j} \frac{Z_j}{R_j - r_i} \right\} \Psi(r_0, \dots, r_N, R_0, \dots, R_M) = E \Psi(r_0, \dots, r_N, R_0, \dots, R_M), \quad (2.1)$$

где  $i$  — пробегает по числу электронов в системе,  $r_i$  — по электронным позициям,  $R_j$  — по ионным позиция,

$$\hat{V}_{II} = \frac{1}{2} \sum_{j,k} \frac{Z_j Z_k}{R_j - R_k}, \quad (2.2)$$

$\hat{V}_{II}$  — потенциал ионного отталкивание,

$$\hat{V}_{ext} = \frac{Z_j}{R_j - r_k}, \quad (2.3)$$

$\hat{V}_{ext}$  — внешний потенциал, характеризующий ион-электронное взаимодействие,

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2, \quad (2.4)$$

$\hat{T}$  — кинетическая энергия электронов,

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_i - r_j} \quad (2.5)$$

Здесь и далее используется атомная система единиц ( $\hbar = m_e = e = 1$ ).

Плотность вероятности такой системы имеет следующий вид:

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3\mathbf{r}_1 \dots \int d^3\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.6)$$

Такая задача решается для простых случаев, таких как молекула водорода, в этом случае  $i$  принимает значение 1, 2,  $j = 1$ , а само уравнение с учётом электронного отталкивания  $\hat{V}_{ee}$  решается как дифференциальное уравнение шести переменных. Для более сложных систем число координат равно  $3N$ , где  $N$  – число электронов в системе. Изучение систем с несколькими атомами представляется численно не разрешимой задачей. Таким образом, формулируется известная проблема невозможности решения задачи многих тел численными методами.

Пусть существует соответствие между задачей решения 2.1 и некоторой простой задачей, в которой электроны не взаимодействуют, а значит возможно не учитывать  $V_{ee}$ , а их волновые функции – произведение одноэлектронных волновых функций (орбиталей). Пусть орбитали удовлетворяют соотношению, по форме соответствующему одноэлектронному уравнению Шредингера:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right\} \phi(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

где  $v_s$  - внешний потенциал. Задача решения уравнения для  $3N$ , сводится к решению уравнения для трёх переменных. Остаётся нерешенным вопрос точности такого подхода. Очевидно, что эта задача сводится к поиска хорошо описывающего реальную систему потенциала  $v_s$  и базиса функций  $\phi$ . Вместе с тем, задача может быть поставлена по-другому: единственное требование к модельной системе заключается в том, что она должна иметь такую же электронную плотность, как и реальная система. Электронная плотность

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.8)$$

становится основной переменной в описании системы. Описание основных положений теории функционала плотности далее следует [55].

## 2.2.2 Теоремы Хоэнберга и Кона

Первая теорема Хоэнберга и Кона устанавливает следующее:

*Электронная плотность может быть использована как базовая функция, однозначно характеризующая систему: электронная плотность основного состояния  $n(r)$  однозначно определяет внешний потенциал системы с точностью до произвольной константы.*

Из анализа первой теоремы Хоэнберга-Кона вытекает важное с практической точки зрения следствие: определение точной волновой функции основного состояния плотности  $n(r)$ . Это волновая функция позволяющая получить  $n(r)$  и минимизирующая  $\hat{T} + \hat{V}_{ee}$ .



Идея второй теоремы Хоэнберга и Кона заключается в универсальности функционала электронной плотности:

*Энергия основного состояния  $F[n]$  может быть получена вариационно исходя из того, что плотность минимизирующая полную энергию является плотностью основного состояния.*

Универсальность функционала  $F[n]$  становится очевидным из его определения:

$$F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (2.9)$$

$F[n]$  не содержит внешнего потенциала. Таким образом из второй теоремы Хоэнберга и Кона следует, что существует единственный и универсальный функционал  $F[n]$ , являющийся точным для любых электронных вычислений.

### 2.2.3 Уравнения Кона-Шэма

Практическую значимость теория функционала плотности приобретает с введением уравнений Кона-Шэма, позволяющих точно рассчитать практически все вклады в кинетическую энергию. Исходя из уже сформулированных выше утверждений, что дополнительная система невзаимодействующих электронов имеет ту же плотность, что и реальная физическая система и уравнений (2.7)

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(r) \right\} \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r).$$

Уравнение (2.7) даёт плотность:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2,$$

где индекс  $s$  соответствует различным одноэлектронным уравнениям. Потенциал  $v_s(r) = \hat{V}_{ext} + \int d^3\mathbf{r}' \frac{\mathbf{r}-\mathbf{r}'}{den}$

Минимизация энергии осуществляется с помощью уравнения Эйлера-Лагранжа соответствующей формы:

$$\frac{\delta T}{\delta n(\mathbf{r})} + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) = \mu, \quad (2.10)$$

где постоянна  $\mu$  может быть определена как химический потенциал системы,

$$T_s[n] = \min_{\Phi \rightarrow n} \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle \quad (2.11)$$

кинетическая энергия невзаимодействующих электронов,  $\Phi[n]$  – волновая функция Кона-Шэма.

Стоит отметить, что энергия  $T_s[n] \leq T[n]$ , т.е. меньше или равна энергии реальной системы. Запись функционала энергии взаимодействующей системы примет вид:

$$F[n] = T_s[n] + E_h[n] + E_{ex}[n]. \quad (2.12)$$

Видно, что в выражение явно включена слагаемое энергии Хартри  $E_h[n]$  описывающее кулоновское отталкивание.  $E_h[n]$  может быть вычислена точно. Оставшаяся часть выражения получила название обменно-корреляционной энергии. Подставляя  $F[n]$  2.12 в уравнение Эйлера-Лагранжа для энергии получим выражения:

$$v_s(\mathbf{r}) = \hat{V}_{ext}(r) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[n](r), \quad v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \quad (2.13)$$

Таким образом, из функциональной зависимости  $F[n]$  может быть извлечён потенциал, действие которого испытывают невзаимодействующие электроны той же плотности.

Из описанного видно, что практически все вклады в функционал энергии и внешний одноэлектронный потенциал известны и могут быть рассчитаны точно. Однако точный вид обменно-корреляционного функционала  $E_{xc}[n]$  неизвестен.

Для решения уравнения Кона-Шэма применяется вариационный принцип Хоэнберга-Кона, лежащий в основе реализации расчётов методом теории функционала плотности:

1. С помощью пробной плотности получают пробную волновую функцию, плотность фиксируется.
2. Вычисляется эффективный потенциал  $v_s$ .
3. Функционал  $F[n]$  варьируется относительно пробной волновой функции с помощью  $\delta$ .
4.  $F[n]$  варьируется относительно плотности.
5. Если достигнута необходимая точность вычисления энергии, расчёт прекращается, в противном случае полученные плотность и волновая функция используются для построения потенциала  $v_s$  и расчёт повторяется до достижения сходимости.

## 2.3 Обменно-корреляционный функционал

Так как общий вид обменно-корреляционного функционала неизвестен, применяются различные приближения. Основные используемые в современной литературе приближения – приближение локальной плотности (LDA) и обобщённое градиентное приближение (GGA).

### 2.3.1 Приближение локальной плотности и локальной спиновой плотности

Приближение локальной плотности (Local density approximation, LDA) было предложено Кононом и Шэмом [56] и является наиболее простым решением для определения обменно-корреляционного функционала. Основная идея LDA заключается в замене реальной электронной плотности в данной точке на плотность однородного электронного газа при описании обменно-корреляционного функционала.

Для приближения локальной плотности обменно-корреляционный функционал примет вид:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \varepsilon_x[n] n(\mathbf{r}) d^3r, \quad (2.14)$$

где  $\varepsilon_x$  – энергия обмена и корреляции на электрон однородного неполяризованного электронного газа плотности  $n(\mathbf{r})$ .

Добавление спиновой поляризации позволяет перейти к приближению локального спин-вой плотности (Local Spin Density approximation):

$$E_{xc}^{LSD}[n] = \int \varepsilon_x[n_\uparrow, n_\downarrow] n(\mathbf{r}) d^3r, \quad (2.15)$$

теперь обменно-корреляционный функционал явно учитывает спин, причём  $n = n_\uparrow + n_\downarrow$ .

Приближение LSD обладает несколькими преимуществами над более поздними приближениями (для справки см. [57]). Для обменно-корреляционной энергии как для электростатического взаимодействия на некотором удалении от данной точки  $\mathbf{r}$  равно  $\mathbf{r} + \mathbf{u}$  справедливо  $n_{xc}(\mathbf{r} + \mathbf{u}) = n_x + n_c$ :

$$E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \frac{1}{2} \int n(r) d^3r \int n_x[\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{u}] / u d^3u. \quad (2.16)$$

Область  $\mathbf{r} + \mathbf{u}$  называется объёмно-корреляционной дырой. Для метода LSD плотность в этой области описывается как:

$$n_{xc}^{LSD}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{u}) = n_{xc}^{unif}(n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r}); u), \quad (2.17)$$

где  $n_{xc}^{unif}(n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r}); u)$  – плотность электронного газа в форме, для которой существует точная аналитическая модель. Для приближения локальной спиновой плотности также справедливы следующие правила:

$$\begin{aligned} \int d^3u n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{u}) &= -1, \\ \int d^3u n_c(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{u}) &= 0, \end{aligned} \quad (2.18)$$

что налагает ограничения на интеграл энергии (2.17).

### 2.3.2 Приближение обобщённого градиента

Попытки добавить учёт градиента плотности к описанию обменно-корреляционного функционала предпринимались и до того как приближения обобщённого градиента (Generalized Gradient Approximation) было сформулировано, однако приближение GGA оказалось наиболее успешным и используется с различными параметризациями и в современ-

ных расчётах методом функционала плотности:

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int f[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}, \nabla n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d^3r. \quad (2.19)$$

Для метода GGA существует ряд удачных параметризаций, позволяющих увеличить точность приближения. Наиболее часто используемые в современной литературе параметризации PW91 [48] и PBE [49], применяемые в данной работе, вводят для функционала (2.19) ограничения, подобные (2.18).

## 2.4 Метод проектора присоединённых волн

В современных расчётах как правило используется метод проектора присоединённых плоских волн (PAW). Данный метод совмещает в себе простоту метода первопринципного псевдопотенциала (см. например [58]) и точность полнорассчётных методов.

Как и во многих других псевдопотенциальных методах, в PAW волновые функции атома в материале условно разделяются дополнительным построением - сферой, отделяющей валентные электроны от остовных. Волновые функции внутри сферы представляются как частичные функции, а волновые функции за пределами функции описываются плоскими волнами:

Основная идея метода проектора присоединённых плоских волн, следуя [59] заключается в ведение линейного преобразования псевдоволновых функций в точные, полные одноэлектронные функции Кона-Шэма:

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = \hat{\tau} \tilde{\Psi}_k(\mathbf{r}), \quad (2.20)$$

где  $\Psi_k$  - истинные волновые функции,  $\tilde{\Psi}_k$  - псевдоволновые функции выбираются удобными для последующих вычислений,  $\hat{\tau}$  - линейное преобразование. Если известно преобразование  $\hat{\tau}$ , полученные с помощью  $\tilde{\Psi}_k$  величины могут быть транслированы на точные волновые функции. Так при применении  $\hat{\tau}$  к функционалу Кона-Шэма (eq:ks) может быть получено точное значение энергии системы. Выбор  $\hat{\tau}$  осуществляется исходя из принципа, что преобразование отлично от тождественного на сумму атомо-центрированных вкладов ( $\hat{\tau}_a$ )

$$\hat{\tau} = 1 + \sum_a \hat{\tau}_a. \quad (2.21)$$

Далее описание и интерпретация метода следует [50] и соответствует реализации в вычислительном пакете VASP [47]. Оригинальное описание метода представлено в работе [59].

Подробная запись 2.20 имеет вид:

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}_n \rangle, \quad (2.22)$$

здесь  $\phi_i$  и  $\tilde{\phi}_i$  - точные- и псевдоволновые частичные функции, псевдоволновая функция  $\tilde{\Psi}_n$  является вариационной величиной. Суммирование по  $i$  производится по узлам решётки  $\mathbf{R}$ , числам углового момента  $L = l, m$  и индексу  $n$  энергии  $\epsilon_{nl}$ . Функции  $\phi_i$  и  $\tilde{\phi}_i$  эквивалентны за пределами и непрерывны и дефинируемы на поверхности сферы радиуса  $r_c^l$ , который часто выбирают равным половине расстояния между ближайшими атомами. Функции-проекторы  $\tilde{p}_i$  обладают свойством  $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$ . Функции-проекторы и частичные функции могут быть заданы несколькими способами, в зависимости от специфики задачи.

Используя уравнение (2.22) можно показать, что точная электронная плотность  $n(\mathbf{r})$  может быть записана как

$$n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) + n^1(\mathbf{r}) - \tilde{n}^{-1}(\mathbf{r}), \quad (2.23)$$

здесь  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  - псевдозарядовая плотность, рассчитанная из псевдоволновых функций на сетке плоских волн,

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_n f_n \langle \Psi_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \Psi_n \rangle. \quad (2.24)$$

Плотности на данном узле  $n^1(\mathbf{r})$  и  $\tilde{n}^1(\mathbf{r})$  рассчитываются на дополнительной радиальной шкале, которая конструируется вокруг каждого атома и простирается до радиуса  $r_{rad}$ . Эти плотности определяются как:

$$n^1(\mathbf{r}) = \sum_n \rho_{ij} \langle \psi_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi_n \rangle, \quad (2.25)$$

$$\tilde{n}^1(\mathbf{r}) = \sum_n \rho_{ij} \langle \tilde{\psi}_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (2.26)$$

где  $\rho_{ij}$  – занятость каждого канала присоединения:

$$\rho_{ij} = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle, \quad (2.27)$$

где  $f_n$  – орбитальное число занятости. Для полного набора функций-проекторов плотности  $n^1$  и  $\tilde{n}^1$  внутри сфер полностью совпадают.

В случае приближения "замороженного" ядра в уравнениях (2.25) и (2.27) идёт суммирование только по валентным зонам, а описание сводится только к описанию валентных величин. Следует ввести величины, описывающие зарядовые плотности атомного остова:  $n_c$  – полноразмерная зарядовая плотность данного атома. Парциальная электронная плотность  $\tilde{n}_c$  эквивалента  $n_c$  за пределами некоторого атомного радиуса  $r_{pc}$ , находящегося в пределах области присоединения волн. Величина

$$n_{Zc} = n_Z + n_c \quad (2.28)$$

определяется как сумма точечного заряда плотности ядра  $n_Z$  и полноразмерного заряда  $n_c$ . Псевдоостовная зарядовая плотность имеет тоже распределение заряда, что и  $n_{Zc}$  за

пределами остовного радиуса и имеет тот же момент, что и  $n_{Zc}$  в пределах остова:

$$\int_{\Omega_r} n_{Zc}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int_{\Omega_r} \tilde{n}_{Zc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.29)$$

Остовные и валентные электронные плотности используются следующим образом: на сетке плоских волн проводится суммирование по всем ионам, на радиальной сетке учитываются только величины, относящиеся к текущему иону.

В методе PAW для воспроизведения точной зарядовой плотности  $n^1 + n_{Zc}$  вводится компенсационный заряд  $\hat{n}$ , который добавляется к зарядовой плотности  $\tilde{n} + \tilde{n}_{Zc}$  и  $\tilde{n}^1 + \tilde{n}_{Zc}$ . Заряд  $\hat{n}$  выбирается так, чтобы электронная плотность  $\tilde{n}^1 + \hat{n}$  обладала теми же моментами, что и полнопотенциальная  $n^1$  в каждой из сфер.

Полная энергия в итоге записывается как (функционал здесь обозначается  $E$  вместо  $F$  в (2.12)):

$$E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1, \quad (2.30)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{E} = & \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | -\frac{1}{2} \Delta | \tilde{\Psi}_n \rangle + E_{xc} [\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c] \\ & + E_H [\tilde{n} + \hat{n}] + \int v_H [\tilde{n}_{Zc}] [\tilde{n}(\mathbf{r}) + \hat{n}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + U(\mathbf{R}, Z_{ion}), \end{aligned} \quad (2.31)$$

$$\begin{aligned} \tilde{E}^1 = & \sum_{(i,j)} \rho_{ij} \langle \tilde{\phi}_i | -\frac{1}{2} \Delta | \tilde{\phi}_j \rangle + \overline{E_{xc} [\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_c]} \\ & + \overline{E_H [\tilde{n}^1 + \hat{n}]} + \int_{\Omega_r} v_H [\tilde{n}_{Zc}] [\tilde{n}^1(\mathbf{r}) + \hat{n}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} E^1 = & \sum_{(i,j)} \rho_{ij} \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \Delta | \phi_j \rangle + \overline{E_{xc} [n^1 + n_c]} \\ & + \overline{E_H [n^1]} + \int_{\Omega_r} v_H [n_{Zc}] n^1(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Энергия Хартри выражается как:

$$E_H[n] = \frac{1}{2} (n)(n) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.34)$$

электростатический потенциал  $v_H$  зарядовой плотности  $n$ :

$$v_H[n](\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (2.35)$$

Вклад  $\tilde{E}$  считается на регулярной сетке, в то время как  $E^1$  и  $\tilde{E}^1$  считаются для каждой сферы на радиальной дополнительной сетке.

Таким образом при расчётом методом проектора присоединённых волн, в том числе в данной работе, задача расчёта функционала Кона-Шэма (2.12) заменяется на задачу расчёта функционала 2.30.

## 2.5 Уравнения состояния твёрдых тел при нулевой температуре

В работе используются два изотермических уравнения состояния: уравнение состояния Мурнагама-Бирча и уравнение состояния Роса-Винета (Винета).

Уравнение Мурнагана-Бирча выводится из соображений, что энергия напряжения может быть описана разложением в ряд Тэйлора по компонентам тензора конечных деформаций [60]. Конечное напряжение Давление  $P$ , модуль всестороннего сжатия  $B$  и его первая производная  $B'$  тогда определяются как:

$$P = - \left( - \frac{dE}{dV} \right)_S, \quad (2.36)$$

$$B = - \left( - \frac{dP}{dV} \right)_T, \quad (2.37)$$

$$B' = - \left( - \frac{dB}{dP} \right)_T, \quad (2.38)$$

где  $E$  – внутренняя энергия системы. Наиболее часто используется уравнение Мурнагама-Бирча третьей степени, так как оно включает в себя (2.38) и достаточно точно описывает сжимаемость твёрдых тел:

$$P(V) = \frac{3B}{2} [(\nu)^7 - (\nu)^5] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B' - 4) [\nu^2 - 1] \right\} \quad (2.39)$$

где  $\nu = \frac{V}{V_0}^{\frac{1}{3}}$ ,  $V_0$  – равновесный объём. Интегрирование выражения 2.39 позволяет получить уравнение Мурнагама-Бирча для энергии ( $E(V)$ ):

$$E(V) = E_0 + 9 \frac{V_0 B_0}{16} \left\{ [\nu^2 - 1]^3 B' + [\nu^2 - 1]^2 \right\} \frac{3B}{2} [(\nu)^7 - (\nu)^5] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B' - 4) \right\} \quad (2.40)$$

Уравнение Роса-Винета [61] (также в литературе упоминается как "универсальное уравнение состояния") является модификацией уравнения Мурнагама-Бирча, его изотермическая форма имеет вид:

$$P(V) = 3B \left( \frac{1 - \eta}{\eta^2} \right) e^{\frac{3}{2}(B'-1)(1-\eta)} \quad (2.41)$$

В работе приведённые уравнения состояния использовались на начальном этапе расчёта для регрессии данных о зависимости энергии кристалла от сжатия. Полученные коэффициенты уравнения состояния затем использовались для построения начальной “сетки” давлений  $P_0(V)$ . Регрессия обоими уравнениями состояния также проводилась для рассчитанной методом конечных малых деформаций зависимости  $P(V/V_0)$  (см. 2.6), результаты расчётов и комментарии приводятся в соответствующих разделах Главы 2.

## 2.6 Методы вычисления упругих постоянных и давления в рамках теории конечных деформаций

В рамках данной работы метод вычисления упругих постоянных из соотношения  $E(\eta)$  был обобщён на случай гексагональной симметрии кристалла. Описание этого метода дано ниже. Результаты применения этого метода доступны в разделе 3.1 и статье [4]. Также в работе был реализован метод вычисления упругих постоянных из соотношения напряжение - бесконечно малая деформация. Метод был применён к ОЦК фазе вольфрама 3.2.1.

Деформация в обеих реализациях задаётся действием на базисные вектора решётки изучаемого кристалла тензором коэффициентов трансформации  $\alpha_{ij}$ . Тензор  $\alpha_{ij}$  может быть разложен через  $\eta$  до необходимой степени, так разложение до четвёртой степени имеет вид (для упрощения материала запись Фойгта в данном выражении):

$$\alpha_{ij} = \delta_{ij} + \eta_{ij} - \frac{1}{2}\eta_{ki}\eta_{kl} + \frac{1}{2}\eta_{rk}\eta_{ri}\eta_{kj} - \frac{5}{8}\eta_{kj}\eta_{mk}\eta_{mn}\eta_{ni}. \quad (2.42)$$

Таким образом происходит учёт вклада нелинейных компонентов деформации. В выражение (2.42) подставляются значения тензора  $\eta$ . Деформации выбираются таким образом, чтобы полный набор упругих постоянных мог быть получен наименьшим количеством арифметических операций для уменьшения вычислительных ошибок.

Рассчитанные зависимость энергии деформированных кристаллов от величины деформации  $E(\eta)$  аппроксимируются полиномом четвёртой степени, по сути являющимся разложением энергии в ряд по компонентам тензора деформаций (см. 1.30):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta E}{V_0} = & -P\eta_{ii} + \frac{1}{2}C_{ijkl}\eta_{ij}\eta_{kl} + \frac{1}{6}C_{ijklmn}\eta_{ij}\eta_{kl}\eta_{mn} \\ & + \frac{1}{24}C_{ijklmnpq}\eta_{ij}\eta_{kl}\eta_{mn}\eta_{pq} + \dots, \end{aligned} \quad (2.43)$$



### 2.6.1 Вычисление упругих постоянных из соотношения энергия – конечная малая деформация для гексагональных кристаллов

Метод расчёта упругих постоянных из соотношения энергия – конечная малая деформация в данной работе обобщён на кристаллы с гексагональной решёткой.

Упрощённая запись разложения энергии кристалла (2.43) имеет вид:

$$\frac{\Delta E_1}{V_0} = \frac{\Delta E_1}{V_0} + \frac{\Delta E_2}{V_0} + \frac{\Delta E_3}{V_0}, \quad (2.44)$$

здесь коэффициент при  $\frac{\Delta E_1}{V_0}$  является давлением:

$$\frac{\Delta E_1}{V_0} = -P(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3), \quad (2.45)$$

в то время как коэффициенты при  $\frac{\Delta E_2}{V_0}$  и  $\frac{\Delta E_3}{V_0}$  содержат упругие постоянные. Упругое поведение гексагональных кристаллов определяется пятью независимыми упругими постоянными второго порядка:

$$\begin{aligned} \Delta E_2/V_0 = & \frac{1}{2}C_{11}(\eta_1^2 + \eta_2^2) + C_{12}\eta_1\eta_2 + \frac{1}{4}(C_{11} - C_{12})\eta_6^2 + \\ & + C_{13}(\eta_1\eta_3 + \eta_2\eta_3) + \frac{1}{2}C_{44}(\eta_4^2 + \eta_5^2) + \frac{1}{2}C_{33}\eta_3^2, \end{aligned} \quad (2.46)$$

и десятью упругими постоянными третьего порядка:

$$\begin{aligned} \Delta E_3/V_0 = & C_{111}(\frac{1}{6}\eta_1^3 + \frac{1}{2}\eta_2^2\eta_1 - \frac{1}{4}\eta_1\eta_6^2 + \frac{1}{4}\eta_2\eta_6^2) + C_{112}(\frac{1}{2}\eta_1^2\eta_2 + \frac{1}{2}\eta_2^2\eta_1 - \frac{1}{8}\eta_1\eta_6^2 - \frac{1}{8}\eta_2\eta_6^2) + \\ & + C_{113}(\frac{1}{2}\eta_1^2\eta_3 + \frac{1}{2}\eta_2^2\eta_3 + \frac{1}{4}\eta_3\eta_6^2) + C_{123}(\eta_1\eta_2\eta_3 - \frac{1}{4}\eta_3\eta_6^2) + \frac{1}{2}C_{133}\eta_3^2(\eta_1 + \eta_2) + \\ & \frac{1}{2}C_{144}(\eta_1\eta_4^2 + \eta_2\eta_5^2 - \eta_4\eta_5\eta_6) + \frac{1}{2}C_{155}(\eta_2\eta_4^2 + \eta_1\eta_5^2 + \eta_4\eta_5\eta_6) + \\ & C_{222}(\frac{3}{8}\eta_1\eta_6^2 + \frac{1}{6}\eta_2^3 - \frac{1}{2}\eta_2^2\eta_1 - \frac{1}{8}\eta_2\eta_6^2) + \frac{1}{6}C_{333}\eta_3^3 + \frac{1}{2}C_{344}(\eta_3\eta_4^2 + \eta_3\eta_5^2). \end{aligned} \quad (2.47)$$

С учётом  $H = E + PV$ , упругие постоянные  $\tilde{C}_{\alpha\beta..}$  и  $C_{\alpha\beta}$  связаны соотношениями, приведёнными в таблице 2.1.

Чтобы вычислить весь набор упругих постоянных необходимо задать по крайней мере десять различных типов деформации гексагонального кристалла. Различные конфигурации тензора напряжений и соответствующие комбинации упругих постоянных представлены в Таблице 2.2.

Объёмный модуль материала рассчитывался из значения упругих постоянных по формуле: Модуль всестороннего сжатия определялся из значений упругих постоянных  $B$  по

Таблица 2.1: Взаимосвязь между  $\tilde{C}_{\alpha\beta..}$  и  $C_{\alpha\beta..}$ .

$\tilde{C}_{\alpha\beta}$	$\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma}$	
$\tilde{C}_{11} = C_{11} - P$	$\tilde{C}_{111} = C_{111} + 3P$	$\tilde{C}_{144} = C_{144} - P$
$\tilde{C}_{12} = C_{12} + P$	$\tilde{C}_{112} = C_{112} - P$	$\tilde{C}_{155} = C_{155} + P$
$\tilde{C}_{13} = C_{13} + P$	$\tilde{C}_{113} = C_{113} - P$	$\tilde{C}_{222} = C_{222} + 3P$
$\tilde{C}_{33} = C_{33} - P$	$\tilde{C}_{123} = C_{123} + P$	$\tilde{C}_{333} = C_{333} + 3P$
$\tilde{C}_{44} = C_{44} - P$	$\tilde{C}_{133} = C_{133} - P$	$\tilde{C}_{344} = C_{344} + P$

формуле:

$$B = \frac{1}{9}(2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}) \quad (2.48)$$

Для построения зависимости давления от объёма элементарной ячейки предлагается следующая техника:

1. С целью вычисления равновесных параметров решётки ( $a$ ,  $c$ ) проводится ионная релаксация кристалла с варьированием объёма и формы элементарной ячейки. В качестве начальных значений используются экспериментальные данные.
2. С использованием уравнения состояния (см. раздел 2.5) и экспериментальных значений модуля всестороннего сжатия и его первой производной в качестве коэффициентов, строится начальная сетка  $E(V)$ .
3. Для каждой точки начальной сетки проводится уточнение параметров решётки, для этих целей ионы ячейки релаксируются. Используется алгоритм релаксации сохраняющий объём, но варьирующий форму ячейки.
4. Сетка  $E(V)$  уточняется данными о параметрах решётки релаксированных ячеек.

На всех этапах расчёта проводится контроль за сохранением гексагональной симметрии решётки.

Базисные вектора полученных ячеек искажаются с помощью тензора коэффициентов трансформации  $\alpha$ . Полученные зависимости энергии от деформации  $E(\eta)$ , а также объём и энергия кристалла  $E_0$  под давлением используются для вычисления  $C_{\alpha\beta..}$  как коэффициентов выражений 2.2 метод наименьших квадратов. Упругие постоянные  $C_{\alpha\beta..}$  используются для оценки выполнения соотношений Коши и сравниваются с экспериментальными значениями. Затем с помощью соотношений 2.1 вычисляются  $\tilde{C}_{\alpha\beta...}$ . Дальнейший анализ упругого поведения проводится с использованием  $\tilde{C}_{\alpha\beta...}$ .

Таблица 2.2: Различные схемы деформации гексагонального кристалла. Не приведённые в таблице компоненты тензора  $\eta$  равны нулю. Все не приведённые компоненты тензора  $\eta$  равны нулю.  $\Delta E_1/V_0 + \Delta E_2/V_0 = \frac{1}{2}A\eta^2$  и  $\Delta E_3/V_0 = \frac{1}{6}B\eta^3$ .

No	Схема деформации	A	B
1	$\eta_1 = \eta$	$-P + C_{11}$	$C_{111}$
2	$\eta_3 = \eta$	$-P + C_{33}$	$C_{333}$
3	$\eta_1 = -\eta_2 = \eta$	$2(C_{11} - C_{12})$	$4(C_{111} - C_{222})$
4	$\eta_1 = \eta_3 = \eta$	$-2P + C_{11} + 2C_{13} + C_{33}$	$C_{111} + 3C_{133} + C_{333} + 3C_{113}$
5	$\eta_6 = 2\eta$	$2(C_{11} - C_{12})$	-
6	$\eta_4 = 2\eta$	$4C_{44}$	-
7	$\eta_1 = -\eta_3 = \eta$	$C_{11} - 2C_{13} + C_{33}$	$C_{111} - 3C_{113} + 3C_{133} - C_{333}$
8	$\eta_1 = \eta_2 = \eta$	$-2P + 2(C_{11} + C_{12})$	$4C_{111} + 6C_{112} - 2C_{222}$
9	$\eta_3 = \eta, \eta_6 = 2\eta$	$-P + 2(C_{11} - C_{12}) + C_{33}$	$C_{333} + 6C_{113} - 6C_{123}$
10	$\eta_1 = \eta, \eta_4 = 2\eta$	$-P + C_{11} + 4C_{44}$	$C_{111} + 12C_{144}$
11	$\eta_2 = \eta, \eta_4 = 2\eta$	$-P + C_{22} + 4C_{44}$	$C_{222} + 12C_{155}$
12	$\eta_3 = \eta, \eta_4 = 2\eta$	$-P + C_{33} + 4C_{44}$	$C_{333} + 12C_{344}$

### 2.6.2 Вычисление упругих постоянных их соотношения энергия - конечная малая деформация для случая кубических кристаллов

Методика вычисления упругих постоянных для ОЦК металлов из соотношения энергия – конечная малая деформация подробно описана в статьях [2,3,20], а также диссертации [51]. Схемы нагрузки, и соответствующие им разложения энергии деформированного кристалла под нагрузкой приведены в приложении А.

Модуль всестороннего сжатия определялся из значений упругих постоянных  $B$  по формуле:

$$B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3}, \quad (2.49)$$

### 2.6.3 Вычисление упругих постоянных их соотношения напряжение - конечная малая деформация

Как было показано в главе 1, упругие постоянные  $C_{\alpha\beta\dots}$  и линейное напряжение  $\sigma$  связаны через соотношения (1.37) и (1.36):

$$\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial F}{\partial \eta_{ij}} \right) = J \sigma_{kl} \gamma_{ik} \gamma_{jl}.$$

Таблица 2.3: Взаимосвязь между  $\tilde{C}_{\alpha\beta..}$  и  $C_{\alpha\beta..}$ 

$\tilde{C}_{\alpha\beta}$	$\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma}$	$\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma\delta}$	
$\tilde{C}_{11} = C_{11} - P$	$\tilde{C}_{111} = C_{111} + 3P$	$\tilde{C}_{1111} = C_{1111} - 15P$	$\tilde{C}_{1255} = C_{1255} + P$
	$\tilde{C}_{112} = C_{112} - P$	$\tilde{C}_{1112} = C_{1112} + 3P$	$\tilde{C}_{1266} = C_{1266} - P$
$\tilde{C}_{12} = C_{12} + P$	$\tilde{C}_{123} = C_{123} + P$	$\tilde{C}_{1122} = C_{1122} + P$	$\tilde{C}_{1456} = C_{1456} - P$
	$\tilde{C}_{144} = C_{144} - P$	$\tilde{C}_{1123} = C_{1123} - P$	$\tilde{C}_{4444} = C_{4444} - 3P$
$\tilde{C}_{44} = C_{44} - P$	$\tilde{C}_{155} = C_{155} + P$	$\tilde{C}_{1144} = C_{1144} + P$	$\tilde{C}_{4455} = C_{4455} - P$
	$\tilde{C}_{456} = C_{456} + P$	$\tilde{C}_{1155} = C_{1155} - 3P$	

Таким образом упругие постоянные могут быть найдены из зависимости напряжения  $\sigma$  с поправкой, вычисляемой из данных о тензоре смещений от деформации. Метод позволяет вычислить упругие постоянные высшего порядка используя разложение до третьего порядка по  $\eta$ , в отличие от метода вычисления упругих постоянных из соотношения энергия – деформация. Это позволяет рассчитывать на увеличение точности вычисления упругих постоянных за счёт уменьшения числа ошибок и погрешностей расчёта исходных данных.

### Реализация метода для кубических кристаллов

Для реализации методики были выведены схемы деформации, позволяющих получить полный набор упругих постоянных второго, третьего и четвёртого порядка. Деформации и соответствующие им разложения  $t(\eta)$  представлены в таблице 2.4. Общая схема расчёта, описанная в предыдущем разделе не изменяется. Полученные непосредственно из расчёта упругие постоянные являются упругими постоянными Браггера 1.32, поэтому для анализа механической стабильности исследуемого материала под давлением и сравнения полученных данных с результатами расчёта другими методами требуется пересчёт полученных значений в эффективные упругие постоянные с учётом соотношений 2.3.

Таблица 2.4: Различные случаи деформации кубического кристалла и соответствующие им термодинамические напряжения.

N	Деформация	Термодинамические напряжения
1	$\eta_1 = \eta$	$t_1 = -P + C_{11}\eta + \frac{1}{2}C_{111}\eta^2 + \frac{1}{6}C_{1111}\eta^3,$ $t_2 = -P + C_{12}\eta + \frac{1}{2}C_{112}\eta^2 + \frac{1}{6}C_{1112}\eta^3$
2	$\eta_1 = \eta_2 = \eta$	$t_3 = -P + 2C_{12}\eta + (C_{123} + C_{112})\eta^2 + (\frac{1}{3}C_{1112} + C_{1123})\eta^3$
3	$\eta_1 = -\eta_2 = \eta$	$t_1 = -P + (C_{11} - C_{12})\eta + \frac{1}{2}(C_{111} + C_{112})\eta^2 + \frac{1}{6}(C_{1111} - 4C_{1112} + 3C_{1122})\eta^3$
4	$\eta_6 = 2\eta$	$t_1 = -P + 2C_{155}\eta^2; t_6 = 2C_{44}\eta + \frac{4}{3}C_{4444}\eta^3$
5	$\eta_1 = \eta, \eta_4 = 2\eta$	$t_4 = 2C_{44}\eta + 2C_{144}\eta^2 + (C_{1444} + \frac{4}{3}C_{4444})\eta^3$
6	$\eta_1 = \eta, \eta_5 = 2\eta$	$t_2 = -P + C_{12}\eta + (\frac{1}{2}C_{112} + 2C_{144})\eta^2 + (\frac{1}{6}C_{1112} + 2C_{1255})\eta^3$ $t_3 = -P + C_{12}\eta + (\frac{1}{2}C_{112} + 2C_{155})\eta^2 + (\frac{1}{6}C_{1112} + 2C_{1266})\eta^3$ $t_5 = 2C_{44}\eta + 2C_{155}\eta^2 + (C_{115} + \frac{4}{3}C_{4444})\eta^3$
7	$\eta_4 = \eta_5 = \eta_6 = 2\eta$	$t_1 = -P + 2(C_{144} + C_{155})\eta^2 + 8C_{1456}\eta^3$ $t_6 = 2C_{44}\eta + 2C_{456}\eta^2 + \frac{4}{3}(C_{4444} + 6C_{4455})\eta^3$

## 2.7 Методы вычисления упругих постоянных в рамках теории бесконечно малых деформаций

В случае отсутствия в тензоре деформаций нелинейных членов задача расчёт упругих постоянных значительно упрощается. Разложение энергии в ряд Тейлора по компонентам тензора бесконечно малых деформаций имеет в качестве коэффициентов только упругие постоянные второго порядка. Вычисление упругих постоянных из соотношения бесконечно малая деформация – напряжение не требует дополнительных поправок к данным. В обоих случаях зависимость квадрата деформации от разницы энергии (напряжения) является линейной с коэффициентом, зависящим от типа деформации.

В этом разделе для обозначения тензора конечных деформаций используется “инженерная” запись:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_1 & \frac{e_6}{2} & \frac{e_5}{2} \\ \frac{e_6}{2} & e_2 & \frac{e_4}{2} \\ \frac{e_5}{2} & \frac{e_4}{2} & e_3 \end{pmatrix}, \quad (2.50)$$

где,  $e_{ij} = e_{ji} = \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j}$ . Деформация при этом задаётся матрицей  $e + I$ , где  $I$  – единичная матрица.

### 2.7.1 Вычисление упругих постоянных их соотношения энергия - бесконечно малая деформация

Разложение энергии в степенной ряд по компонента тензора деформаций для кубического кристалла имеет вид:

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} \tilde{C}_{11} (e_1^2 + e_2^2 + e_3^2) + \tilde{C}_{12} (e_1 e_2 + e_2 e_3 + e_1 e_3) + \frac{1}{2} \tilde{C}_{44} (e_4^2 + e_5^2 + e_6^2) \quad (2.51)$$

Для вычисления упругих постоянных  $\tilde{C}_{44}$  и  $\tilde{C}' = \frac{\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12}}{2}$  в данной работе используется тензор моноклинной:

$$D_m + I = \begin{pmatrix} 1 & \frac{\delta_m}{2} & 0 \\ \frac{\delta_m}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta_m^2} \end{pmatrix} \quad (2.52)$$

и орторомбической деформации:

$$D_o + I = \begin{pmatrix} 1 + \delta_o & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \delta_o & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta_o^2} \end{pmatrix}. \quad (2.53)$$

В (2.53) и (2.52)  $\delta$  - величина деформации. Компонент тензора  $e_3$  в обоих случаях равен объёмосохраняющему выражению, которое позволяет зафиксировать детерминант матрицы деформации, а значит и объём ячейки.

Значение упругих постоянных находятся как коэффициенты при линейной зависимости разницы энергии и квадрата деформации при подстановке (2.53) и (2.52) в (2.51):

$$\Delta E(\delta_o) = 2Vc'\delta_o^2 \quad (2.54)$$

$$\Delta E(\delta_o) = 2Vc'\delta_m^2 \quad (2.55)$$

Упругие постоянные могут быть извлечены и с помощью тензоров деформации вида, отличного от (2.53) и (2.52). Формально полученные из разных тензоров значения упругих постоянных эквивалентны. Однако важно учитывать, что в 2.51 неявно присутствуют вклады более высоких порядков. При выборе тензора деформации обычно стремятся к увеличению порядка малости этих вкладов. Однако полностью устранить влияние  $O(\delta^3)$  и  $O(\delta^4)$  представляется возможным только при явном исключении упругих постоянных третьего и четвёртого порядка из расчётов упругих постоянных второго порядка.

## 2.7.2 Вычисление упругих постоянных их соотношения напряжение - бесконечно малая деформация

Упругие постоянные из соотношения напряжение - бесконечно малая деформация находятся по аналогичным принципам: как коэффициенты при линейной зависимости в соответствии с 1.35

$$\sigma_i = \sum_j \tilde{C}_{ij} e_j. \quad (2.56)$$

Для удобства описания метода уравнение (2.56) для кубического кристалла может быть представлено в виде (см. например [62]):

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{C}_{11} & \tilde{C}_{12} & \tilde{C}_{12} & & & \\ \tilde{C}_{12} & \tilde{C}_{11} & \tilde{C}_{12} & & & \\ \tilde{C}_{12} & \tilde{C}_{12} & \tilde{C}_{11} & & & \\ & & & \tilde{C}_{44} & & \\ & & & & \tilde{C}_{44} & \\ & & & & & \tilde{C}_{44} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4/2 \\ e_5/2 \\ e_6/2 \end{pmatrix} \quad (2.57)$$

Упругие постоянные  $\tilde{C}'$  и  $\tilde{C}_{44}$  могут быть найдены также как и в предыдущем случае с помощью тензоров: орторомбической и моноклинной соответственно, перепишем их также в виде, аналогичном (2.57):

$$D_m + I = \begin{pmatrix} 1 + \delta \\ 1 - \delta \\ \frac{\delta_2}{1-\delta} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.58)$$

$$D_o + I = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \frac{\delta_m}{1-\delta^2} \\ 0 \\ 0 \\ \delta/2 \end{pmatrix} \quad (2.59)$$

Для случая орторомбической деформации  $\tilde{C}' = \frac{(\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})}{2}$  вычисляется как коэффициент в выражении (оба способа получения эквивалентны):

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= -\frac{1}{2}(\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})\delta_o \\ \sigma_2 &= \frac{1}{2}(\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})\delta_o, \end{aligned} \quad (2.60)$$

$\tilde{C}_{44}$  может быть вычислена из:

$$\sigma_6 = -\frac{1}{2}\tilde{C}_{44}\delta_m \quad (2.61)$$

## 2.8 Диапазон деформации как параметр расчёта упругих постоянных, эквивалентность определений упругих постоянных

Диапазон деформации, в котором проводится расчёт упругих постоянных часто выбирается равным  $\delta = \pm 0,04$ , с шагом 0,02 или 0,01. В [63] предлагается использовать использовать диапазон деформации  $\delta = 0,00 - -0,05$  с шагом 0,01. Такие диапазоны деформации позволяет получать линейные зависимости  $\Delta E(e^2)$  и  $\sigma_i(e)$  для многих материалов. Тем не менее в следующей главе будет показано, что выполнение линейной зависимости энергии (напряжения) от бесконечно малой деформации требует обязательной проверки. Это очевидное ограничение судя по анализу приводимых данных часто игнорируется в литературе, что приводит к получению противоречивых данных.

Ограничение диапазона деформации может потребоваться и для методов, описанных в разделе 2.6. При этом диапазон максимальная по модуля деформация может стать настолько мала, что станет не возможен точный расчёт упругих постоянных высшего порядка. Тем не менее, возможность получать упругие постоянные второго порядка без нелинейных вкладов сохранится.

Диапазон деформации в данной работе обсуждается в следующей главе для каждого случая. Если ограничения на диапазон деформации не вводились, применяется диапазон



деформации  $\eta = \pm 0.045$  с шагом  $s = 0.03$ . Диапазон деформации  $\delta$  оговаривается в каждом конкретном случае.

В отсутствии особенностей механических, электронных или динамических особенностей, упругие постоянные, полученные различными методами, очевидно, должны быть эквивалентны. Расхождение упругих постоянных с ростом давления может быть использовано как индикатор подобных особенностей, при условии, что исключена возможность ошибки расчёта. Вопрос эквивалентности методов расчёта упругих постоянных из зависимости от деформации энергии и напряжения сильно зависит от конкретной реализации расчёта напряжений в применяемых программных пакетах.

## **2.9 Общая схема анализа фазовой стабильности и упругих свойств переходных металлов под давлением**

Полученные в ходе данного исследования результаты в следующей главе излагаются по схеме, соответствующей последовательности проделанных расчётов и анализа полученных данных. На подготовительном этапе подбирались параметры расчёта, и параметризация метода градиентного приближения для описания обменно-корреляционного функционала. Качество выбранных параметров определялось по результатам сравнения параметров уравнения состояния с экспериментальными значениями и по разнице давлений для максимальной величины сжатия, доступной в эксперименте. Полученные параметры расчётов и выбранные приближения приведены в 2.1. На первом этапе исследовалась сжимаемость изучаемого материала и вычислялась начальная сетка давлений – набор точек, описывающих нагруженное состояния исследуемого кристалла. Для этой цели применялись методы, описанные в разделе 2.5. Затем для кубических кристаллов проводился расчёт упругих постоянных второго порядка методами 2.7. На следующем этапе проводился расчёт упругих постоянных методами 2.6. Для ОЦК фазы вольфрама проводилось тестирование метода 2.6.3. Результаты расчётов различными методами сравнивались, различия анализировались. В случае проявления особенностей зависимости  $\tilde{C}_{\alpha\beta..}(P)$  тенденции упругого поведения сравнивались с изменением динамики решётки под давлением (данные со ссылками на источники приведены в 1.6). Для выяснения фундаментальных причин особенностей упругого поведения проводился анализ электронной структуры материала: плотности электронных состояний в случае ГПУ фазы рутения, зонной структуры в случае ОЦК фазы ниобия.

## Глава 3

# Результаты исследования фазовой стабильности и упругих свойств переходных металлов под давлением

### 3.1 Фазовая стабильность, механические и электронные свойства ГПУ металлов на примере рутения

#### Анализ механической стабильности и упругих свойств рутения под давлением

Сравнение рассчитанных объёма и параметров решётки при 0 К и 0 ГПа с экспериментальными и теоретическими результатами других авторов приведено в Таблице 3.1.

Таблица 3.1: Сравнение значений равновесных параметров решётки при нулевых давлении и температуре полученных теоретически и экспериментально.

а, Å	с/а	Источник
2,72	1,578	Эта работа
2,70	1,585	Эксп. [22]
2,71	1,552	Эксп. [62]
2,71	1,582	Эксп. [64]
2,68	1,584	Расч. [21]

Упругие постоянные второго порядка при нулевых давлении и температуре и их производные по давлению представлены в таблице 3.2. Здесь же представлены данные других авторов. Как следует из таблицы 3.2, полученные результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, причём получено согласие лучшее чем в других теорети-

ческих работах. Соотношение Коши  $C_{13}/C_{44}$  хорошо соблюдается и имеет значение 0,9, в то время как экспериментальное значение равно 0,88, полученное соотношение  $C_{12}/C'$  соблюдается хуже и имеет значение 0,88, экспериментальное значение равно 0,96. Производная модуля всестороннего сжатия по давлению  $dB/dP$  имеет характерное для металлов значение 4, значение  $\frac{dC_{44}}{dP}$  практически неотличимо от экспериментального.

Таблица 3.2: Упругие постоянные второго рода ГПУ рутения при нулевых температуре и давлении.

Величина	$B$	$C'$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	Источник
$C_{\alpha\beta}$ , GPa	329,9	200,4	577,4	176,7	170,9	644,2	190,4	Эта работа (E( $\eta$ ), VASP)
	320,8	194,6	576,3	187,2	167,3	640,5	189,1	Эксп, [64] ( $T = 4$ K)
	368,8	252,4	701,0	196,2	187,4	774,5	240,0	Расч, [21]
	291,1	236,8	627,9	154,2	125,5	565,4	150,0	Расч, [23]
$\frac{dC_{\alpha\beta}}{dP}$	4,27	1,95	7,16	3,26	3,24	7,65	1,69	Эта работа
	4,3 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	1,67 <sup>b</sup>	Расч. [24] <sup>a</sup> , Эксп. [22] <sup>b</sup>

Значения  $C_{\alpha\beta}$ , описывающие свойства ГПУ рутения в диапазоне давлений 0 – 600 ГПа представлены в таблице 3.3. Важно отметить, что зависимость  $P(V)$  не вполне точно описывается уравнениями состояния Бирча-Мурнагхама и Винета при наиболее высоких степенях сжатия. Так при  $P \leq 251$  ГПа достигается практически полное согласие с данными таблицы 3.3 о величине  $B$  и  $B'$  в то время как включение данных, соответствующих более высоким давлениями (отмечены символами “\*” в таблицах 3.3, 3.4) даёт ощутимое (порядка 10 % по давлению) расхождение данных уравнения состояния и рассчитанных значений  $P(V)$ . Возможными причинами для такого поведения могут быть как неточность расчёта, так и необходимость использования более подходящего уравнения состояния. Второй случай описан в работе [1], в работе для описания зависимости  $P(V)$  используется специально подобранное уравнение состояния Бирча-Мурнагхама четвёртого порядка.

Условия стабильность 1.39 и экспериментальные данные [22] (см. кадрированный фрагмент на графике) представлены на графике 3.1. Как видно, рутений остаётся стабильным к однородным деформациям во всём исследованном интервале давлений. Зависимости упругих постоянных монотонно растут с давлением и не демонстрируют возможности упругого перехода с дальнейшим увеличением давления. Авторы [22], предварительно получив экспериментально данные о динамике решётки рутения, получили значение упругой постоянной  $\tilde{C}_{44}$  в диапазоне давлений 0 – 60 ГПа, используя соотношение между фононной ветвью ТО в точке  $\Gamma$  (см. уравнение 2 в [22]). Как видно из графика 3.1a, рассчитанные данные находятся в согласии с данными [22]. Из таблицы 3.3 также видно, что соотношения Коши для упругих постоянных под давлением выполняются хуже чем при 0 ГПа, так при  $P \approx 596$  ГПа,  $C_{13}/C_{44} = 0,74$ ,  $C_{12}/C' = 0,75$ . Важно отметить, что для кубических кристаллов наблюдается обратная ситуация (см. например 3.2.1, 3.2.2).

Таблица 3.3: Уравнение состояния и упругие постоянные второго порядка ГПУ рутения при различных давлениях ( $T = 0$  К). Давление и упругие постоянные приведены в ГПа.

$V_0, \text{\AA}^3$	$P$	$B$	$\tilde{C}'$	$\tilde{C}_{11}$	$\tilde{C}_{12}$	$\tilde{C}_{13}$	$\tilde{C}_{33}$	$\tilde{C}_{44}$
13,76	0,134	329,9	200,4	577,4	176,7	170,9	644,2	190,4
12,295	46,45	527,7	290,5	908,8	327,9	309,4	998,5	268,5
11,31	98,50	726,5	376,3	1236	483,9	452,4	1352	341,8
10,94	124,5	819,6	415,9	1391	558,9	521,2	1516	374,9
9,69	251,9	1246	587,9	2084	908,4	839,0	2264	517,5
8,54*	454,5	1869	821,7	3063	1420	1326	3346	707,7
8,10*	596,5	2290	973,4	3719	1772	1653	4081	825,8

Таблица 3.4: Упругие постоянные третьего порядка ГПУ рутения при различных давлениях и 0 К. Все значения приведены в  $10^{-1}$  ГПа.

$P$	$-\tilde{C}_{111}$	$-\tilde{C}_{222}$	$-\tilde{C}_{333}$	$-\tilde{C}_{112}$	$-\tilde{C}_{113}$	$-\tilde{C}_{123}$	$-\tilde{C}_{133}$	$-\tilde{C}_{144}$	$-\tilde{C}_{155}$	$-\tilde{C}_{344}$
0,13	747,8	677,9	691,7	81,20	67,50	23,2	151,4	27,2	109,4	167,2
46,45	1070	961,6	981,1	117,1	99,30	24,1	219,2	39,9	151,9	242,9
98,50	1391	1247	1257	151,6	129,1	23,9	282,4	51,4	190,5	314,6
124,5	1534	1372	1386	166,8	142,1	24,0	311,3	56,7	207,9	347,2
251,9	2149	1909	1958	231,3	200,5	25,0	445,3	78,7	282,5	494,4
454,5*	3048	2684	2800	331,8	271,1	17,9	655,8	108	386,5	710,2
596,5*	3696	3241	3324	400,4	324,9	19,2	792,6	127	450,5	847,1

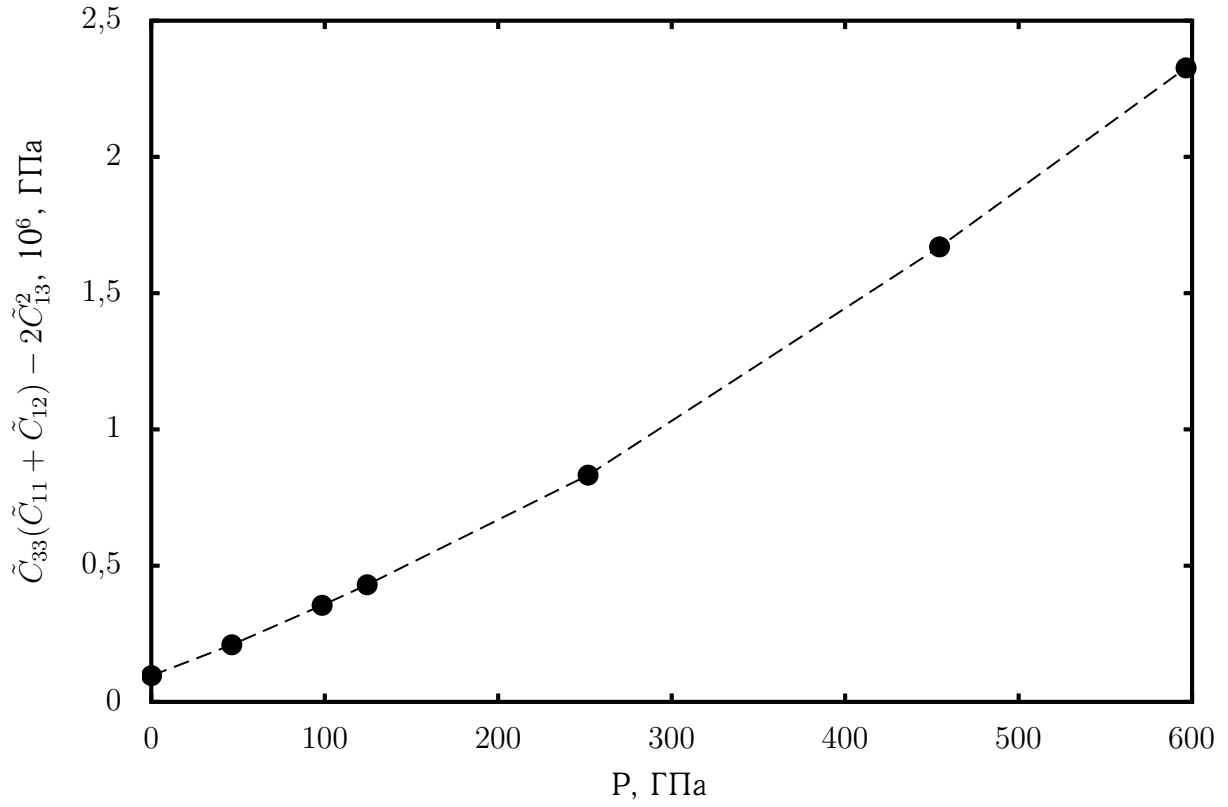
В таблице 3.4 даются значения  $C_{\alpha\beta\gamma}$  в диапазоне давлений 0 - 600 ГПа. Из данных видно, что все упругие постоянные третьего порядка имеют отрицательное значение и монотонно убывают с давлением за исключением  $\tilde{C}_{123}$ . Это, по-видимому, связано с тем фактом, что значения  $\tilde{C}_{123}$  получено не напрямую из коэффициентов полинома регрессии, а из арифметических операций с комбинациями упругих постоянных (см. табл 2.1).

Полученные данные о механической стабильности хорошо согласуются с данными о динамике решётки (см. подраздел 1.6.1). С ростом давления фононные ветви становятся “жестче”, в то время как особенности всё менее выраженными.

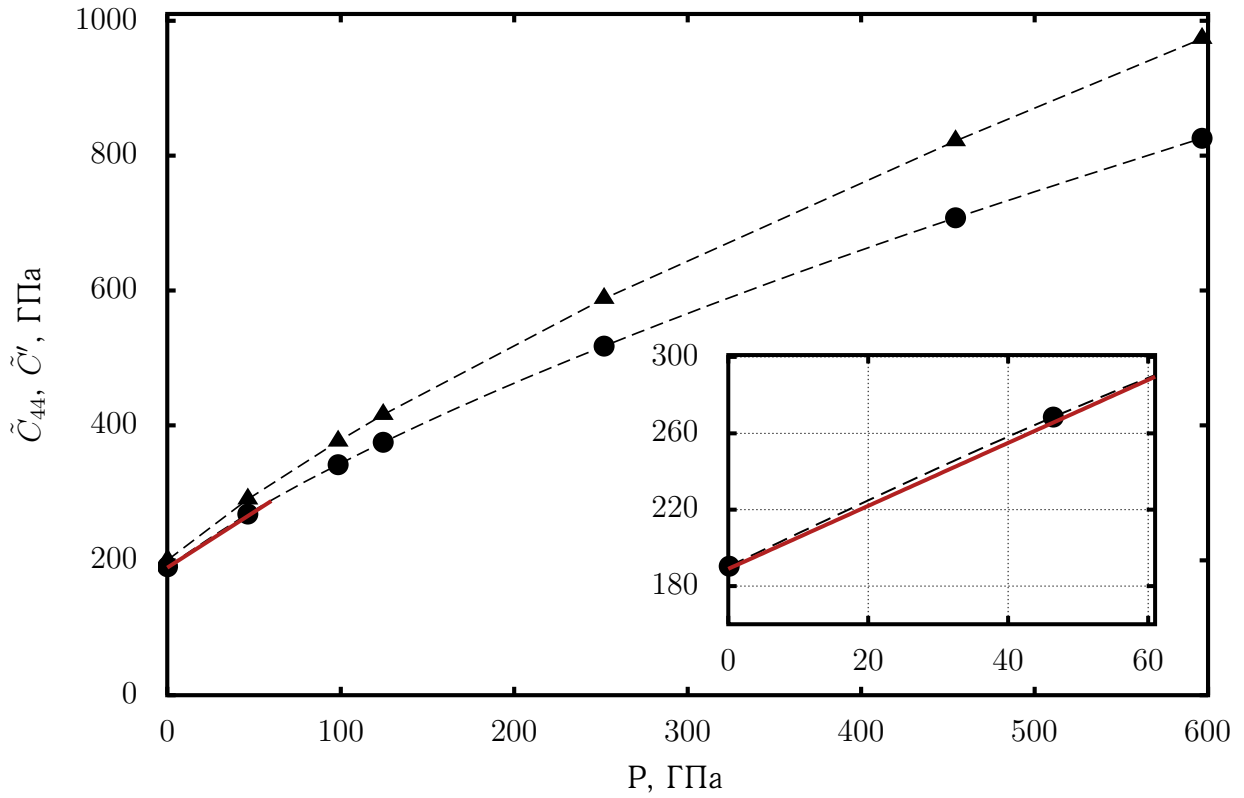
Из приведённых данных можно заключить, что рутений обладает замечательной механической и динамической стабильностью под давлением.

### Электронная структура рутения под давлением

Для более глубокого понимания фундаментальных причин такого поведения была изучена плотность электронных состояния (ПЭС) рутения, представленная на рисунке 3.2. Парциальные ПЭС имеют характерный для переходных металлов вид: основной вклад в электронную плотность дают d-электроны, в то время как вклады s- и p-электронов исчезающе малы. На графике полной плотности электронных состояний явно видно, что уровень Ферми лежит в псевдощели, которая имеет вид широкого плато. С ростом давления плато закономерно претерпевает уширение, в то время как уровень Ферми практически не меняет своего положения, оставаясь примерно посередине псевдощели. Такое поведение электронной структуры дополняет данные о стабильности ГПУ рутения под давлением и низких температурах и по-видимому является фундаментальным объяснением высокой стабильности этого элемента.



(a)



(б)

Рисунок 3.1: Упругие постоянные и их комбинации ГПУ рутения при различных давлениях. а) демонстрирует соотношения 1.39а б) демонстрирует соотношения (1.39b) и (1.39c), а также экспериментальные данные: треугольники – рассчитанные значения  $\tilde{C}'$ , круги -  $\tilde{C}_{44}$ , сплошная красная линия - экспериментальные данные [22]. На кадированном участке в увеличенном масштабе приведены рассчитанная зависимость  $\tilde{C}_{44}(P)$  и экспериментальные данные [22] в диапазоне 0-60 ГПа.

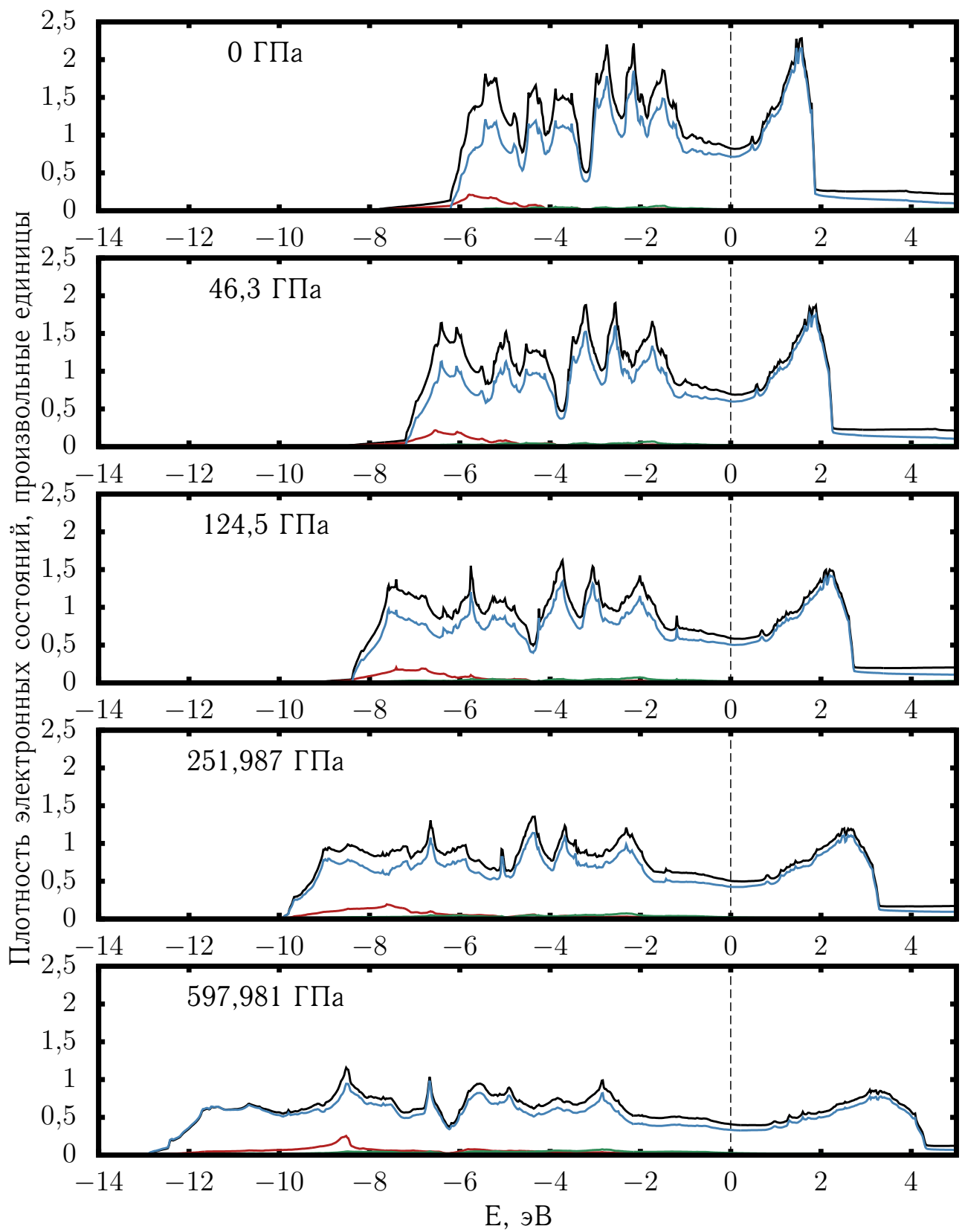


Рисунок 3.2: Плотность электронных состояний, приведенная к энергии Ферми при различных давлениях. Вклад d-электронов обозначен синей линией, p- зелёной линией, s- красной линией.

## 3.2 Фазовая стабильность, механические и электронные свойства ОЦК фаз переходных металлов пятой и шестой группы

### 3.2.1 Вольфрам

Расчёт поведения вольфрама под давлением был выбран в качестве примера использования методики получения упругих свойств из соотношения термодинамическое напряжение - малая конечная деформация. Из литературы 1.5.3 известно, что упругая постоянная  $\tilde{C}'$  претерпевает смягчение. Основной задачей при изучении вольфрама было воспроизведение этой особенности и сравнение рассчитанных данных с результатами более точных ТФП методов. Также проводилось сравнение с результатами различных методов расчёта упругих постоянных, выполненных с использованием приближений PAW+GGA.

#### Уравнение состояния вольфрама

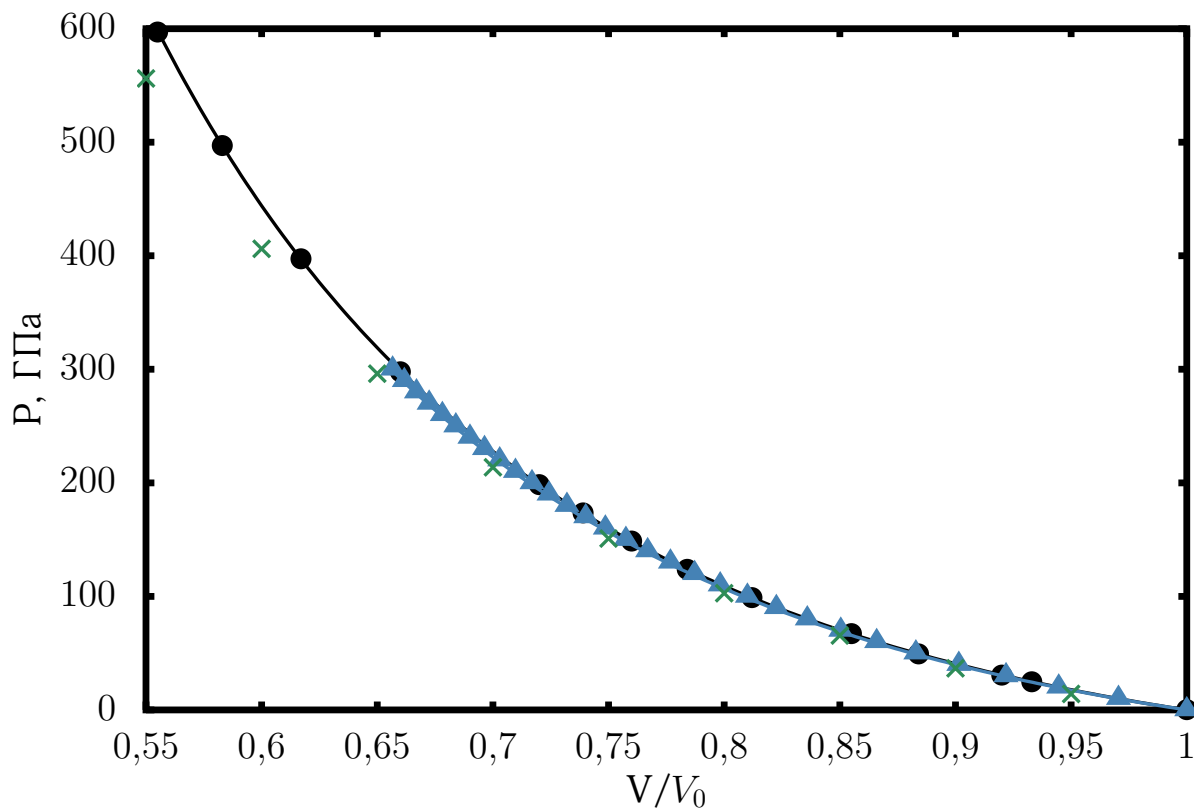


Рисунок 3.3: Уравнение состояния вольфрама. Чёрные круги и сплошная чёрная линия – данные, рассчитанные в рамках этой работы и соответствующий им результат регрессии уравнением состояния Бирча-Мурнагхама зависимости  $P(V)$ ; синие треугольники – данные динамического эксперимента [18], приведённые к 0 К; синяя линия – результат регрессии уравнением состояния Бирча-Мурнагхама зависимости  $P(V)$  экспериментальных работ [16, 18, 36, 65]; синие треугольники – данные [18]; зелёные символы “х” – результаты расчёта, представленные в работе [39].



Результаты сравнения зависимостей давления от величины сжатия вольфрама из различных источников приведены на Рисунке 3.3. Сравнение проводилось в двух диапазонах давления: от 0 до 300 ГПа в целях сравнения рассчитанного уравнения состояния с данными экспериментальных работ, от 0 до 600 ГПа для сравнения результатов псевдопотенциального расчёта (данное исследование) с полнопотенциальным [39]. Данные работ [16, 18, 36, 65] были объединены, для полученной зависимости  $P(V)$  была проведена регрессия изотермическим уравнением Бирча-Мурнагхама третьего порядка (2.39).

Полученные из анализа параметры уравнения состояния вольфрама приведены в таблице 3.5. Рассчитанные данные хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Значения параметров уравнения состояния Мурнагхама-Бирча практически не зависят от диапазона давления на котором производится регрессия (см. первые две строки таблицы). Значительные расхождения имеются только с расчётом [39] (примерно 7% по давлению) при наиболее высоких степенях сжатия. Можно также наблюдать незначительно завышенное по сравнению с экспериментальным давлением значение при величине сжатия порядка  $V/V_0=0.66$ . Таким образом, из полученных данных можно заключить, что давление полученное методом PAW+GGA несколько завышено по сравнению с истинным.

Таблица 3.5: Параметры уравнение состояния вольфрама

$V_0$ ,	$B_0$	$B'_P$	Источник
16,125	315,1	3,96	Это исследование (0, К, 0-600 ГПа)
16,125	315,4	3,95	Это исследование (0, К, 0-300 ГПа)
15.861	306	3.95	Эксп. (0-300 ГПа) [16, 18, 36, 65]
15,717	265	4,38	Расч., Метод FP-LMTO (300 К) [39]
16,13	329	3,89	Расч., PAW GGA ( 0 К) [34]

### Упругие свойства ОЦК вольфрама при 0 ГПа и под давлением

Значение упругих постоянных вольфрама второго порядка при нулевом давлении, а также их производные, рассчитанные в данной работе и имеющиеся в литературе приведены в таблице 3.6. Обе методики, использующие тензор бесконечно малых деформаций дают хорошо согласующиеся результаты.

Полученные значения  $C_{11}$  и  $C_{12}$  хорошо согласуются с экспериментальными данными. Известно, что расчёты с применением метода первопринципного псевдопотенциала часто занижают значение упругой постоянной  $C_{44}$ , это справедливо и в данном случае. Однако расхождение между данными этой работы и [64] составляет только 4%. Более значительным является расхождение с данными [66] и [67] (порядка 8%). Полнопотенциальным расчёт [39], напротив, даёт завышенное (примерно 6%) по сравнению с экспериментом значение  $C_{44}$ . С учётом ограничений метода, а также хорошим согласием полученных производных по

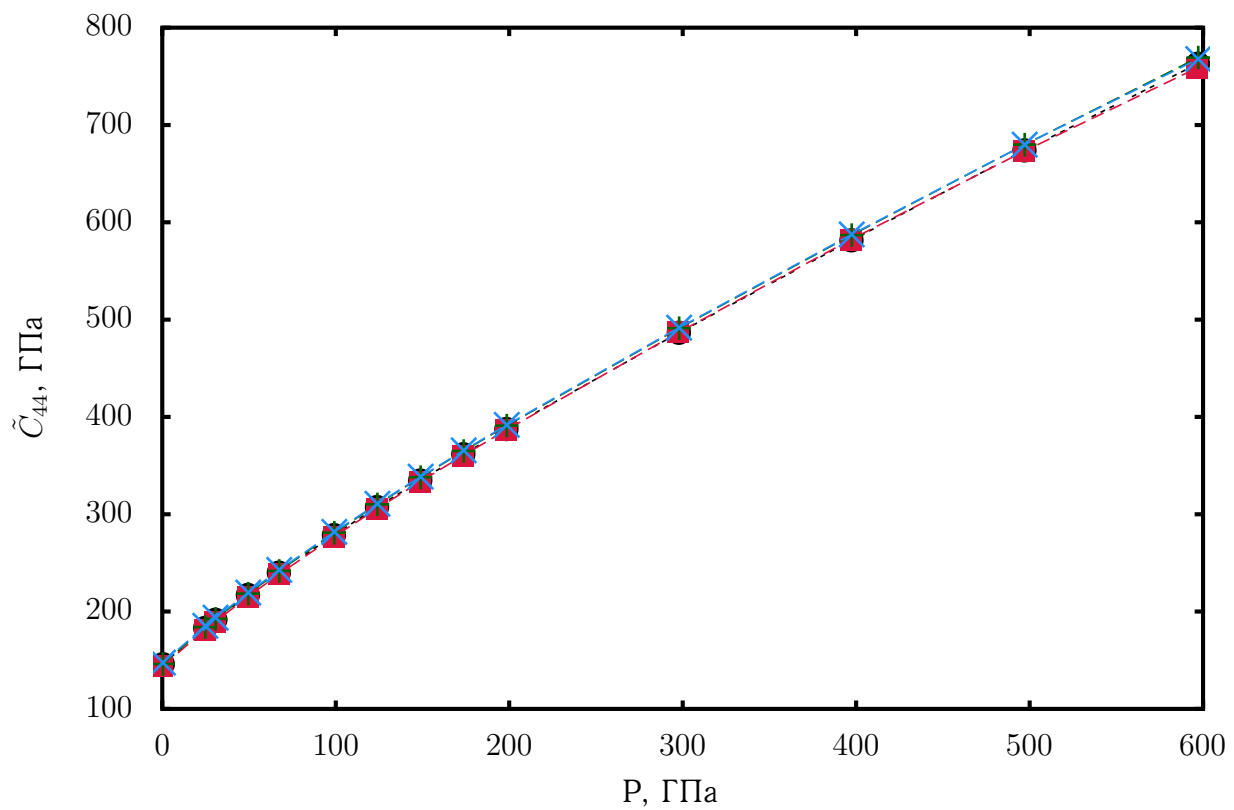
Таблица 3.6: Упругие постоянные второго порядка вольфрама и их производные по давлению при  $P = 0$ .

Величина	$C_{11}$	$C_{12}$	$C'$	$C_{44}$	$B$	Источник
$C_{\alpha\beta}$	519,4	200,4	161	144,2	306,8	Эта работа (энергия-деформация)
	519,7	200,5	159,6	146	306,9	Эта работа (напряжение-деформация)
	512,6	205,8		152,7		Эксперимент [64]
	523	203		160		Эксперимент [66]
	532,6	205		163,1		Эксперимент [38]
	502,6	213,6	144,5	145,9	309,9	Расчет [67]
		166,8	170,5	306,5		Расчет [39]
	513	199		140		Расчет [34]
$\frac{\partial C_{\alpha\beta}}{\partial P}$	10,8	16,2		10,4		Настоящая работа
	11,8	16,4		10,0		Эксперимент [66]

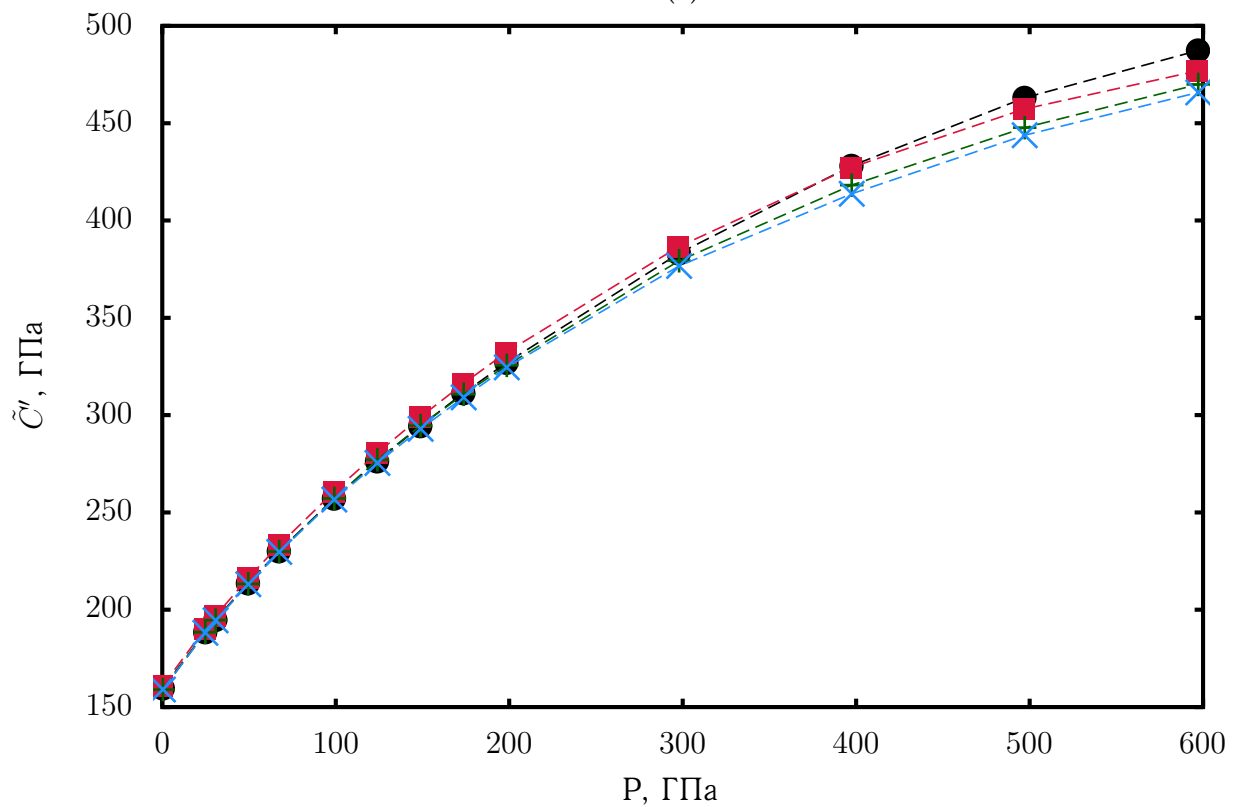
давлению с данными эксперимента, можно сказать что значения упругих постоянных при нулевых и низких давлениях получены с хорошей точностью.

На рисунке 3.4 приведено сравнение зависимости упругих постоянных второго порядка от давления, вычисленных различными методами. На рисунке 3.4а видно, что методы демонстрируют хорошее совпадение результатов, в то время как на рисунке 3.4б видно выраженное расхождение, растущее с давлением. В диапазоне давлений 400 – 600 ГПа относительная разница между  $E(\delta)$  и  $t(\eta)$  достигает нескольких процентов. Известно, что в указанном диапазоне упругая постоянная  $\tilde{C}'$  ОЦК вольфрам испытывает смягчение, расчёты при более высоких давлениях ( $P > 1$  ТПа) показывают, что материал испытывает механическую [39] и динамическую [40] нестабильности, причём в обоих случаях нестабильность связана с нарушением критерия стабильности  $\tilde{C}' > 0$ . Расхождение полученных разными методиками данных увеличивается с приближением к предполагаемой точке фазового перехода. Можно предположить, что при использовании для расчётов упругих постоянных второго порядка тензора бесконечно малых деформаций в полученных значениях неявно учитываются вклады порядков  $n > 2$ , влияние которых с давлением и приближением к точке фазового перехода становится всё более значимым.

Стоит отметить, что расчёт  $\tilde{C}'$  энергия-, напряжение - бесконечно малая деформация выполнен с ограничением по величине деформации. Система демонстрировала линейное поведение зависимостей  $E(\delta)$   $\Delta E(\delta^2)$  при величине деформации  $\delta_{12} = \pm 0.02$ . Подобные ограничения были введены и для других изученных в данной работе металлов с ОЦК решёткой, информация об этом дана ниже в соответствующих разделах главы.



(a)



(б)

Рисунок 3.4: Зависимости значений (а) и (б), рассчитанных различными методами, от давления. Черные круги - из соотношения термодинамическое напряжение -деформация. Красные круги – из соотношения полная энергия-конечная малая деформация, синие символы “х” – из соотношения напряжение-бесконечно малая деформация, зеленые символы “+” – из соотношения полная энергия-бесконечно малая деформация. Символы соединены пунктирными линиями для удобства просмотра.

### Смягчение упругой постоянной $\tilde{C}_{44}$ с ростом давления в вольфраме

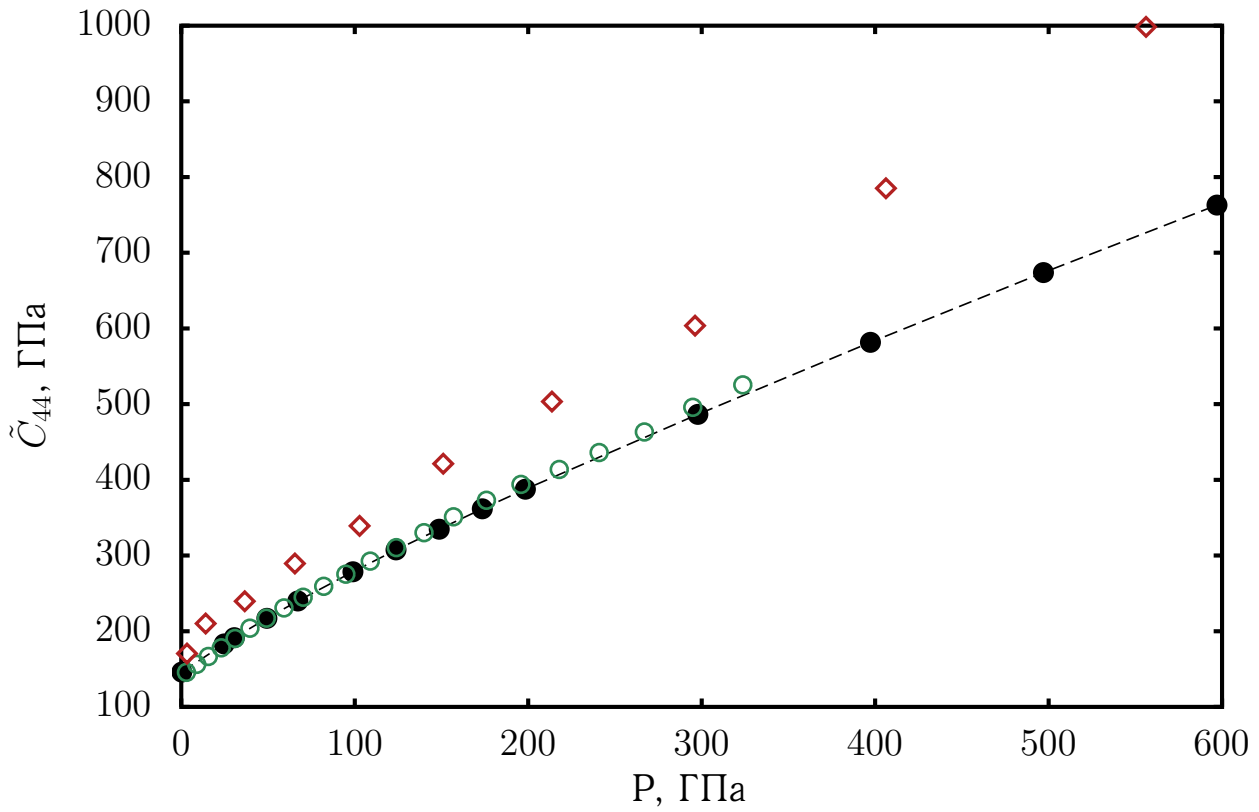
На рисунке 3.5 приведено сравнение вычисленных в данной работе зависимостей упругих постоянных вольфрама с результатами работ других авторов. Видно, что для упругой постоянной  $\tilde{C}_{44}$  (рисунок 3.5а) полученные в данной работе результаты хорошо согласуются с результатами расчёта с использованием первопринципного псевдопотенциала [34], но значительно отличаются от полученных в рамках полнопотенциального расчёта [39]. С учётом данных таблицы 3.6, можно предположить, что [39] завышает значение  $\tilde{C}_{44}$ .

В случае с  $\tilde{C}'$  (рисунок 3.5б) результаты этой работы и работ [34, 39] практически совпадают до давлений 200 ГПа. Однако при более высоких давлениях наблюдается заметное (порядка 10%) различие между результатами всех трёх работ. На графике 3.5б также приводятся результаты расчёта  $\tilde{C}'(P)$  из соотношения энергия-бесконечно малая деформация (данные обозначены треугольниками). Нижняя из двух кривых соответствует расчёты в диапазоне деформаций  $\pm 0.05$ . Из графика видно, что эти результаты согласуются с результатами [34] и [39] с наименьшими расхождениями. Можно предположить, что расчёты в [34] и [39] были выполнены в соответствующем диапазоне деформации.

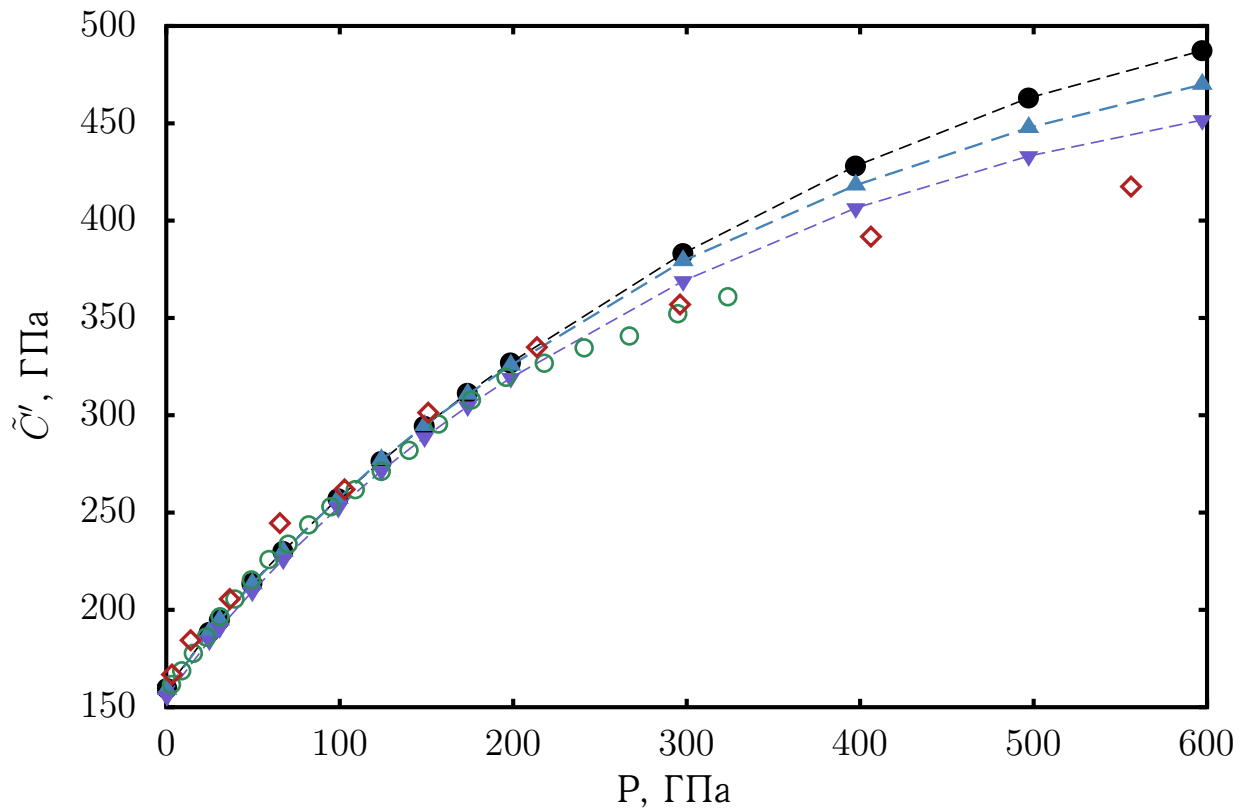
Полученные значения упругих постоянных второго и третьего порядка приведены в таблице 3.7. Упругие постоянные  $\tilde{C}'$  и  $\tilde{C}_{44}$  при давлениях до 100 ГПа демонстрируют близкие значения - соотношение анизотропии  $A_z$  вольфрама при этих давлениях практически равно 1. С давлением анизотропия в вольфраме возрастает. Соотношение Коши для Браггеровских упругих постоянных  $C_{12}/C_{44}$  лучше выполняется при высоких давлениях: при 0 ГПа это отношение имеет значение 1,37, в то время как при  $P \approx 200$  ГПа  $C_{12}/C_{44} = 1$  и далее меняется незначительно. Стоит принять во внимание, что значение  $C_{44}$  занижено по сравнению с экспериментальным и описанные тенденции могут проявляться при более низких давлениях.

На рисунке 3 представлены зависимости упругих постоянных третьего порядка от давления в интервале 0 – 600 ГПа, полученные из соотношения напряжения – конечные деформаций. Видно, что во всем исследованном интервале давлений упругие постоянные третьего порядка имеют отрицательное значение и монотонно увеличиваются по модулю с ростом давления.

Упругие постоянные  $\tilde{C}'$  и  $\tilde{C}_{44}$  при давлениях до 100 ГПа демонстрируют близкие значения - соотношение анизотропии  $A_z$  вольфрама при этих давлениях практически равно 1. С давлением анизотропия в вольфраме возрастает. Соотношение Коши для Браггеровских упругих постоянных  $C_{12}/C_{44}$  лучше выполняется при высоких давлениях: при 0 ГПа отношение равно 1,37, в то время как при  $P \approx 200$  ГПа  $C_{12}/C_{44} = 1$  и далее меняется незначительно. Стоит принять во внимание, что значение  $C_{44}$  занижено и описанные тенденции могут проявляться при более низких давлениях. Упругие постоянные третьего порядка вычисленные из соотношения термодинамическое напряжение – бесконечно малая деформация и соотношения полная энергия – конечная малая деформация хорошо согласуются друг с другом. Исключение составляет величина  $\tilde{C}_{123}$  и в меньшей степени  $\tilde{C}_{144}$ .



(a)



(б)

Рисунок 3.5: Зависимость упругих постоянных ОЦК – вольфрама от давления. а)  $\tilde{C}_{44}$ , б)  $\tilde{C}' = (\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})/2$ . Данные полученные в нашей работе из соотношения конечная малая деформация - термодинамическое напряжение обозначены заполненными чёрными кругами и соединены пунктирной линией для удобства просмотра, полученные из соотношения энергия - бесконечно малая деформация, сохраняющая объем - синими треугольниками и соединены пунктирной линией для удобства просмотра. данные других авторов: [34] – зелёными кругами, [39] – красными ромбами.

Таблица 3.7: Уравнение состояния и упругие свойства вольфрама ( $P$  и  $\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma..}$  даны в ГПа,  $\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma..}$  в  $10^{-1}$  ГПа )

$V/V_0$	$P$	$\tilde{C}'$	$\tilde{C}_{44}$	$\tilde{C}_{11}$	$\tilde{C}_{12}$	$A_z$	$-\tilde{C}_{111}$	$-\tilde{C}_{112}$	$-\tilde{C}_{123}$	$-\tilde{C}_{144}$	$-\tilde{C}_{155}$	$-\tilde{C}_{456}$
1	0,0	159,59	145,96	519,69	200,51	0,91	528,3	93,9	66,7	83,0	96,9	100,4
0,933	25	188,42	183,14	656,86	280,03	0,97	638,9	113,3	80,5	104,1	117,0	123,2
0,92	30	194,77	191,54	688,07	298,53	0,98	663,5	117,7	83,6	108,9	121,6	128,4
0,884	50	213,62	217,04	783,37	356,13	1,02	736,6	132,2	93,4	123,7	135,6	144,5
0,855	67	230,07	239,88	869,77	409,63	1,04	802,0	145,2	103,2	137,3	148,5	159,1
0,812	99	257,13	278,54	1016,88	502,62	1,08	907,1	169,3	118,5	160,6	170,5	183,9
0,784	124	276,23	307,41	1126,47	574,01	1,11	981,7	188,3	130,1	178,8	187,1	202,6
0,76	148	294,31	334,73	1232,79	644,17	1,14	1051,8	207,5	141,0	197,1	203,2	220,9
0,739	173	311,26	361,63	1336,06	713,54	1,16	1116,7	226,8	152,3	215,2	219,0	238,8
0,72	198	326,88	387,60	1436,44	782,69	1,19	1180,2	246,1	165,1	233,3	234,7	256,4
0,66	298	383,08	486,47	1822,95	1056,78	1,27	1402,6	330,8	213,8	304,6	297,0	320,2
0,617	397	428,01	581,56	2188,31	1332,29	1,36	1597,9	419,4	263,4	372,4	358,6	379,3
0,583	497	462,96	673,85	2536,08	1610,16	1,46	1774,7	503,0	310,9	436,7	417,7	433,5
0,555	597	487,35	762,95	2866,39	1891,69	1,57	1938,9	579,3	357,2	496,3	471,7	485,5

На рисунке 3.6 представлены зависимости упругих постоянных третьего порядка от давления в интервале 0 – 600 ГПа, полученные из соотношения напряжения – конечные деформаций. Видно, что во всем исследованном интервале давлений упругие постоянные третьего порядка имеют отрицательное значение и монотонно увеличиваются по модулю с ростом давления.

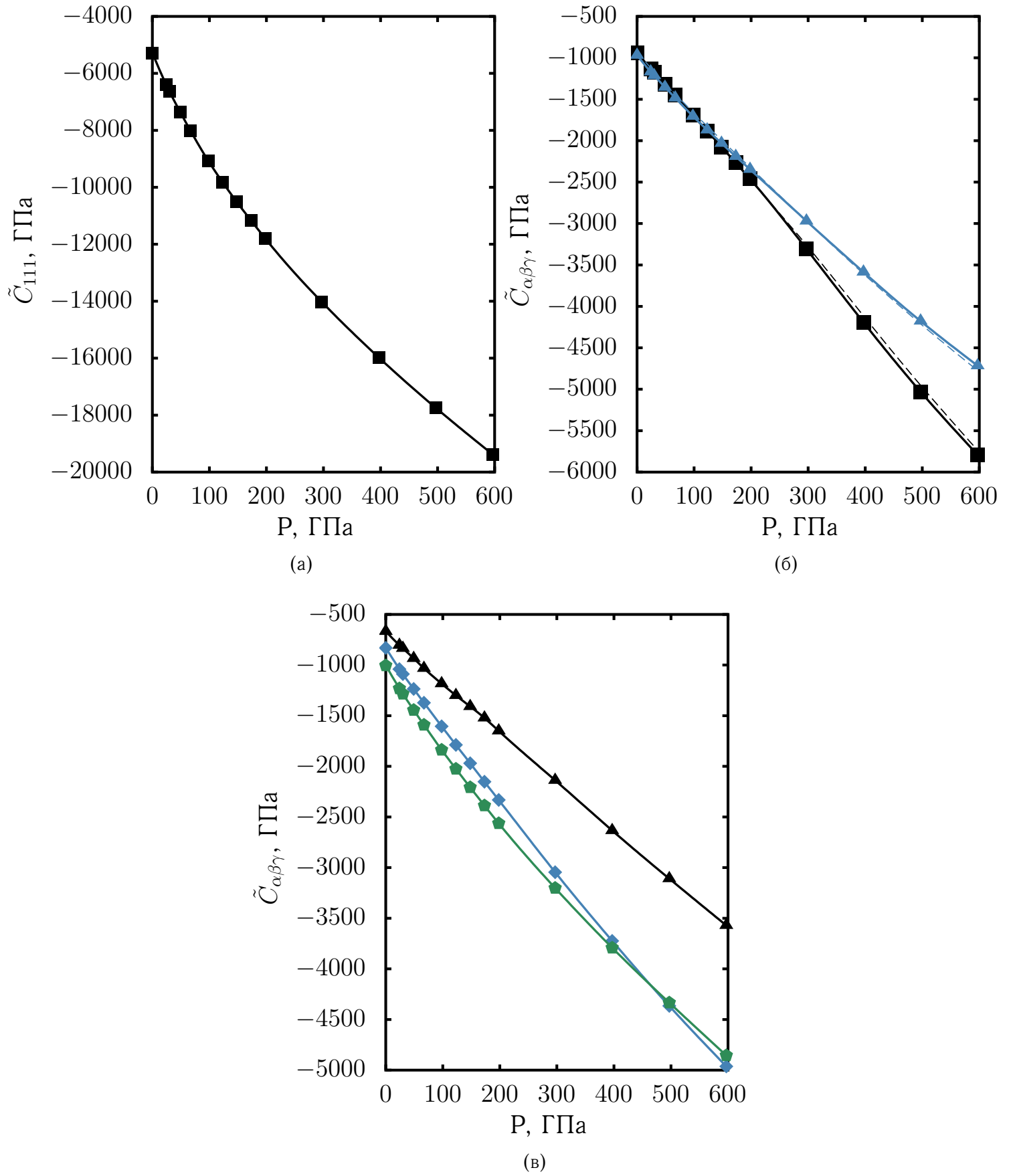


Рисунок 3.6: Зависимость от давления сдвиговых упругих постоянных третьего порядка ОЦК фазы вольфрама: а)  $\tilde{C}_{111}$ , б) чёрные квадраты –  $\tilde{C}_{112}$ , синие треугольники –  $\tilde{C}_{155}$ , пунктирные линии соответствующих цветов –  $\tilde{C}_{112}$  и  $\tilde{C}_{155}$  – в) чёрные треугольники –  $\tilde{C}_{123}$ , синие ромбы –  $\tilde{C}_{144}$ , зелёные пятиугольники –  $\tilde{C}_{456}$ .

### 3.2.2 Молибден

#### Уравнение состояния молибдена

Как уже сказано выше в разделе 1.5.2, уравнение состояния молибдена в диапазоне давлений от 0 до 400 ГПа подробно описано экспериментально. Сравнение результатов расчётов, проделанных в рамках этой работы, с результатами экспериментов приведены на рисунке 3.7. Как и в случае с вольфрамом, уравнение состояния Винета хорошо описывает как рассчитанные данные, так и приведённые к 0 К данные динамического эксперимента до 300 ГПа.

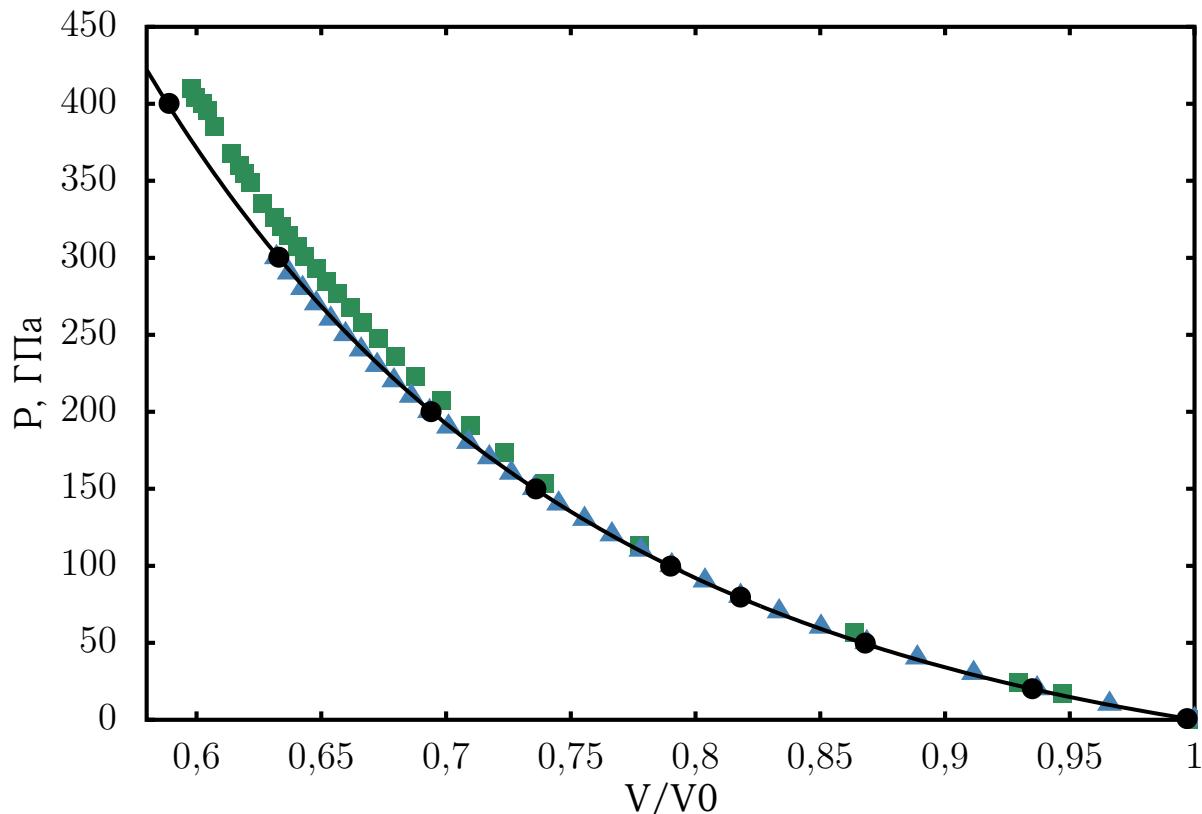


Рисунок 3.7: Уравнение состояния молибдена. Чёрные круги - данные, рассчитанные в рамках этой работы; чёрная сплошная линия - и соответствующий им результат регрессии уравнением состояния Винета зависимости  $P(V)$ , построенное на данных, рассчитанных в рамках этой работы; зелёные квадраты - данные статического эксперимента [17] полученные при комнатной температуре; синие треугольники - данные динамического эксперимента [18], приведённые к 0 К.

Из графика можно заключить, что полученное нами уравнение состояния является хорошей аппроксимацией данных [18] на более высокие давления. Более значительным является расхождение со статическим экспериментом [17]. Так при величине сжатия  $V/V_0 \approx 0.596$ , разница в определении давления составляет примерно 8%. Основной причиной такого расхождения, вероятно является применение авторами [17] шкалы давления свинца, которая, как отмечают сами авторы, даёт несколько завышенное значение давления для ряда элементов. Тот факт, что, уравнение состояния [17] хорошо согласуется с ультразвуковым экспериментом [68] не может служить достаточно веским аргументом в пользу применения шкалы



давления свинца при сверхвысоких давлениях, т.к. в [68] значение модуля упругости и его производная по давлению получены при нулевом давлении пересчётом из упругих постоянных, см формулу 2.49. Коэффициенты уравнения состояния при сверхвысоких давлениях достаточно сильно зависят от изучаемого диапазона давления, однако производная по давлению в [68] определена при небольших (относительно обсуждаемого диапазона 0-410 ГПа)  $P$ , т.е. фактически из линейной зависимости  $B'(P)$ . Полученные таким образом значения  $B$  и  $B'$  представлены ниже в таблице 3.9. Кроме того в [17] не приводятся погрешности измерения, как это сделано например в [15].

Параметры уравнения состояния молибдена, приведённые различных источниках, представлены в таблице 3.8. Для иллюстрации влияния сверхвысоких давлений на уравнение состояния в таблице даны два набора коэффициентов, полученные в данной работе. Как видно из данных, наши результаты хорошо согласуются как с экспериментом, так и с расчётами других авторов, в том числе выполненных более точным полнопотенциальным методом. Также необходимо учитывать, что данные [17, 69] были измерены при комнатной температуре или, в случае с расчётом, с учётом температурного вклада, описанного в рамках гармонического приближения.

Таблица 3.8: Параметры уравнение состояния молибдена

$V_0$ ,	$B_0$	$B'_P$	Источник
31,573	260,05	4,29	Это исследование (0, К, 0-410 ГПа)
31,588	258,35	4,31	Это исследование (0, К, 0-600 ГПа)
31,155	262,3	4,55	Эксп. (300 К, 0-410 ГПа) [17]
31,193	257,64	4,24	Эксп. (0 К, 0-300 ГПа) [18]
31,435	265	4,38	Расч., Метод LMTO (300 К) [69]
32,02	254	4,22	Расч., PAW GGA ( 0 К) [34]

### Упругие свойства и динамика решётки молибдена

Значения УПВП и начальный наклон зависимости упругих постоянных от давления находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными из измерения скорости звука при комнатной температуре [66, 70, 71] и малых давлениях и теоретическими результатами авторов [34]. Стоит отметить, что полученное из уравнения (2.49) модуль объёмного сжатия  $B$  согласуется со значением, полученным из уравнения состояния, в то время как производная по давлению  $B'$  имеет более низкое значение.

В таблице 3.10 содержатся данные о уравнение состояния и эффективных упругих постоянных второго и третьего порядка, рассчитанные в диапазоне давлений 0–600 ГПа и  $T =$

Таблица 3.9: Упругие постоянные второго порядка и их производные по давлению при  $P = 0$ .

Величина	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C'$	$B$	Источник
$C_{\alpha\beta}$	465,9	157,9	100,5	154,0	260,5	Эта работа
	$461,7 \pm 7,9$	$164,7 \pm 9,9$	$108,4 \pm 3,1$	148,5	261,8	Эксперимент [70]
	463	163,7	103	–	254	Расч. [34]
	–	–	–	–	$269 \pm 9$	Эксп. [71]
	$465 \pm 0,6$	$163 \pm 2$	$109 \pm 0,9$	–	–	Эксп. [66]
$\frac{\partial C_{\alpha\beta}}{\partial P}$	5,8	3,41	1,37	1,19	4,08	Эта работа
	–	–	$1,34 \pm 0,13$	$1,45 \pm 0,15$	$4,14 \pm 0,49$	Эксп. [70]
	–	–	–	–	4,22	Расч. [34]
	–	–	–	–	$4,1 \pm 0,9$	Эксп. [71]
	6,38	3,52	1,39	–	–	Эксп. [66]

О К. Молибден является одним из немногих металлов, для которых в литературе присутствуют экспериментальные данные о упругих постоянных третьего порядка. Данные работы [70], приведены в первой строке таблицы 3.10. Как видно из данных таблицы 3.10 различие между теоретическими и экспериментально полученными данными отличаются для разных упругих постоянных. Эти различия могут быть объяснены как ошибкой расчёта, так и эксперимента. Исключение составляет упругая постоянная  $C_{144}$ , экспериментальное значение которой значительно ниже рассчитанного. В этом случае значительное отклонение, вероятно, связано с ошибкой эксперимента [70], т.к. согласно соотношениям Коши значение  $C_{144}$  должно быть близко к  $C_{123}$  и  $C_{456}$ . Соотношения выполняются для полученных в этой работе результатов, но не выполняется для данных [70] (смотри 3.10). Стоит отметить, что соотношения Коши также хорошо выполняются для других Браггеровских упругих постоянных(1.32): ( $C_{12} = C_{44}$ ,  $C_{112} = C_{155}$  и  $C_{123} = C_{144} = C_{456}$ ), причём для упругих постоянных третьего порядка они выполняются лучше, чем в работе [70]. Также стоит обратить внимание на то, что соотношения выполняются лучше при высоких давлениях:  $C_{12}/C_{44} = 1,57 - 1,035$ ,  $C_{112}/C_{155} = 1,11 - 0,98$  за исключением  $C_{123}/C_{456} = 0,93 - 1,28$  (первое значение соответствует  $P = 0$ , второе  $P = 598$  ГПа). В таблица 3.10 также приведён коэффициент анизотропии  $A_z$ .

Как следует из таблицы 3.10 и рисунка , все упругие постоянные, кроме  $\tilde{c}_{111}$  и  $\tilde{C}_{123}$  третьего порядка отрицательные и их значения монотонно возрастают по модулю вместе с давлением.

ОЦК металлы обладают следующей особенностью: фактор анизотропии этих материалов  $A_z = 2\tilde{C}_{44}/(\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})$  при атмосферном давлении значительно превышает единицу. Эта особенность связана с тем, что поперечная мода фононных колебаний  $[1\bar{1}0]$  с поляризацией

Таблица 3.10: Уравнение состояния и упругие свойства молибдена ( $P$  и  $\tilde{C}_{\alpha\beta..}$  даны в ГПа,  $\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma..}$  в  $10^{-1}$  ГПа )

$V/V_0$	$P$	$\tilde{C}'$	$\tilde{C}_{44}$	$\tilde{C}_{11}$	$\tilde{C}_{12}$	$A$	$-\tilde{C}_{111}$	$-\tilde{C}_{112}$	$-\tilde{C}_{123}$	$-\tilde{C}_{144}$	$-\tilde{C}_{155}$	$-\tilde{C}_{456}$
1,000	0,0	154,0	100,5	465,9	157,9	0,65	448,6 <sup>a</sup>	77,4 <sup>a</sup>	51,2 <sup>a</sup>	56,3 <sup>a</sup>	69,7 <sup>a</sup>	47,5 <sup>a</sup>
							359,8	131,1	57,2	22,1	86,8	55,4
0,935	20,2	178,6	126,7	576,7	219,6	0,71	452,5	78,2	51,6	57,0	70,5	48,0
0,868	49,8	208,8	160,4	728,6	311,0	0,77	536,6	94,1	61,5	70,0	84,3	59,1
0,818	79,7	233,4	190,9	865,9	399,1	0,82	630,8	119,7	70,8	88,4	104,0	74,5
0,790	99,8	247,5	210,1	954,7	459,6	0,85	706,7	143,2	82,9	105,1	121,9	89,2
0,736	149,9	277,2	255,4	1158,0	603,5	0,92	750,7	158,1	91,7	116,1	133,6	98,6
0,694	200,1	302,1	298,7	1347,1	742,9	0,99	868,7	191,2	112,1	140,9	161,6	121,2
0,633	300,4	338,7	381,5	1698,2	1020,9	1,13	978,5	223,5	142,5	166,0	191,0	142,7
0,589	400,3	351,5	457,9	1982,6	1279,7	1,30	1117,4	298,0	172,6	214,8	250,5	180,3
0,570	450,1	351,4	492,3	2113,9	1411,0	1,40	1207,7	368,5	179,5	262,6	299,4	207,1
0,562	474,9	350,2	508,4	2178,2	1477,8	1,45	1226,1	398,8	190,7	285,3	320,4	216,4
0,554	499,7	348,6	523,7	2242,1	1544,9	1,50	1234,8	411,0	196,8	294,4	328,8	220,0
0,547	524,4	346,1	538,2	2304,7	1612,5	1,55	1236,6	422,6	201,7	303,1	336,7	223,1
0,540	549,0	342,8	551,9	2365,6	1679,9	1,61	1230,7	434,8	202,3	312,2	344,1	225,8
0,533	573,6	338,4	564,7	2424,2	1747,5	1,67	1216,7	448,7	195,4	321,6	351,1	228,5
0,526	598,1	332,9	576,5	2479,8	1813,9	1,73	1197,1	463,7	181,6	330,7	357,7	231,1

<sup>a</sup> Данные [70].

$[1\bar{1}0]$  (связанная с  $\tilde{C}'$ ) лежит значительно ниже поперечной ветви с поляризацией  $[1\bar{1}0]$  (связана с  $\tilde{C}_{44}$ ). Однако в случае молибдена это правило нарушается при  $P = 0$  ГПа. Фактор анизотропии растёт с давлением и примерно при 150-200 ГПа молибден становится упруго анизотропным ( $A_z \approx 1$ ). С ростом давления  $A_z$  также расёт, поскольку  $\tilde{C}_{44}$  увеличивает своё значение, в то время как  $\tilde{C}'$  претерпевает смягчение.

Результаты расчётов фононной дисперсии в направлениях  $\Gamma - H - P - \Gamma - N$  для ОЦК молибдена в диапазоне давлений 0–200 ГПа приведены на Рисунке 1.3. При  $P \approx 200$  ГПа поперечные моды, связанные с упругими постоянными  $\tilde{C}_{44}$  и  $\tilde{C}'$  (направление  $\Gamma - N$ ), очень близки между собой. Таким образом данные о фононном рассеянии и упругих постоянных хорошо согласуются при описании особенностей потенциала молибдена.

### Смягчение упругой постоянной $\tilde{C}'$ с ростом давления и фазовый переход в молибдене

Стоит отметить, что расчёт  $\tilde{C}'$  из соотношения энергия – бесконечно малая деформация выполнен, как и в случае с вольфрамом, с ограничениями по величине деформации ( $\delta_{12} = \pm 0.02$ ). Ограничение было введено вследствие с отклонением от линейной зависимо-

сти  $\sigma(\eta)$  и  $\Delta E(\delta^2)$  при наиболее высоких из изученных давлений. Данные  $\Delta E(\eta)$  при этом хорошо описываются полиномом четвёртой степени. Такое изменение упругого поведения характерно только для орторомбической 2.53 бесконечно малой деформации, соответствующей упругой постоянной  $\tilde{C}'$ . При этом рассчитанная зависимость  $\Delta E(\eta)$ , соответствующая схеме деформации (2), при которой  $\tilde{C}'$  является коэффициентом при члене второго порядка по  $\eta$ , хорошо описывается соответствующим полиномом.

Расчёт изменения упругих постоянных, выполненный различными методами в рамках этого исследования и работы [34]  $\tilde{C}'$  и  $\tilde{C}_{44}$  с давлением представлен на Рисунке 3.8. Из графика и данных таблицы 3.10 следует, что условия стабильности (1.38a (стабильность к растяжению и сжатию) и 1.38c) для ОЦК молибдена выполняется на всём изученном интервале давлений. В тоже время упругая постоянная  $\tilde{C}'$  с ростом давления претерпевает сильное смягчение. В статье [2], опубликованной по результатам данной работы, давление, при котором  $\tilde{C}'$  обнулится, составляет 1400 ГПа. Это значения на порядок превышает объёмный модуль упругости и в силу ограничений метода, ошибка при такой степени сжатия может достигать десятков процентов, что однако не меняет наблюдаемой тенденции:  $\tilde{C}'$  стремится к нулю. В тоже время упругие постоянные  $\tilde{C}_{111}$  и  $\tilde{C}_{123}$  входящие в критерий стабильности  $v = 3(\tilde{C}_{111} - 3\tilde{C}_{112} + 2\tilde{C}_{123})$  (см. первую строку таблицы 1.2) также смягчаются с давлением (см. 3.9) рисунок , что говорить о возможности деформационного фазового перехода в молибдене. Согласно данным работ [30, 31] ОЦК молибден становится термодинамически неустойчивым при давлениях  $P \approx 700$  ГПа. Таким образом, возможное деформационное фазовое превращение при сверхвысоких давлениях не произойдёт. Однако смягчение  $\tilde{C}'$  с ростом давления остаётся интересным самим по себе.

Из данных графика 1.3 видно, что поперечная мода  $T_{[1\bar{1}0]}[\zeta\zeta 0]$ , соответствующая упругой постоянной  $\tilde{C}'$  (нижняя кривая в направлении  $\Gamma - N$ ) претерпевает сильное смягчение вблизи точки  $\Gamma$  при 1000 ГПа. Сильное смягчение наблюдается также в направлении  $H - P$ . С дальнейшим ростом давления ( $P \approx 1050$  ГПа) частоты этих ветвей становятся мнимыми. Как было показано ранее в [10] нестабильность ОЦК решётки, связанная с  $T_{[1\bar{1}0]}[\frac{1}{4}\frac{1}{4}0]$ , а также смягчение упругой постоянной  $\tilde{C}'$  приводит к ОЦК→ДГПУ переходу. Малое значение  $\tilde{C}'$  обеспечивает уменьшение энергетического барьера для такого превращения. Само превращение будет в таком случае первого рода и произойдёт раньше, чем фононные моды ОЦК структуры станут мнимыми. Таким образом, структурное превращение в ДГПУ структуру произойдёт раньше, чем  $\tilde{C}'$  обратиться в ноль.

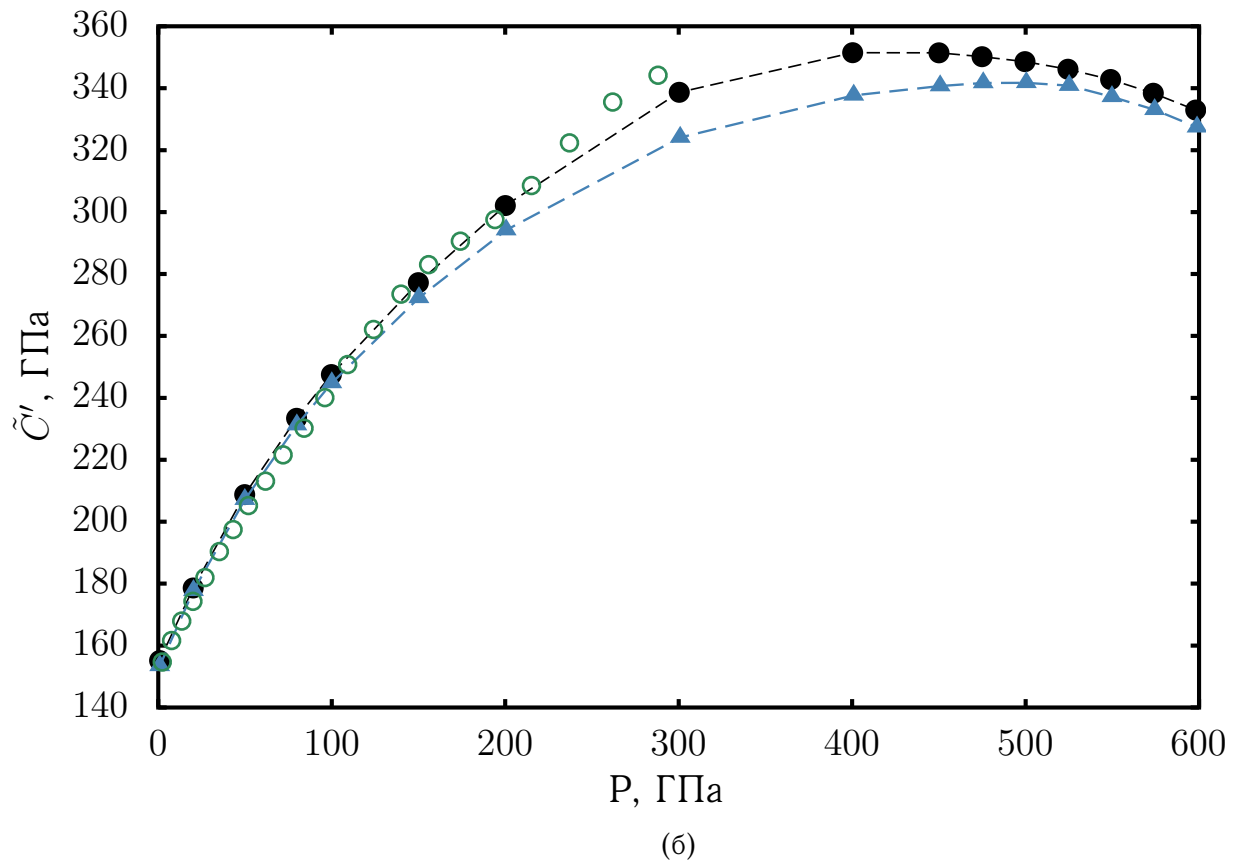
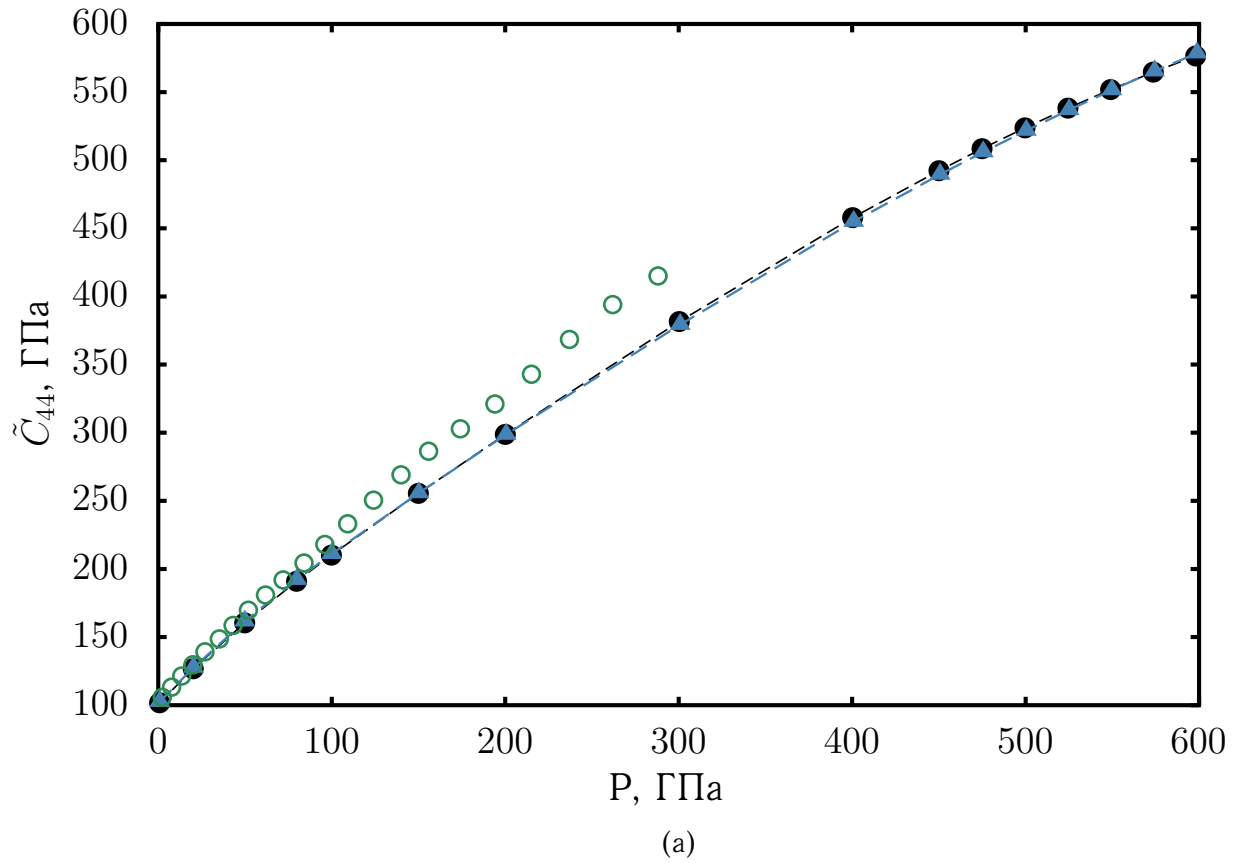


Рисунок 3.8: Зависимость от давления сдвиговых упругих постоянных ОЦК молибдена: а)  $\tilde{C}_{44}$ , б)  $\tilde{C}' = (\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})/2$ . Чёрные круги и синие треугольники - величины, рассчитанные в данной работе из соотношения конечная малая деформация - энергия и бесконечно малая деформация - энергия, зелёные круги - результаты работы [34]. Пунктирные линии

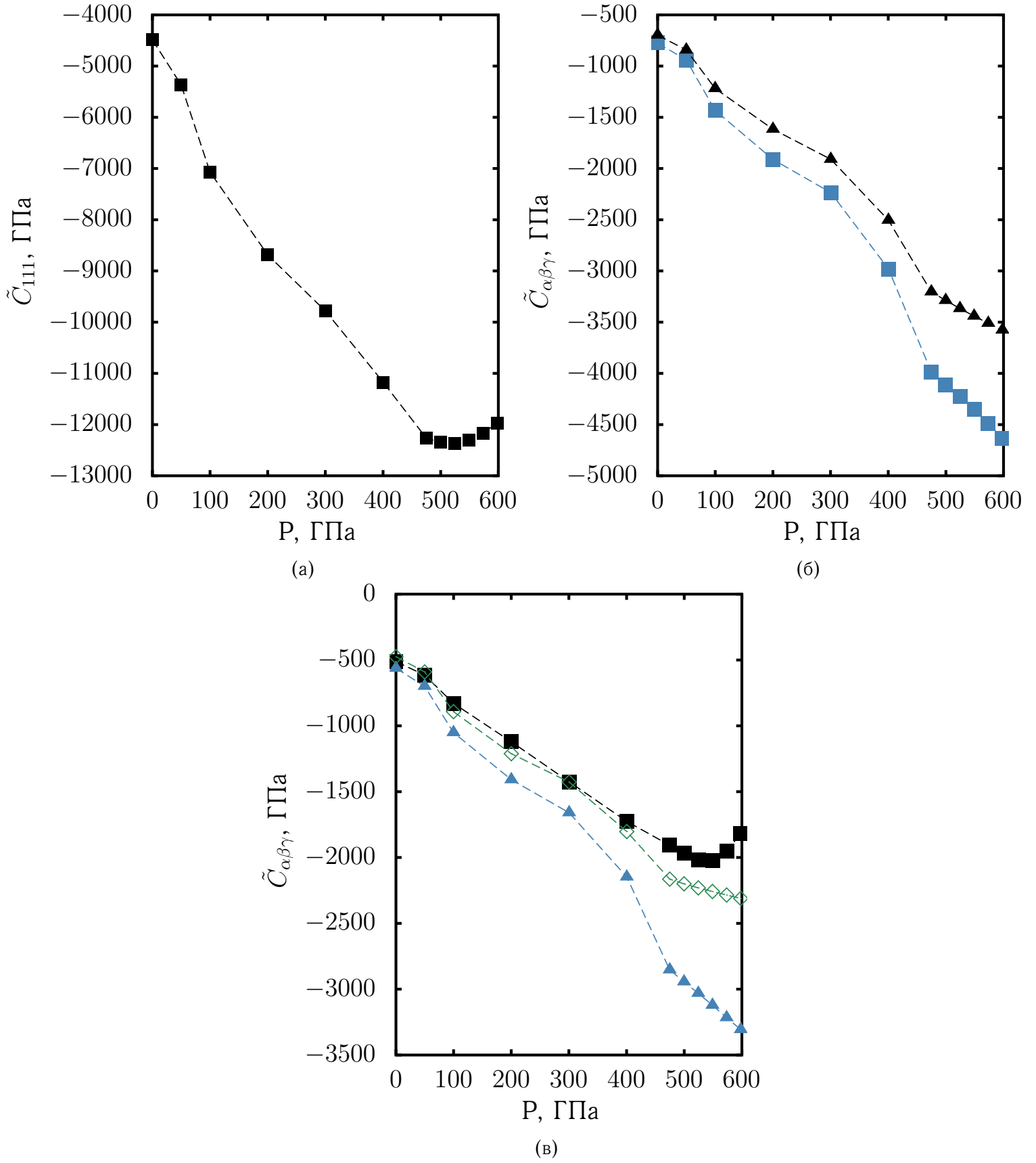


Рисунок 3.9: Зависимость от давления сдвиговых упругих постоянных третьего порядка ОЦК фазы молибдена: а)  $\tilde{C}_{111}$ , б) синие квадраты –  $\tilde{C}_{112}$ , чёрные треугольники –  $\tilde{C}_{155}$ , в) чёрные квадраты –  $\tilde{C}_{123}$ , синие треугольники –  $\tilde{C}_{144}$ , зелёные ромбы –  $\tilde{C}_{456}$ .

### 3.2.3 Ниобий

#### Уравнение состояния ниобия

Результаты расчёта уравнения состояния ниобия от нуля до 600 ГПа приведены на рисунке 3.10. Также была проведена регрессия данных  $P(V/V_0)$  уравнениями состояния Винетта и Бирча-Мурнагхама. При этом отклонение рассчитанных данных от результатов регрессии уравнением Бирча-Марнагхама не превышает 10 ГПа при  $V/V_0 \geq 0,65$ . Уравнение Винетта даёт при тех же значениях примерно в два раза большее отклонение. Было произведено сравнение с результатами статического эксперимента по сжатию ниобия [15]. Как видно из рисунка, рассчитанные данные хорошо согласуются с результатами эксперимента до величины сжатия  $V/V_0 = 0,67$ .

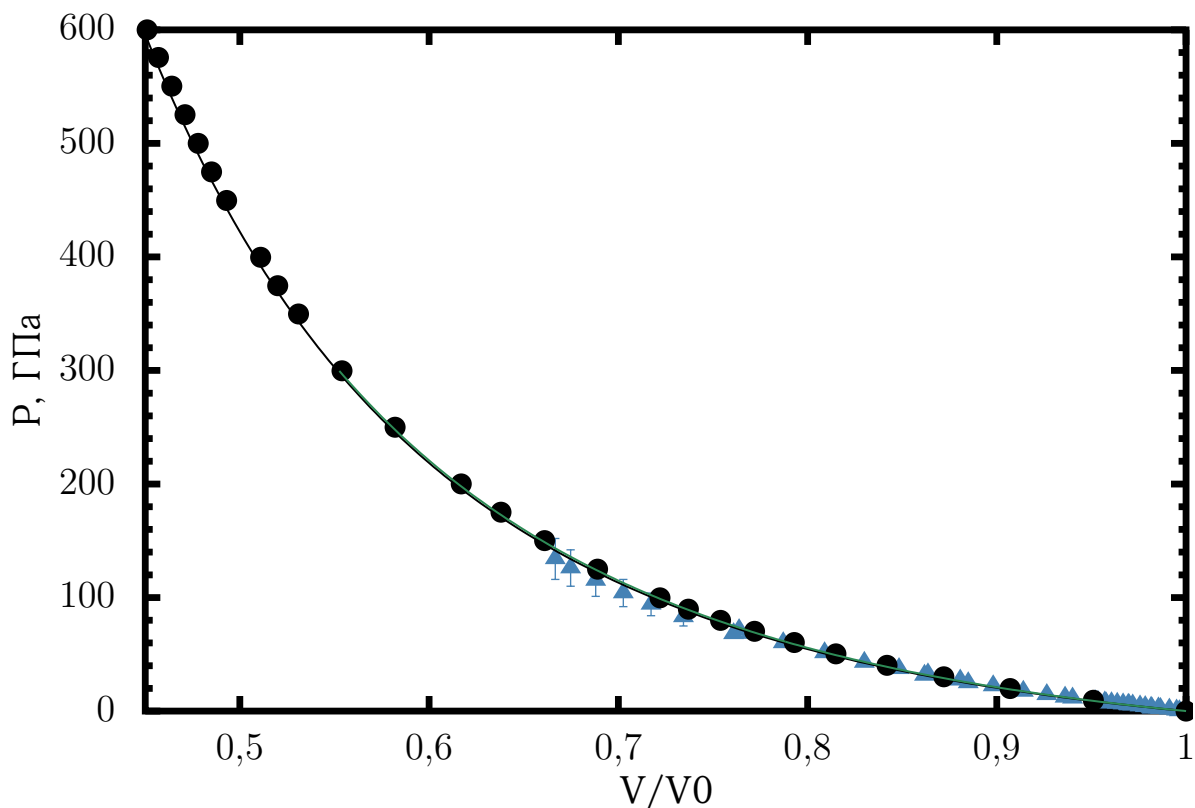


Рисунок 3.10: Уравнение состояния ниобия. Чёрные круги - данные, рассчитанные в рамках этой работы; чёрная линия - соответствующий им результат регрессии уравнением состояния Винетта зависимости  $P(V)$ , зелёная линия - тоже в диапазоне давления 0-300 ГПа.; синие треугольники - данные статического эксперимента [15], полученные при комнатной температуре.

В таблице 3.11 для сравнения даны параметры уравнения состояния из различных источников. Из данных следует, что рассчитанные параметры уравнения состояния достаточно сильно зависят от интервала давления, в котором проводится анализ, что особенно хорошо видно для параметра  $B'_0$ . Так максимально близкое согласие с результатами [15], как и с результатами других экспериментальных работ (см таблицу 2 [15]) достигается при регрессии рассчитанной зависимости  $P(V/V_0)$  в интервале давлений 0-80 ГПа.

По результатам, представленным на рисунке 3.10 и в таблице 3.11 можно сказать, что в экспериментально изученном диапазоне давлений рассчитанные в этой работе данные о зависимости давления от величины сжатия ниобия хорошо согласуются с литературными данными.

Таблица 3.11: Параметры уравнение состояния ниобия

$V_0$ ,	$B_0$	$B'_P$	Источник
36,2	172,37	3,56	Это исследование (0 К, 0-80 ГПа)
36,29	162,84	3,84	Это исследование (0 К, 0-300 ГПа)
36,39	158,56	3,89	Это исследование (0 К, 0-600 ГПа)
35,96	168,4	$3,6 \pm 0.3$	Эксп. (300 К, 0-134 ГПа) [15]
36,64	174	3,85	Расч., PAW GGA (0 К) [34]

### Упругие свойства ниобия при нулевом давлении

Противоречивые данные о величине упругих модулей  $\tilde{C}_{44}$  потребовали подробного анализа всех этапов его вычисления. На рисунке 3.11 приведены зависимости  $\Delta E(\delta^2)$ , соответствующие моноклинной деформации ОЦК ниобия в диапазоне  $\pm 0.01\%$  (3.12a) и  $\pm 0.05\%$  (3.126). Линейная зависимость  $\Delta E(\delta^2)$  имеет место лишь в первом случае: присутствующие на графике отклонения от линейности не превышают двух процентов. В случае  $\delta = \pm 0.05\%$  наблюдаются значительные отклонения порядка 6%, 9%. Также следует обратить внимание на то, что  $\Delta E(\delta)^2 \neq \Delta E(-\delta)^2$ .

В отличие от молибдена и вольфрама, нелинейная зависимость  $\Delta E(\eta)$  для ниобия плохо описывается полиномом четвёртого порядка уже при низких давлениях. Стандартная асимптотическая ошибка для определения коэффициента при члене второго порядка при использовании диапазона  $\eta = \pm 0,012$  имеет значение меньше половины процента, в то время как для диапазона  $\eta = \pm 0,045$  она составляет 5%. Подобное поведение наблюдается и для других схем конечной малой деформации. Такие особенности описания упругого поведения ниобия отличают смягчение упругих постоянных этого материала от других изученных металлов.

Полученное значение  $C_{44}$ , как и в других теоретических работах, имеет заниженную величину. Однако ограничения, введённые на величину деформации, а также высокие параметры расчёта позволяют в итоге получить значение примерно до 20 ГПа, что тем не менее ниже экспериментального значения примерно на 10 ГПа.

Данные о величине упругих постоянных приведённых в работах других авторов и рассчитанные в рамках этого исследования приведены в таблице 3.12. Как отмечалось в 1.5.4 и как видно из приведённых значений, упругие постоянные  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C'$  из разных источников различаются не столь значительно, как данные о значении  $C_{44}$ .



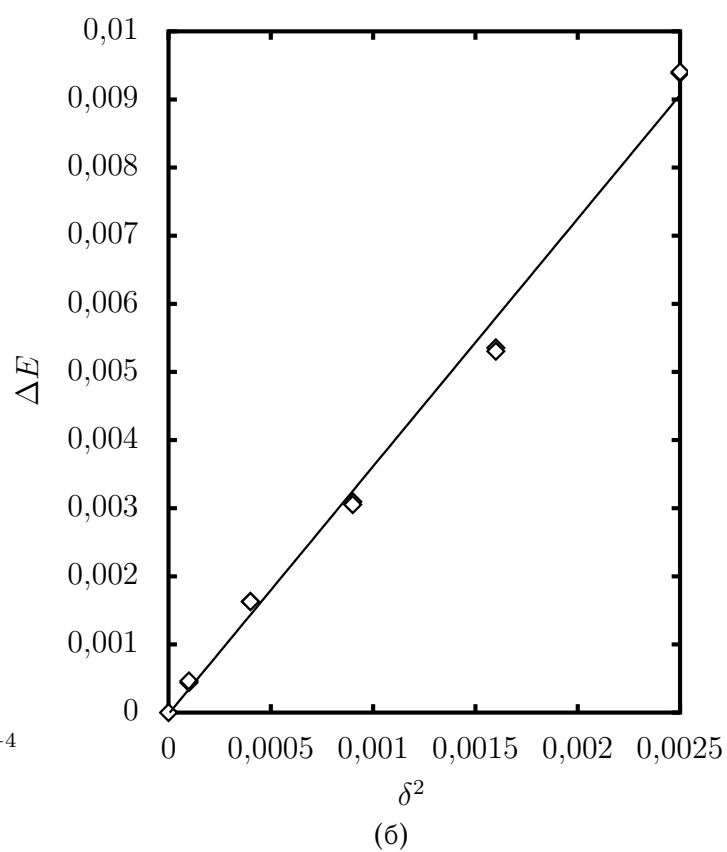
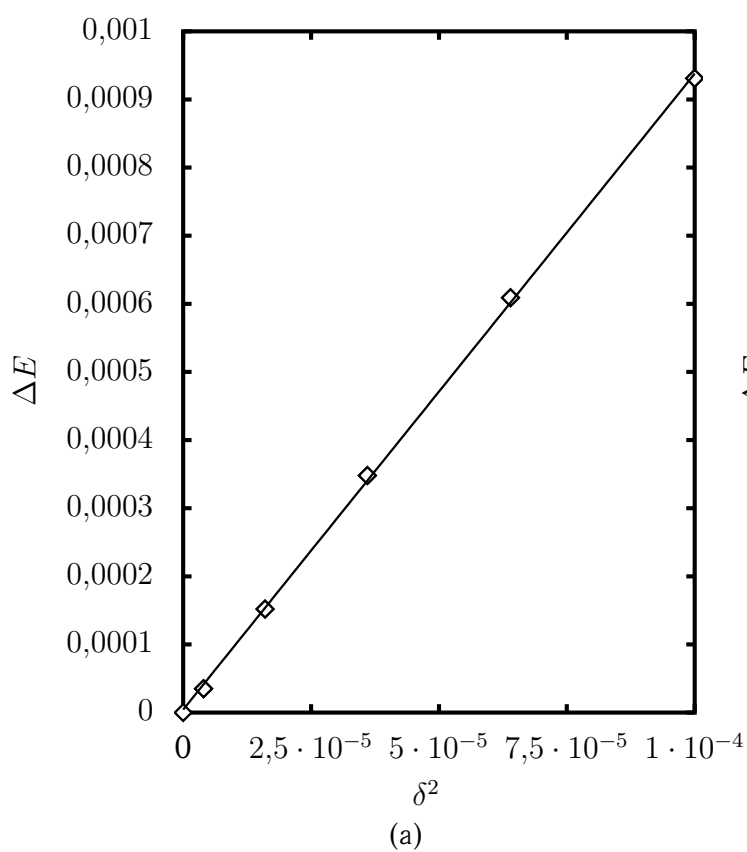


Рисунок 3.11: Зависимости разницы энергии от квадрата величины моноклинной бесконечно малой деформации для ОЦК ниобия. а) для величины деформации  $\delta = \pm 0.01$ , б)  $\delta = \pm 0.05$

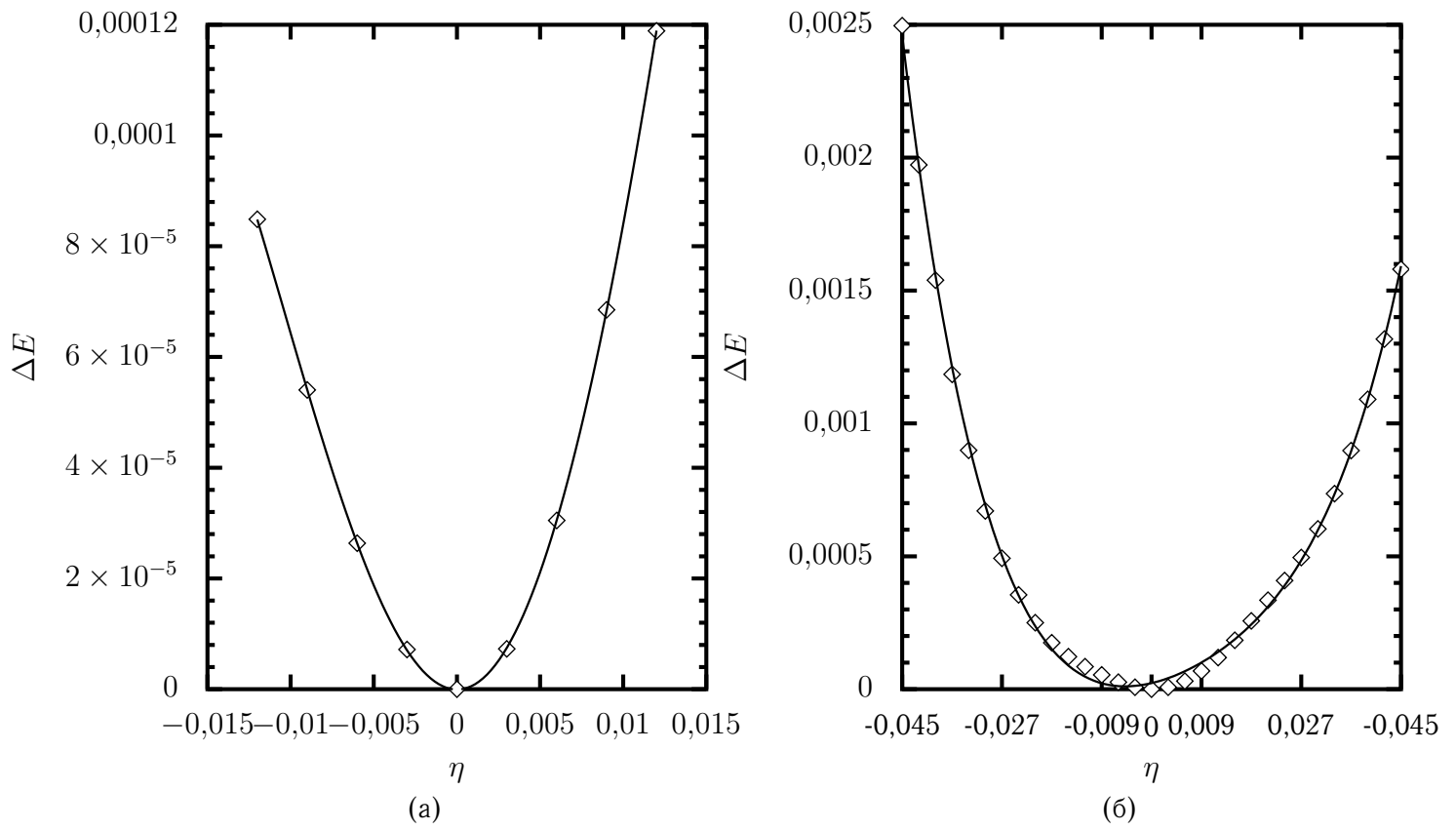


Рисунок 3.12: Зависимости разницы энергии от величины конечно малой деформации (схема 8 в таблице ) для ОЦК ниобия. а)  $\eta = \pm 0.01$  б)  $\delta = \pm 0.045$

Таблица 3.12: Упругие постоянные второго порядка ОЦК ниобия и их производные по давлению при  $P = 0$ .

Величина	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C'$	$B$	Источник
$C_{\alpha\beta}$	249,20	132,02	21,7	58,59	171,08	Эта работа
	246,2	132,9	28,7	56,65	170,7	Эксп. [72]
	252,7	133,2	29,4	59,8	261,8	Эксп. [73] (4.2 K)
	254,2	134	30,9	60,1	174	Эксп. [74]
	247	138	10,3	54	174,3	Расч. [34] (PAW GGA)
	–	–	16	–	–	Расч. [43] (FP LMTO)
$\frac{\partial C_{\alpha\beta}}{\partial P}$	5,8	3,41	1,37	1,19	4,08	Эта работа
	5,22	3,94	0,28	0,925	3,98	Эксп. [72]
	–	–	$1.34 \pm 0.13$	$1.45 \pm 0.15$	$4.14 \pm 0.49$	Эксп. [70]

Нелинейные упругие свойства ниобия при нулевых давлениях, рассчитанные в данной работе и приведённые в литературе, представлены в таблице 3.13. Расчёт и анализ нелинейных упругих свойств в ограниченном диапазоне деформаций, по сравнению с таковым для других изученных элементов, усложняется: малая величина деформации вводит в зависимость упругих постоянных третьего и более высоких порядков значительные артефакты расчёта. Стоит отметить, что упругие постоянные  $C_{123}$  и  $C_{456}$  имеют при нулевом давлении положительные значения, что не характерно для упругих постоянных третьего порядка. Как видно из данных 3.13 экспериментальное и полученное из теоретической оценки значение  $C_{456}$  также является положительным, однако существует значительное расхождение данных различных источников относительно величины этой постоянной. Вместе с этим стоит отметить, что положительные значения  $C_{123}$  и  $C_{456}$  удовлетворяют соотношению Коши, однако  $C_{144}$ , которая также должна иметь близкое к  $C_{123}$  и  $C_{456}$  значение, является отрицательной. С учётом сложности как экспериментального и так и теоретического получения упругих постоянных высших порядков, можно сказать о согласии полученных значений с экспериментом.

Таблица 3.13: Упругие постоянные третьего порядка Nb ( $P = 0$ ,  $\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma}$  даны в  $10^{-1}$  ГПа )

$-C_{111}$	$-C_{112}$	$-C_{123}$	$-C_{144}$	$-C_{456}$	источник
177.5	68.7	-23.1	44.1	-20.2	эта работа
$256.4 \pm 2.5$	$114.0 \pm 2.5$	$46.7 \pm 2.5$	$34.3 \pm 1$	$-13.7 \pm 0.5$	Эксп. [75]
—	—	$43.7 \pm 2.5$	$39.7 \pm 1$	$-9.4 \pm 0.5$	Теор. [76]

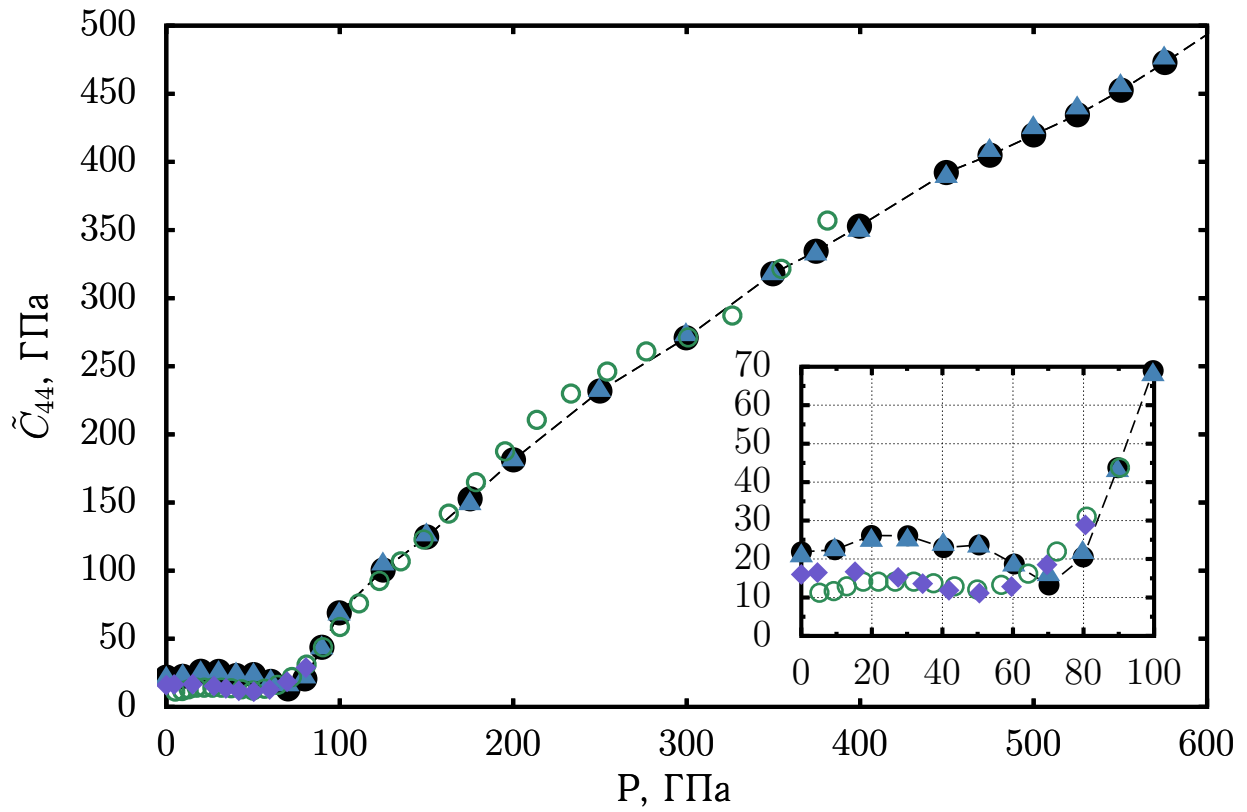
### Упругие свойства ниобия под давлением

Как видно из рисунка 3.13, зависимости упругих постоянных ниобия  $\tilde{C}'$  и  $\tilde{C}_{44}$  от давления имеют в диапазоне от 0 до 100 ГПа локальные минимумы. Стоит также отметить, что смягчение может быть зафиксировано только с учётом ограничений, наложенных на диапазон деформаций, учитывающихся при расчёте упругих постоянных. Для  $\tilde{C}_{44}$  наличие описанной особенности следует и из рассчитанных данных других авторов, выполненных различными методами. Давление, соответствующее локальному минимуму  $\tilde{C}_{44}$  в данной работе соответствует давлению 80 ГПа. Для сравнения (см вставку на графике 3.13a) расчёт методом FP-LMTO даёт минимум при  $P \approx 50$  ГПа. На рассчитанной в работе [34] зависимости  $\tilde{C}_{44}(P)$  выраженный минимум отсутствует, однако  $\tilde{C}_{44}$  практически не меняется с давлением до 60 ГПа, после чего начинает расти. С ростом давления расхождение результатов, выполненных в рамках различных методов расчёта становится незначительным.

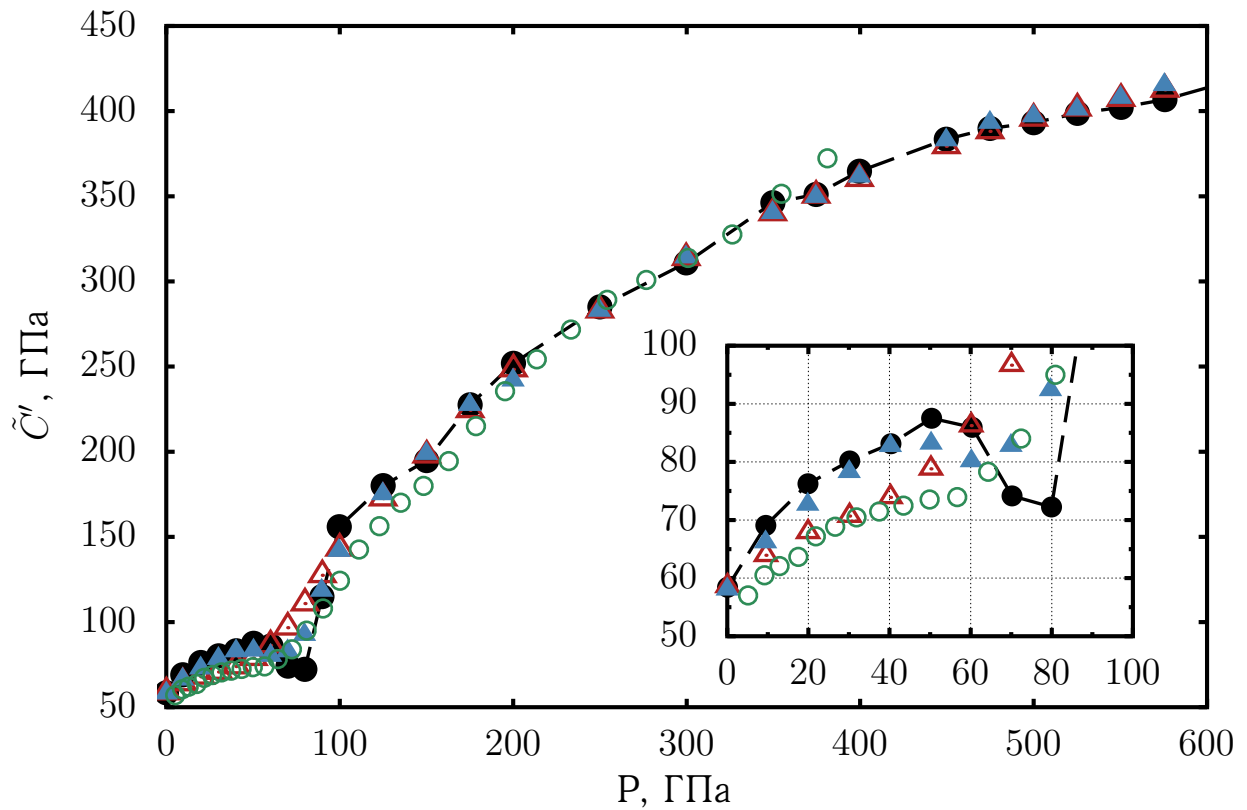
Похожее по характеру явление было обнаружено и для упругой постоянной  $\tilde{C}'$  (рисунок 3.13б). Различные методы расчёта, применяемые в рамках данной работы дают различное значение давления, соответствующего минимуму  $\tilde{C}'$ : метод конечных деформаций - 80 ГПа, метод бесконечно малых деформаций - 60 ГПа. Зависимость  $\tilde{C}'(P)$ , приведённая в работе [34] демонстрирует смягчение без явного минимума в диапазоне от 40 до 60 ГПа. Метод конечных деформаций при диапазоне деформаций  $\eta = \pm 0.045$  (красные треугольники с точкой на рисунке) не позволяет обнаружить смягчение. Метод конечных деформаций даёт более резкий и глубокий минимум, чем другие методы – значение упругой постоянной изменяется почти на 10 ГПа и при 90 ГПа резко начинает расти. Также как в случае с  $\tilde{C}_{44}$ , степень согласия различных методов расчёта  $\tilde{C}'$  увеличивается с ростом давления.

Результаты расчётов упругих постоянных методом малых конечных деформаций, а также коэффициент анизотропии  $A_Z$  приведены в таблице 3.14. Значение коэффициента анизотропии  $A_Z$  при 0 ГПа явно характеризует ниобий как анизотропный материал. При этом, важно учесть, что PAW+GGA расчёт даёт заниженное значение  $\tilde{C}_{44}$  по крайней мере при 0 ГПа и  $A_Z(0) = 0,5$ , что, тем не менее, не отменяет предыдущего утверждения. При 70 ГПа  $A_Z$  как и упругие постоянные  $\tilde{C}_{44}$  и  $\tilde{C}'$  имеет минимум, достигая значения 0,18. С давлением металл становится менее анизотропным и при 400 ГПа  $A_Z \approx 1$ . С ростом давления выше 400 ГПа  $A_Z \approx 1$  коэффициент анизотропии меняется не столь интенсивно как при более низких давлениях, эта особенность совпадает с наблюдаемыми особенностями упругого поведения. Максимальное согласие данных, полученных различными методами также наблюдается в диапазоне 200 - 400 ( $A_Z=0,72-1,19$ ) ГПа.

Нелинейные упругие свойства ниобия под давлением также были рассчитаны в данной работе. Данные приведены для справки в приложении. Однако следует учесть, что уменьшение диапазона деформаций значительно понижает точность расчётов  $\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma}$ .



(a)



(b)

Рисунок 3.13: Зависимость от давления сдвиговых упругих постоянных ОЦК ниобия: а)  $\tilde{C}_{44}$ , б)  $\tilde{C}' = (\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})/2$ . Чёрные круги и синие сплошные треугольники - величины, рассчитанные в данной работе из соотношения конечная малая деформация - энергия и бесконечно малая деформация - энергия; красные пустые треугольники с точкой – рассчитанные в данной работе из соотношения конечная малая деформация - энергия ( $\eta = \pm 0.045$ ); зелёные круги - результаты работы [34]; фиолетовые ромбы -  $\tilde{C}_{44}$  рассчитанная в работе [43]. Пунктирная линия нанесена для удобства просмотра.

Таблица 3.14: Уравнение состояния и упругие свойства ниобия ( $P$  и  $\tilde{C}_{\alpha\beta}$  даны в ГПа)

$V/V_0$	$P$	$\tilde{C}'$	$\tilde{C}_{11}$	$\tilde{C}_{12}$	$\tilde{C}_{44}$	$A_Z$
1	0,0	58,43	250,94	134,07	21,84*	0,37
0.951	9,52	69,07	299,98	161,84	22,40	0,32
0.907	19,90	76,25	338,58	186,09	26,12	0,34
0.872	30,18	80,17	376,68	216,35	26,04	0,32
0.842	40,34	83,12	414,06	247,82	22,97	0,28
0.815	50,39	87,50	459,20	284,19	23,66	0,27
0.793	60,38	85,94	476,70	304,82	18,70	0,22
0.772	70,22	74,15	496,42	348,12	13,25	0,18
0.754	79,93	72,26	506,08	361,57	20,55	0,28
0.737	89,71	114,95	606,01	376,10	43,73	0,38
0.722	99,75	155,94	711,06	399,18	68,99	0,44
0.689	125,06	180,12	815,44	455,20	100,43	0,56
0.661	150,12	194,83	897,91	508,25	124,71	0,64
0.638	175,19	227,53	1023,32	568,26	152,74	0,67
0.617	200,12	251,88	1128,49	624,73	181,32	0,72
0.582	249,95	285,03	1320,44	750,38	231,80	0,81
0.554	299,76	310,92	1497,29	875,44	270,93	0,87
0.531	349,74	346,20	1691,13	998,73	317,89	0,92
0.52	374,65	351,11	1761,66	1059,44	334,46	0,95
0.511	399,63	364,69	1850,21	1120,82	352,87	0,97
0.493	449,68	383,48	2018,89	1251,93	392,25	1,02
0.485	474,87	389,86	2103,42	1323,70	404,93	1,04
0.478	500,03	393,24	2169,15	1382,66	419,77	1,07
0.471	525,29	398,69	2243,25	1445,87	434,55	1,09
0.464	550,47	402,23	2316,72	1512,27	452,66	1,13
0.457	575,67	406,76	2397,95	1584,44	472,96	1,16
0.451	601,03	414,07	2478,35	1650,22	494,38	1,19

### Электронная структура ниобия под воздействием деформации и давления

Электронная структура недеформированного ОЦК кристалла ниобия при нулевом давлении приведена на рисунке 3.14. Полученная электронная структура хорошо согласуется с результатами расчётов других авторов [44, 45]. Из графика видно, что точка с тройным вырождением  $\Gamma_{25'}$  (см направление  $\Gamma - H$  и  $P - \Gamma - N$ ) имеет очень небольшую (менее одного электрон вольта) разницу энергии с уровнем ферми. Эта особенность не свидетельствует о электронной нестабильности, однако очевидно, что положение уровня Ферми растёт с давлением, вследствие чего он пройдёт через  $\Gamma_{25'}$ .

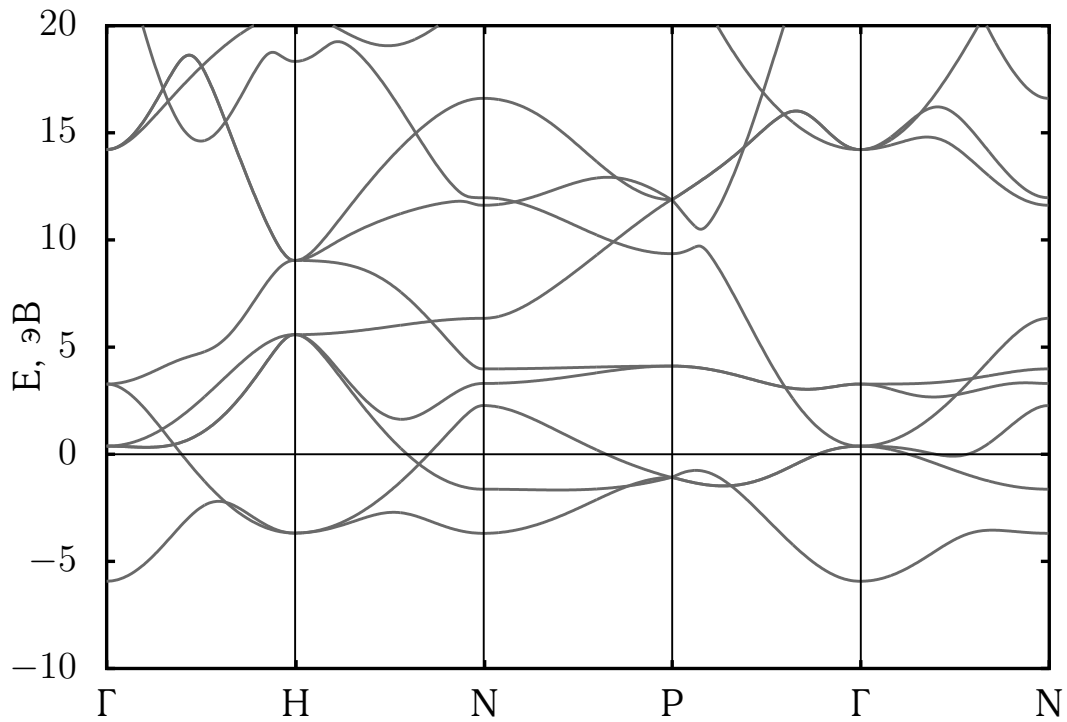


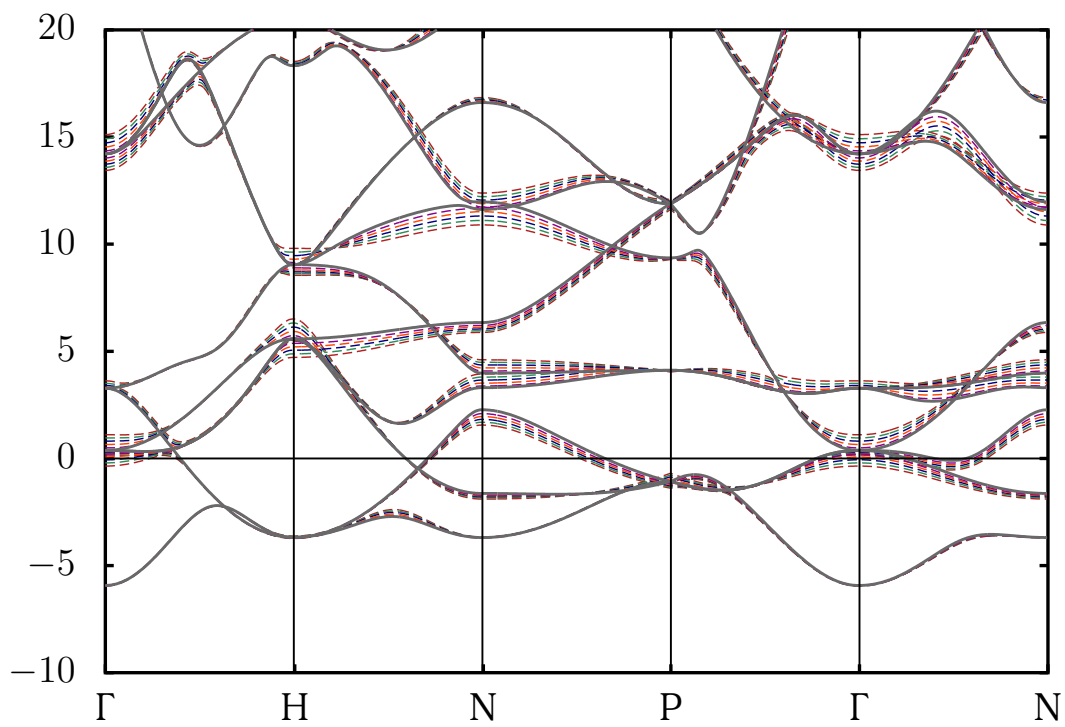
Рисунок 3.14: Зонная структура ОЦК ниобия в высокосимметричных направлениях при нулевых давлении и деформации, приведённая к уровню Ферми системы.

При наложении деформации симметрия решётки понижается, что приводит к снятию вырождений зонной структуры. Таким образом при изучении упругих свойств целесообразно рассматривать зонную структуру деформированного кристалла.  $\Gamma_{25'}$  под действием моноклинной и орторомбической деформаций расщепляется на три ветви (см. рисунок 3.15а и 3.15б соответственно). При этом видно, что разница энергий между исходной тройной точкой и соответствующими ветвями различна для моноклинной и орторомбической деформации. В случае моноклинной деформации искажение приводит к более широкому расщеплению ветвей.

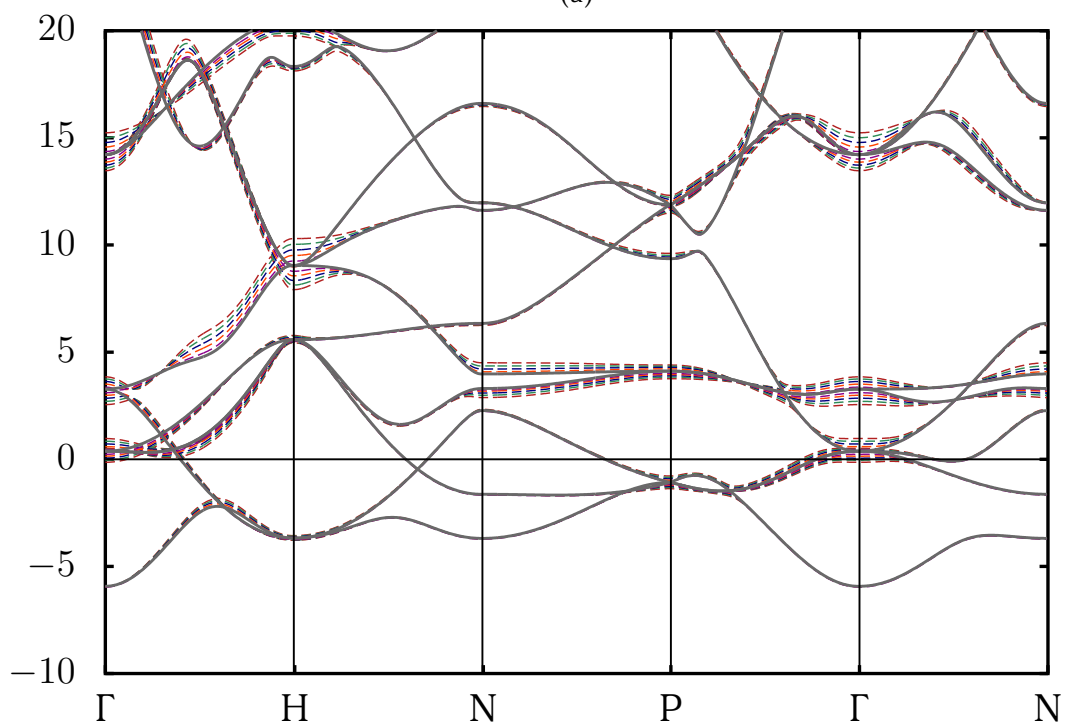
Уже при 0 ГПа невырожденные ветви пересекают уровень Ферми. В случае моноклинной деформации это происходит уже при  $\delta = 3\%$ , в случае орторомбической -  $\delta = 4\%$ . С ростом давления расщеплённые ветви также как и тройная точка недеформированной структуры пересекут энергию Ферми, вследствие чего можно ожидать проявления особенностей упругого поведения ОЦК ниобия именно при этих давлениях.

На рисунке 3.16 приведены данные о электронной структуре ОЦК фазы ниобия под действием моноклинной бесконечно малой деформации в диапазоне давлений от 0 до 150 ГПа. Аналогичные данные для случая орторомбической деформации приведены в приложении С.1/ Из графиков видно изменения взаимного положения расщеплённых ветвей и уровня Ферми.

Наблюдаемые эффекты, очевидно, вносят лишь небольшой вклад в упругую энергию системы. Однако, учитывая малую величину упругих постоянных ОЦК ниобия, даже с учётом погрешности расчёта, можно говорить о важности этих вкладов для данного материала.



(a)



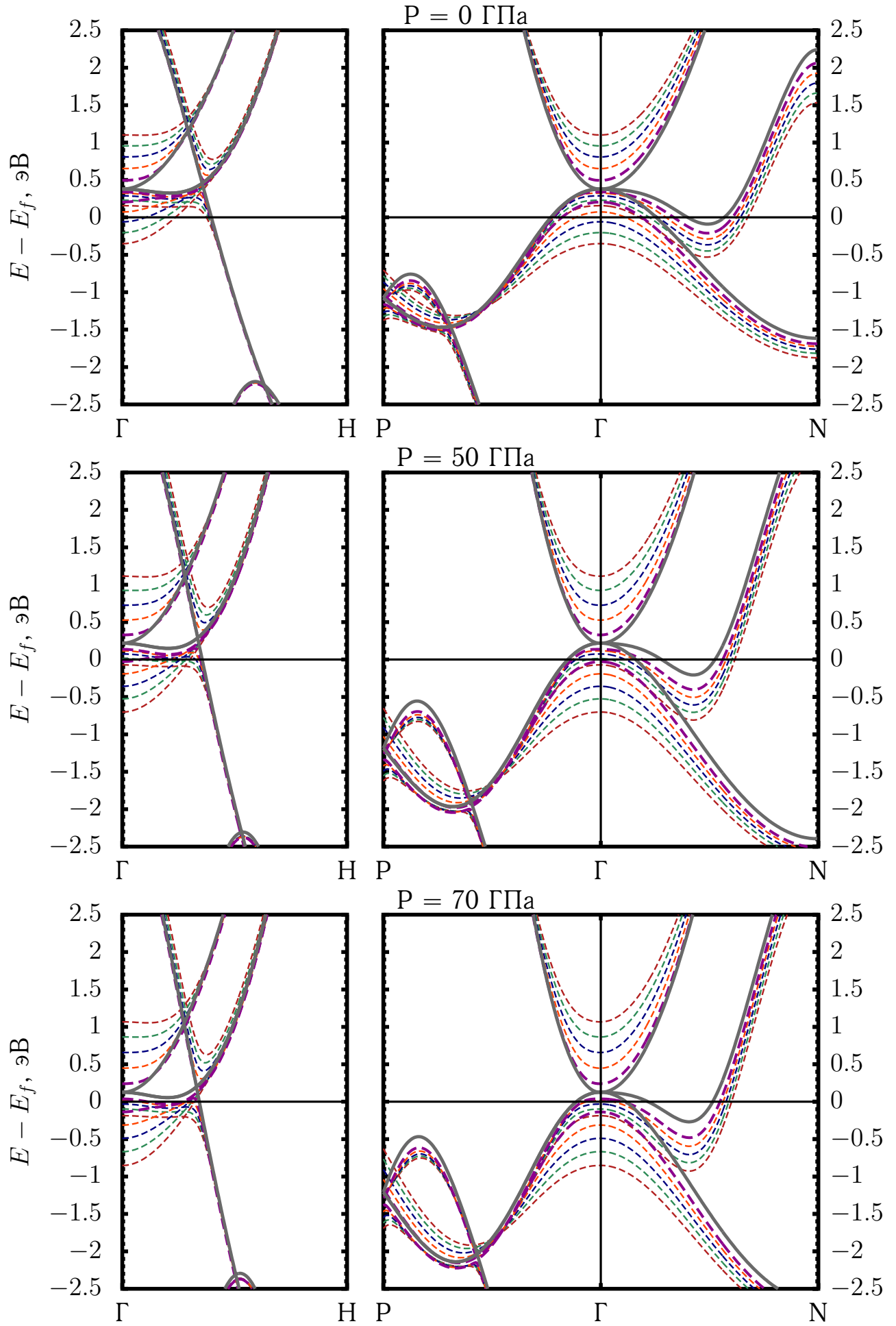
(б)

Рисунок 3.15: Зонная структура ОЦК ниобия под давлением и действием а) моноклинной и б) орторомбической деформаций. Серая линия - зонная структура недеформированной решётки - фиолетовая линия соответствует величине деформации 1%, оранжевая - 2%, синяя - 3%, зелёная - 4%, красная - 5%.



Пересечение средней по положению невырожденной ветви, соответствующей деформации  $\delta = 1\%$ , и уровня Ферми в случае моноклинной деформации достаточно точно совпадает с особенностью  $\tilde{C}_{44}(P)$  на графике 3.13а (см. врезку). В случае орторомбической деформации говорить о точном совпадении нельзя - стандартный метод расчёта  $\tilde{C}'$  демонстрирует небольшое смягчение при 60 ГПа, в то время как средняя по положению невырожденная ветвь при  $\delta = 1\%$  пересекает уровень Ферми при 80 ГПа. Вероятно, это связано с большей величиной  $\tilde{C}'$  и, как следствие, меньшим вкладом рассматриваемого явления в величину упругой постоянной. Это утверждение согласуется с характером особенности  $\tilde{C}''(P)$  - смягчение предваряется явным ростом  $\tilde{C}'$  и происходит на небольшую величину относительно значения упругой постоянной ( $\approx 3$  ГПа). Намного более явно смягчение просматривается при расчёте методом конечных малых деформаций. Поэтому требуется дальнейшее изучение сопровождающих деформацию, соответствующую схеме нагрузки 3, явлений электронной структуры под давлением.

По итогам результатов можно заключить, что смягчения упругих постоянных  $\tilde{C}'$  и  $\tilde{C}_{44}$  в ниобии отличаются по своей природе от аналогичных явлений в молибдене и вольфраме. Основной причиной смягчения упругих постоянных в ниобии являются особенности электронной структуры этого материала и её изменение с давлением и деформацией.



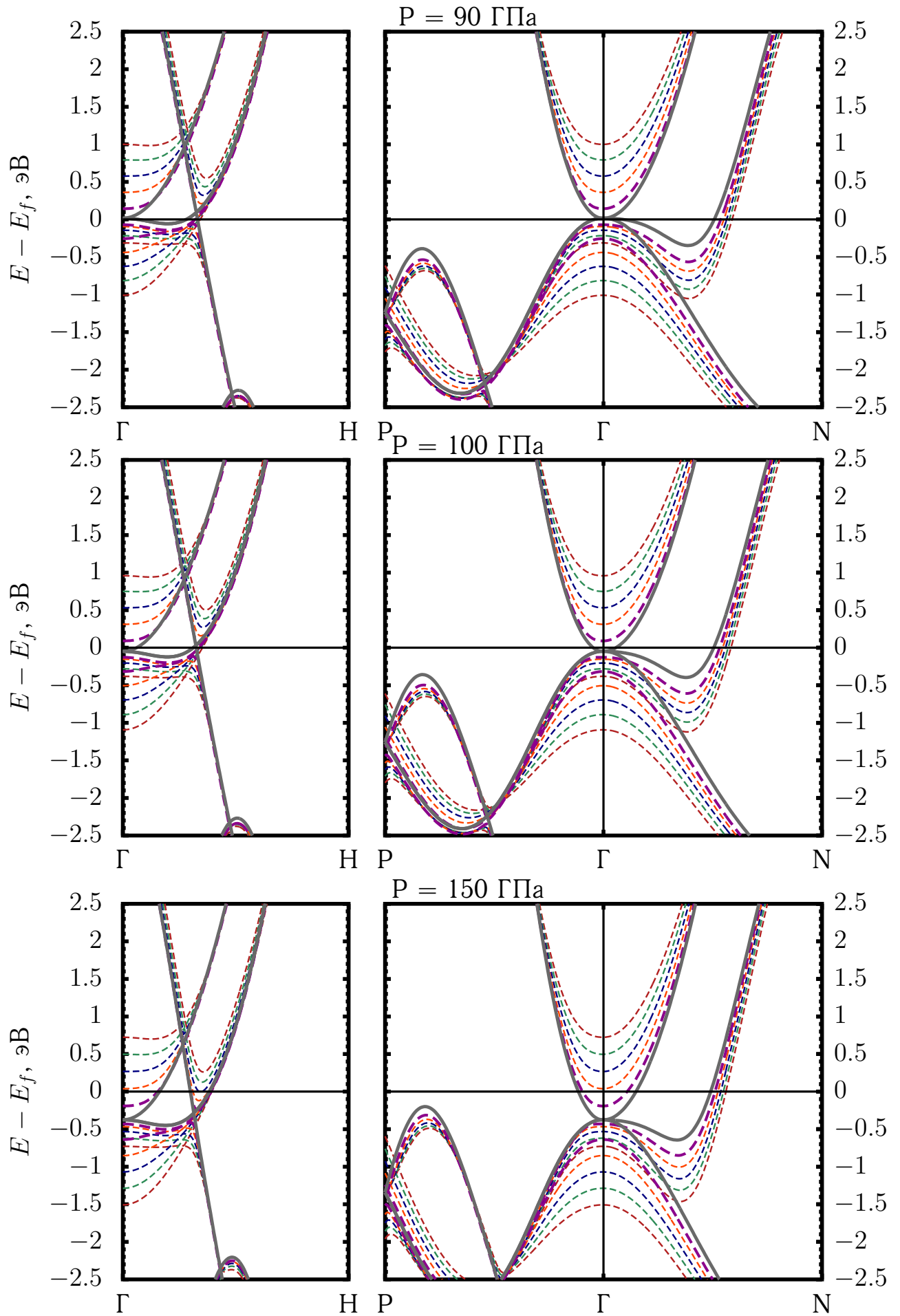


Рисунок 3.16: Зонная структура ОЦК ниобия под давлением и действием моноклинной деформации. Серая линия - зонная структура недеформированной решётки - фиолетовая линия соответствует величине деформации 1%, оранжевая - 2%, синяя - 3%, зелёная - 4%, красная - 5%.

## Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1. Метод вычисления упругих постоянных под давлением из соотношения энергия – конечная малая деформация реализован для кристаллов с гексагональной симметрией и применён к изучению упругих свойств ГПУ фазы рутения.
2. Метод вычисления упругих постоянных под давлением из соотношения напряжение – конечная малая деформация реализован для кристаллов с кубической решёткой и применён к ОЦК фазе вольфрама.
3. Продемонстрированы расхождения в описании упругих свойств методами конечных и бесконечномалых деформаций вблизи смягчений упругих модулей и фазовых превращений в изученных материалах. Расхождения связываются, в случае с ОЦК фаза молибдена и вольфрамом, с неявным учётом нелинейных вкладов в значениях упругих постоянных второго порядка, полученных методом бесконечномалых деформаций.
4. Исследованы механическая, электронную и динамическую стабильность переходных металлов: ОЦК фазы молибдена, вольфрама и ниобия, ГПУ фаза рутения. ОЦК фазы молибдена, вольфрама и ГПУ фаза рутения остаются динамические и механически стабильными в диапазоне давлений от 0 до 600 ГПа. ОЦК фаза ниобия претерпевает в диапазоне давлений 0-100 ГПа электронный топологический фазовый переход, в диапазоне от 100 до 600 ГПа. ОЦК фаза ниобия остаётся механически и электронно стабильным.
5. Описаны сопровождающие особенности упругого поведения исследуемых материалов особенности электронной структуры ГПУ фазы рутения, ОЦК фазы ниобия: высокая устойчивость ГПУ фазы рутения к давлениям и деформациям вследствие особенностей плотности электронных состояний, малая разница энергий точки с тройным вырождением  $\Gamma_{25'}$  зонной структуры ниобия и влияние на положение этой точки давления и деформации.

## Список литературы

1. Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar. / Leonid Dubrovinsky, Natalia Dubrovinskaia, Vitali B Prakapenka, Artem M Abakumov // *Nature communications*. — 2012. — jan. — Vol. 3. — P. 1163. — <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms2160>.
2. Elastic properties, lattice dynamics and structural transitions in molybdenum at high pressures / O. M. Krasilnikov, M. P. Belov, A. V. Lugovskoy et al. // *Computational Materials Science*. — 2014. — jan. — Vol. 81. — Pp. 313–318. — <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025613004916>.
3. Structural transformations at high pressure in the refractory metals / O. M. Krasilnikov, Yu. Kh. Vekilov, A. V. Lugovskoy et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2014. — Vol. 586. — Pp. S242–S245. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.151>.
4. Stability of the hcp Ruthenium at high pressures from first principles / A. V. Lugovskoy, M. P. Belov, O. M. Krasilnikov, Yu. Kh Vekilov // *Journal of Applied Physics*. — 2014. — sep. — Vol. 116, no. 10. — P. 103507. — <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/116/10/10.1063/1.4894167>.
5. Деформационные фазовые переходы в металлах при высоких давлениях / Ю. Х. Векилов, О. М. Красильников, М. П. Белов, А. В. Луговской // *Успехи физических наук*. — 2014. — sept. — Vol. 184, no. 9. — Pp. 967–973. — <http://ufn.ru/ru/articles/2014/9/d/references.html>.
6. Theory of Elasticity / L D Landau, E M Lifshitz, A M Kosevich, L P Pitaevski. — Oxford: Butterworth-Heinemann, 1986. — Vol. 7 of *Theoretical Physics*. — <http://books.google.ru/books?id=tpY-VkwCkAIC>.
7. Wallace Duane C. Thermoelastic Theory of Stressed Crystals and Higher-Order Elastic Constants // *Solid State Physics* / Ed. by Frederick Seitz Henry Ehrenreich, David Turnbull. — Academic Press, 1970. — Vol. Volume 25. — Pp. 301–404. — <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0081194708600107>.

8. *William S. Slaughter*. The Linearized Theory of Elasticity. — Basel: Birkhäuser Basel, 2002. — P. 543. — <http://www.springer.com/us/book/9780817641177>.
9. *Терстон Р.* Физическая акустика. Том 1 Методы и приборы ультразвуковых исследований / Ed. by Мэзон У. — Москва: "МИР 1966. — P. 589.
10. Lattice instabilities in metallic elements / Göran Grimvall, Blanka Magyari-Köpe, Vidvuds Ozoliš, Kristin a. Persson // *Reviews of Modern Physics*. — 2012. — jun. — Vol. 84, no. 2. — Pp. 945–986. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.84.945>.
11. *Gerlich D., Fisher E.S.* The high temperature elastic moduli of aluminum // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1969. — . — Vol. 30, no. 5. — Pp. 1197–1205. — <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022369769903771>.
12. *Czichos Horst, Saito T, Smith L.* Springer handbook of materials measurement methods. — 2006. — Vol. 9. — Pp. 229–280.
13. *Jayaraman a.* Ultrahigh pressures // *Review of Scientific Instruments*. — 1986. — Vol. 57, no. 6. — P. 1013. — <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/rsi/57/6/10.1063/1.1138654>.
14. Miniaturization techniques for obtaining static pressures comparable to the pressure at the center of the earth: X-ray diffraction at 416 GPa / Arthur L. Ruoff, Hui Xia, Huan Luo, Yogesh K. Vohra // *Review of Scientific Instruments*. — 1990. — Vol. 61, no. 12. — P. 3830. — <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/rsi/61/12/10.1063/1.1141509>.
15. *Kenichi Takemura, Singh Anil.* High-pressure equation of state for Nb with a helium-pressure medium: Powder x-ray diffraction experiments // *Physical Review B*. — 2006. — jun. — Vol. 73, no. 22. — P. 224119. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.224119>.
16. *Dewaele Agnès, Loubeyre Paul, Mezouar Mohamed.* Equations of state of six metals above 94 GPa // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2004. — Vol. 70. — Pp. 1–8.
17. Equation of state of bcc-Mo by static volume compression to 410GPa / Yuichi Akahama, Naohisa Hirao, Yasuo Ohishi, Anil K. Singh // *Journal of Applied Physics*. — 2014. — Vol. 116, no. 22. — P. 223504. — <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/116/22/10.1063/1.4903940>.
18. *Hixson R. S., Fritz J. N.* Shock compression of tungsten and molybdenum // *Journal of Applied Physics*. — 1992. — Vol. 71, no. 1992. — Pp. 1721–1728.

19. Structural Phase Transition of Vanadium at 69 GPa / Yang Ding, Rajeev Ahuja, Jinfu Shu et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 98, no. 8. — P. 85502. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.085502>.
20. Elastic phase transitions in metals at high pressures / O M Krasilnikov, Yu Kh Vekilov, I Yu Mosyagin et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2012. — Vol. 24, no. 19. — P. 195402. — <http://iopscience.iop.org/0953-8984/24/19/195402>.
21. Elastic constants of hexagonal transition metals: Theory / Lars Fast, J M Wills, Börje Johansson, O Eriksson // *Phys. Rev. B.* — 1995. — Vol. 51, no. 24. — Pp. 17431–17438. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.51.17431>.
22. Olijnyk H, Jephcoat A. P, Refson K. On optical phonons and elasticity in the hcp transition metals Fe, Ru and Re at high pressure // *Europhysics Letters (EPL)*. — 2001. — feb. — Vol. 53, no. 4. — Pp. 504–510. — <http://stacks.iop.org/0295-5075/53/i=4/a=504>.
23. Pandey D K, Singh Devraj, Yadawa P K. Ultrasonic Study of Osmium and Ruthenium // *Platinum Metals Review.* — 2009. — Vol. 53, no. 2. — Pp. 91–97. — <http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=0032-1400&volume=53&issue=2&page=91>.
24. Anomalous lattice dynamics of ruthenium / R. Heid, L. Pintschovius, W. Reichardt, K.-P. Bohnen // *Physical Review B.* — 2000. — may. — Vol. 61, no. 18. — Pp. 12059–12062. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.12059>.
25. Unusual lattice dynamics of vanadium under high pressure / Wei Luo, Rajeev Ahuja, Yang Ding, Ho-kwang Mao // *PNAS.* — 2007. — Vol. 104, no. 42. — Pp. 16428–16431. — <http://www.pnas.org/content/104/42/16428>.
26. Theoretical predictions of structural phase transitions in Cr, Mo, and W / P Söderlind, R Ahuja, O Eriksson et al. // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Vol. 49, no. 14. — Pp. 9365–9371. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.9365>.
27. Christensen Niels E, Ruoff Arthur L, Rodriguez C O. Pressure strengthening: A way to multimegabar static pressures // *Phys. Rev. B.* — 1995. — Vol. 52, no. 13. — Pp. 9121–9124. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.9121>.
28. Boettger J C. Relativistic effects on the structural phase stability of molybdenum // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 1999. — Vol. 11, no. 16. — Pp. 3237–3246. — <http://iopscience.iop.org/0953-8984/11/16/005>.

29. High-Pressure Melting of Molybdenum / A B Belonoshko, S I Simak, A E Kochetov et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — Vol. 92, no. 19. — Pp. 195701–195705. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.195701>.
30. Molybdenum at High Pressure and Temperature: Melting from Another Solid Phase / A B Belonoshko, L Burakovsky, S P Chen et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 100, no. 13. — Pp. 135701–135705. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.135701>.
31. Mikhaylushkin et al. Reply: / A. Mikhaylushkin, S. Simak, L. Burakovsky et al. // *Physical Review Letters*. — 2008. — jul. — Vol. 101, no. 4. — P. 049602. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.049602>.
32. Wang Bing, Zhang Guang Biao, Wang Yuan Xu. Predicted crystal structures of molybdenum under high pressure // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2013. — Vol. 556, no. 0. — Pp. 116–120. — <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838812022207>.
33. Lattice Dynamics and Thermodynamics of Molybdenum from First-Principles Calculations / Zhao-Yi Zeng, Cui-E Hu, Ling-Cang Cai et al. // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2010. — Vol. 114, no. 1. — Pp. 298–310. — <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp9073637>.
34. Elasticity of the superconducting metals V, Nb, Ta, Mo, and W at high pressure / L. Koči, Y. Ma, a. Oganov et al. // *Physical Review B*. — 2008. — jun. — Vol. 77, no. 21. — P. 214101. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.214101>.
35. High-Velocity Impact Phenomena / R.G. McQueen, S.P. Marsh, J.W. Taylor и др. — Elsevier, 1970. — C. 293–417. — <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124089501500124>.
36. X-ray diffraction study of nanocrystalline tungsten nitride and tungsten to 31 GPa / Yanzhang Ma, Qiliang Cui, Longhai Shen, Zhaoming He // *Journal of Applied Physics*. — 2007. — Vol. 102, no. 1. — P. 013525.
37. Bolef D. I., De Klerk J. Elastic Constants of Single-Crystal Mo and W between 77 and 500K // *Journal of Applied Physics*. — 1962. — Vol. 33. — P. 2311. — <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/33/7/10.1063/1.1728952?ver=pdfcov>.
38. Featherston F. H., Neighbours J. R. Elastic constants of tantalum, tungsten, and molybdenum // *Physical Review*. — 1963. — Vol. 130. — Pp. 1324–1333.



39. *Ruoff Arthur, Rodriguez C., Christensen Niels*. Elastic moduli of tungsten to 15 Mbar, phase transition at 6.5 Mbar, and rheology to 6 Mbar // *Physical Review B*. — 1998. — aug. — Vol. 58, no. 6. — Pp. 2998–3002. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.2998>.
40. Phonon Instabilities in fcc and bcc Tungsten [Phys. Rev. Lett. 79, 2073 (1997)] / K. Einarsdotter, B. Sadigh, G. Grimvall, V. Ozolis // *Physical Review Letters*. — 1997. — Vol. 79. — Pp. 5188–5188.
41. Many-body central force potentials for tungsten / G Bonny, D Terentyev, a Bakaev et al. // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. — 2014. — Vol. 22. — P. 053001. — <http://stacks.iop.org/0965-0393/22/i=5/a=053001?key=crossref.09700e1b9baf542f2ae962ead4ff5804>.
42. Fermi surface nesting and pre-martensitic softening in V and Nb at high pressures / A Landa, J Klepeis, P Söderlind et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2006. — jun. — Vol. 18, no. 22. — Pp. 5079–5085. — <http://stacks.iop.org/0953-8984/18/i=22/a=008?key=crossref.b8f9bda98f1ed444825debce4c678b3b>.
43. Stability in bcc transition metals: Madelung and band-energy effects due to alloying / a. Landa, P. Söderlind, a. V. Ruban et al. // *Physical Review Letters*. — 2009. — Vol. 103, no. December. — Pp. 1–4.
44. *Jani A R, Berner N E, Callaway K*. Band structure and related properties of bcc niobium // *Phys. Rev. B*. — 1988. — Vol. 38, no. 14. — Pp. 9425–9433. — <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.38.9425>.
45. Electron-phonon coupling in high-pressure Nb / John Tse, Zhiqiang Li, Kentaro Uehara et al. // *Physical Review B*. — 2004. — apr. — Vol. 69, no. 13. — P. 132101. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.132101>.
46. Lattice Dynamics of Molybdenum at High Pressure / Daniel L Farber, Michael Krisch, Daniele Antonangeli et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 96, no. 11. — P. 115502. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.115502>.
47. *Kresse G, Furthmüller J*. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B*. — 1996. — Vol. 54, no. 16. — Pp. 11169–11186. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
48. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / John P Perdew, J A Chevary, S H Vosko et al. // *Phys. Rev. B*. — 1992. — Vol. 46, no. 11. — Pp. 6671–6687. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.6671>.

49. *Perdew John P, Burke Kieron, Ernzerhof Matthias*. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — Vol. 78, no. 7. — P. 1396. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.1396>.
50. *Kresse G, Joubert D*. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B.* — 1999. — Vol. 59, no. 3. — Pp. 1758–1775. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
51. *Mosyagin И Ю*. Исследование нелинейных упругих свойств металлов пятой группы в рамках теории функционала плотности: Ph.D. thesis / ФГОУ ВПО Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». — 2015.
52. *Monkhorst Hendrik J, Pack James D*. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* — 1976. — Vol. 13, no. 12. — Pp. 5188–5192. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
53. *Methfessel M, Paxton A T*. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals // *Phys. Rev. B.* — 1989. — Vol. 40, no. 6. — Pp. 3616–3621. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.40.3616>.
54. *Blöchl Peter E, Jepsen O, Andersen O K*. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Vol. 49, no. 23. — Pp. 16223–16233. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.16223>.
55. *Burke Kieron*. The ABC of DFT // *QMBook*. — 2004. — P. 104. — <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:The+ABC+of+DFT#0>.
56. *Kohn W., Sham L. J*. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Physical Review*. — 1965. — . — Vol. 140, no. 4A. — Pp. A1133–A1138. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
57. *Perdew John, Burke Kieron, Wang Yue*. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system // *Physical Review B.* — 1996. — Vol. 54, no. 23. — Pp. 16533–16539.
58. *Vanderbilt David*. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism // *Phys. Rev. B.* — 1990. — Vol. 41, no. 11. — Pp. 7892–7895. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
59. *Blöchl P. E*. Projector augmented-wave method // *Physical Review B.* — 1994. — . — Vol. 50, no. 24. — Pp. 17953–17979. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
60. *Birch Francis*. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals // *Phys. Rev.* — 1947. — Vol. 71, no. 11. — Pp. 809–824. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.809>.

61. Universal features of the equation of state of solids / P Vinet, J H Rose, J Ferrante, J R Smith // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1989. — Vol. 1, no. 11. — P. 1941. — <http://stacks.iop.org/0953-8984/1/i=11/a=002>.
62. *Kittel Charles*. Introduction to Solid State Physics. — John Wiley & Sons, 1956.
63. *Vitos L*. Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers. — London: Springer-Verlag, 2007. — P. 237. — <http://www.springer.com/us/book/9781846289507>.
64. Свойства элементов / М Дриц, А Дриц, П Будберг, Н Кузнецов; Под ред. М. Е. Дриц. — Москва: Руда и металлы, 2003.
65. *He Duanwei, Duffy Thomas*. X-ray diffraction study of the static strength of tungsten to 69GPa. — 2006. — . — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.134106>.
66. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology / Ed. by K.-H. Hellwege, O Madelung. — Berlin Heidelberg New York Tokyo: Springer-Verlag, 1984. — Vol. 18 of *Group III: Crystal and Solid State Physics*.
67. *Berkegeay C., Bernard S*. First-principles equations of state and elastic properties of seven metals // *Phys. Rev. B*. — 2005. — . — Vol. 72. — P. 214101. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.214101>.
68. *Katahara K W, Manghnani M H, Fisher E S*. Pressure derivatives of the elastic moduli of BCC Ti-V-Cr, Nb-Mo and Ta-W alloys // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1979. — Vol. 9, no. 5. — P. 773. — <http://stacks.iop.org/0305-4608/9/i=5/a=006>.
69. *Moriarty John A*. Ultrahigh-pressure structural phase transitions in Cr, Mo, and W // *Phys. Rev. B*. — 1992. — Vol. 45, no. 5. — Pp. 2004–2014. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.2004>.
70. Second and third order elastic moduli of molybdenum monocrystal / F F Voronov, V M Prohorov, E L Gromnickaya, G G Ilina // *The Physics of Metals and Metallography*. — 1978. — Vol. 45, no. 6. — P. 94105.
71. Thermoelastic equation of state of molybdenum / Yusheng Zhao, Andrew C Lawson, Jiangzhong Zhang et al. // *Phys. Rev. B*. — 2000. — Vol. 62, no. 13. — Pp. 8766–8776. — <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.8766>.
72. *Gerlich D., Hart S., Whittall D*. Pressure derivatives of the elastic moduli of the rutile-structure difluorides // *Physical Review B*. — 1984. — Vol. 29, no. 4. — Pp. 2142–2147.

73. *Keith J. Carroll*. Elastic Constants of Niobium from 4.2 to 300K // *Journal of Applied Physics*. — 1965. — Vol. 36, no. 11. — P. 3689. — <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/36/11/10.1063/1.1703072>.
74. Temperature dependence of the elastic constants of niobium and lead in the normal and superconducting states / J. Trivisonno, S. Vatanayon, M. Wilt et al. // *Journal of Low Temperature Physics*. — 1973. — Vol. 12, no. 1-2. — Pp. 153–169.
75. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter / Ed. by K.-H. Hellwege, A. M. Hellwege. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. — Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag.
76. *Lubarda V.* New estimates of the third-order constants for isotropic aggregates crystals // *J. Mech. Phys. Solids*. — 1997. — Vol. 45, no. 4. — Pp. 471–490.

# Список рисунков

- 1.1 Безразмерный потенциал  $H$  в форме (1.41). Цветные линии соответствуют различным значениям  $a$ : красная линия –  $a = \frac{1}{4}$ , фиолетовая линия –  $a = \frac{2,1}{9}$ , зелёная линия –  $a = \frac{2}{9}$ , синяя линия –  $a = \frac{1,4}{9}$ . . . . . 20
- 1.2 Фононная дисперсия ГПУ рутения в высокосимметричных направлениях. Сплошная линия – фононный спектр при 0 ГПа, прерывистая –  $P = 600$  ГПа, белые круги – экспериментальные данные [24]. . . . . 28
- 1.3 Экспериментальные данные  $P = 0$  [46]: круги - продольные ветви, квадраты - поперечные ветви (ветви соответствуют  $\tilde{C}_{44}$ ), треугольники - поперечные ветви в направлении  $\Gamma - N$  (ветви соответствуют  $\tilde{C}'$ ), пунктирная линия - результаты расчёта при нулевом давлении, сплошная линия - результаты расчётов при  $P = 200$  ГПа. . . . . 29
- 1.4 Результаты расчётов фононной дисперсии ОЦК молибдена при высоких давлениях: сплошная линия - 900 ГПа, пунктирная - 1050 ГПа. Отрицательные значения соответствуют мнимым частотам. . . . . 29
- 3.1 Упругие постоянные и их комбинации ГПУ рутения при различных давлениях. а) демонстрирует соотношения 1.39а б) демонстрирует соотношения (1.39b) и (1.39c), а также экспериментальные данные: треугольники – рассчитанные значения  $\tilde{C}'$ , круги -  $\tilde{C}_{44}$ , сплошная красная линия - экспериментальные данные [22]. На кадрированном участке в увеличенном масштабе приведены рассчитанная зависимость  $\tilde{C}_{44}(P)$  и экспериментальные данные [22] в диапазоне 0-60 ГПа. . . . . 54
- 3.2 Плотность электронных состояний, приведенная к энергии Ферми при различных давлениях. Вклад d-электронов обозначен синей линией, p- зелёной линией, s- красной линией. . . . . 55

- 3.3 Уравнение состояния вольфрама. Чёрные круги и сплошная чёрная линия – данные, рассчитанные в рамках этой работы и соответствующий им результат регрессии уравнением состояния Бирча-Мурнагхама зависимости  $P(V)$ ; синие треугольники – данные динамического эксперимента [18], приведённые к 0 К; синяя линия – результат регрессии уравнением состояния Бирча-Мурнагхама зависимости  $P(V)$  экспериментальных работ [16,18,36,65]; синие треугольники – данные [18]; зелёные символы “х” – результаты расчёта, представленные в работе [39]. . . . . 56
- 3.4 Зависимости значений (а) и (b), рассчитанных различными методами, от давления. Черные круги - из соотношения термодинамическое напряжение-деформация. Красные круги – из соотношения полная энергия-конечная малая деформация, синие символы “х” – из соотношения напряжение-бесконечно малая деформация, зеленые символы “+” – из соотношения полная энергия-бесконечно малая деформация. Символы соединены пунктирными линиями для удобства просмотра. . . . . 59
- 3.5 Зависимость упругих постоянных ОЦК – вольфрама от давления. а)  $\tilde{C}_{44}$ , б)  $\tilde{C}' = (\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})/2$ . Данные полученные в нашей работе из соотношения конечная малая деформация - термодинамическое напряжение обозначены заполненными чёрными кругами и соединены пунктирной линией для удобства просмотра, полученные из соотношения энергия - бесконечно малая деформация, сохраняющая объем - синими треугольниками и соединены пунктирной линией для удобства просмотра. данные других авторов: [34] – зелёными кругами, [39] – красными ромбами. . . . . 61
- 3.6 Зависимость от давления сдвиговых упругих постоянных третьего порядка ОЦК фазы вольфрама: а)  $\tilde{C}_{111}$ , б) чёрные квадраты –  $\tilde{C}_{112}$ , синие треугольники –  $\tilde{C}_{155}$ , пунктирные линии соответствующих цветов –  $\tilde{C}_{112}$  и  $\tilde{C}_{155}$  – в) чёрные треугольники –  $\tilde{C}_{123}$ , синие ромбы –  $\tilde{C}_{144}$ . зелёные пятиугольники –  $\tilde{C}_{456}$ . . . . 63
- 3.7 Уравнение состояния молибдена. Чёрные круги - данные, рассчитанные в рамках этой работы; чёрная сплошная линия - и соответствующий им результат регрессии уравнением состояния Винета зависимости  $P(V)$ , построенное на данных, рассчитанных в рамках этой работы; зелёные квадраты - данные статического эксперимента [17] полученные при комнатной температуре; синие треугольники - данные динамического эксперимента [18], приведённые к 0 К. 64
- 3.8 Зависимость от давления сдвиговых упругих постоянных ОЦК молибдена: а)  $\tilde{C}_{44}$ , б)  $\tilde{C}' = (\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})/2$ . Чёрные круги и синие треугольники - величины, рассчитанные в данной работе из соотношения конечная малая деформация - энергия и бесконечно малая деформация - энергия, зелёные круги - результаты работы [34]. Пунктирные линии . . . . . 69

- 3.9 Зависимость от давления сдвиговых упругих постоянных третьего порядка ОЦК фазы молибдена: а)  $\tilde{C}_{111}$ , б) синие квадраты –  $\tilde{C}_{112}$ , чёрные треугольники –  $\tilde{C}_{155}$ , в) чёрные квадраты –  $\tilde{C}_{123}$ , синие треугольники –  $\tilde{C}_{144}$ , зелёные ромбы –  $\tilde{C}_{456}$ . . . . . 70
- 3.10 Уравнение состояния ниобия. Чёрные круги - данные, рассчитанные в рамках этой работы; чёрная линия - соответствующий им результат регрессии уравнением состояния Винетта зависимости  $P(V)$ , зелёная линия - тоже в диапазоне давления 0-300 ГПа.; синие треугольники - данные статического эксперимента [15], полученные при комнатной температуре. . . . . 71
- 3.11 Зависимости разницы энергии от квадрата величины моноклинной бесконечно-малой деформации для ОЦК ниобия. а) для величины деформации  $\delta = \pm 0.01$ , б)  $\delta = \pm 0.05$  . . . . . 73
- 3.12 Зависимости разницы энергии от величины конечно малой деформации (схема 8 в таблице ) для ОЦК ниобия. а)  $\eta = \pm 0.01$  б)  $\delta = \pm 0.045$  . . . . . 74
- 3.13 Зависимость от давления сдвиговых упругих постоянных ОЦК ниобия: а)  $\tilde{C}_{44}$ , б)  $\tilde{C}' = (\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})/2$ . Чёрные круги и синие сплошные треугольники - величины, рассчитанные в данной работе из соотношения конечная малая деформация - энергия и бесконечно малая деформация - энергия; красные пустые треугольники с точкой – рассчитанные в данной работе из соотношения конечная малая деформация - энергия ( $\eta = \pm 0.045$ ) ; зелёные круги - результаты работы [34]; фиолетовые ромбы -  $\tilde{C}_{44}$  рассчитанная в работе [43]. Пунктирная линия нанесена для удобства просмотра. . . . . 77
- 3.14 Зонная структура ОЦК ниобия в высокосимметричных направлениях при нулевых давлении и деформации, приведённая к уровню Ферми системы. . . . . 79
- 3.15 Зонная структура ОЦК ниобия под давлением и действием а) моноклинной и б) орторомбической деформаций. Серая линия - зонная структура недеформированной решётки - фиолетовая линия соответствует величине деформации 1%, оранжевая - 2%, синяя - 3%, зелёная - 4%, красная - 5%. . . . . 80
- 3.16 Зонная структура ОЦК ниобия под давлением и действием моноклинной деформации. Серая линия - зонная структура недеформированной решётки - фиолетовая линия соответствует величине деформации 1%, оранжевая - 2%, синяя - 3%, зелёная - 4%, красная - 5%. . . . . 83
- С.1 Зонная структура ОЦК ниобия под давлением и действием орторомбической деформации деформации. Серая линия - зонная структура недеформированной решётки - фиолетовая линия соответствует величине деформации 1%, оранжевая - 2%, синяя - 3%, зелёная - 4%, красная - 5%. . . . . 102

## Список таблиц

1.1	Условия деформационных фазовых переходов в гексагональных кристаллах. . .	19
1.2	Условия деформационных фазовых переходов в кубических кристаллах. . . . .	19
1.3	Мягкие фононные моды, соответствующие им напряжения и сдвиговая фазы. .	21
1.4	Соотношения между модами распространения звука и упругими постоянными второго порядка для кристаллов с кубической симметрией [11] . . . . .	21
2.1	Взаимосвязь между $\tilde{C}_{\alpha\beta..}$ и $C_{\alpha\beta..}$ . . . . .	42
2.2	Различные схемы деформации гексагонального кристалла. Не приведённые в таблице компоненты тензора $\eta$ равны нулю. Все не приведённые компоненты тензора $\eta$ равны нулю. $\Delta E_1/V_0 + \Delta E_2/V_0 = \frac{1}{2}A\eta^2$ и $\Delta E_3/V_0 = \frac{1}{6}B\eta^3$ . . . . .	43
2.3	Взаимосвязь между $\tilde{C}_{\alpha\beta..}$ и $C_{\alpha\beta..}$ . . . . .	44
2.4	Различные случаи деформации кубического кристалла и соответствующие им термодинамические напряжения. . . . .	45
3.1	Сравнение значений равновесных параметров решётки при нулевых давлениях и температуре полученных теоретически и экспериментально. . . . .	50
3.2	Упругие постоянные второго рода ГПУ рутения при нулевых температуре и давлении. . . . .	51
3.3	Уравнение состояния и упругие постоянные второго порядка ГПУ рутения при различных давлениях ( $T = 0$ К). Давление и упругие постоянные приведены в ГПа. . . . .	52
3.4	Упругие постоянные третьего порядка ГПУ рутения при различных давлениях и 0 К. Все значения приведены в $10^{-1}$ ГПа. . . . .	52
3.5	Параметры уравнение состояния вольфрама . . . . .	57
3.6	Упругие постоянные второго порядка вольфрама и их производные по давлению при $P = 0$ . . . . .	58
3.7	Уравнение состояния и упругие свойства вольфрама ( $P$ и $\tilde{C}_{\alpha\beta..}$ даны в ГПа, $\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma..}$ в $10^{-1}$ ГПа ) . . . . .	62
3.8	Параметры уравнение состояния молибдена . . . . .	65
3.9	Упругие постоянные второго порядка и их производные по давлению при $P = 0$ . . . . .	66
3.10	Уравнение состояния и упругие свойства молибдена ( $P$ и $\tilde{C}_{\alpha\beta..}$ даны в ГПа, $\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma..}$ в $10^{-1}$ ГПа ) . . . . .	67
3.11	Параметры уравнение состояния ниобия . . . . .	72



3.12 Упругие постоянные второго порядка ОЦК ниобия и их производные по давлению при $P = 0$ . . . . .	75
3.13 Упругие постоянные третьего порядка Nb ( $P = 0$ , $\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma}$ даны в $10^{-1}$ ГПа ) . . .	75
3.14 Уравнение состояния и упругие свойства ниобия ( $P$ и $\tilde{C}_{\alpha\beta}$ даны в ГПа) . . . .	78
A.1 Различные схемы деформации гексагонального кристалла. Не приведённые в таблице компоненты тензора $\eta$ равны нулю. Все не приведённые компоненты тензора $\eta$ равны нулю. $\Delta E_1/V_0 + E_2/V_0 = \frac{1}{2}A\eta^2$ , $\Delta E_3/V_0 = \frac{1}{6}B\eta^3$ и $E_4/V_0 = \frac{1}{24}B\eta^4$ . . . . .	98
B.1 Уравнение состояния и упругие свойства вольфрама ( $P$ и $\tilde{C}_{\alpha\beta..}$ даны в ГПа, $\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma..}$ в $10^{-1}$ ГПа ) . . . . .	99

# Приложение А

## Вычисление упругих свойств кубических кристаллов из соотношения энергия - конечная малая деформация, схемы нагрузки

Таблица А.1: Различные схемы деформации гексагонального кристалла. Не приведённые в таблице компоненты тензора  $\eta$  равны нулю. Все не приведённые компоненты тензора  $\eta$  равны нулю.  $\Delta E_1/V_0 + E_2/V_0 = \frac{1}{2}A\eta^2$ ,  $\Delta E_3/V_0 = \frac{1}{6}B\eta^3$  и  $E_4/V_0 = \frac{1}{24}B\eta^4$ .

№	A	B	C
1	$-P\eta + \frac{1}{2}C_{11}\eta^2$	$\frac{1}{6}C_{111}\eta^3$	$\frac{1}{24}C_{1111}$
2	$-2P + C_{11} + C_{12}$	$\frac{1}{3}C_{111} + C_{112}$	$\frac{1}{12}C_{1111} + \frac{1}{3}C_{1112} + \frac{1}{4}C_{1122}$
3	$c_{11} - c_{12}$	0	$\frac{1}{12}c_{1111} - \frac{1}{3}c_{1112} + \frac{1}{4}c_{1122}$
4	$-3P + 32c_{11} + 3c_{12}$	$\frac{1}{2}c_{111} + 3c_{112} + c_{123}$	$\frac{1}{8}c_{1111} + c_{1112} + \frac{3}{4}c_{1122} + \frac{3}{2}c_{1123}$
5	$2c_{44}$	0	$\frac{2}{3}c_{4444}$
6	$-P + \frac{1}{2}c_{11} + 2c_{44}$	$\frac{1}{6}c_{111} + 2c_{155}$	$\frac{1}{24}c_{1111} + c_{1155} + \frac{2}{3}c_{4444}$
7	$-P + \frac{1}{2}c_{11} + 2c_{44}$	$\frac{1}{6}c_{111} + 2c_{144}$	$\frac{1}{24}c_{1111} + c_{1144} + \frac{2}{3}c_{4444}$
8	$6c_{44}$	$8c_{456}$	$4c_{4444} + 12c_{4455}$
9	$c_{11} - c_{12} + 2c_{44}$	0	$\frac{1}{12}c_{1111} - \frac{1}{3}c_{1112} + \frac{1}{4}c_{1122} +$ $+2c_{1155} - 2c_{1266} + \frac{2}{3}c_{4444}$
10	$c_{11} - c_{12} + 2c_{44}$	$2c_{144} - 2c_{155}$	$\frac{1}{12}c_{1111} - \frac{1}{3}c_{1112} + c_{1155} -$ $-2c_{1255} + \frac{2}{3}c_{4444}$
11	$-P + \frac{1}{2}c_{11} + 6c_{44}$	$\frac{1}{6}c_{111} + 2c_{144} + 4c_{155} + 8c_{456}$	$\frac{1}{24}c_{1111} + c_{1144} + 2c_{1155} + 8c_{1456} +$ $+2c_{4444} + 12c_{4455}$

## Приложение В

### Упругие свойства вольфрама под давлением из соотношения энергия - конечная малая деформация

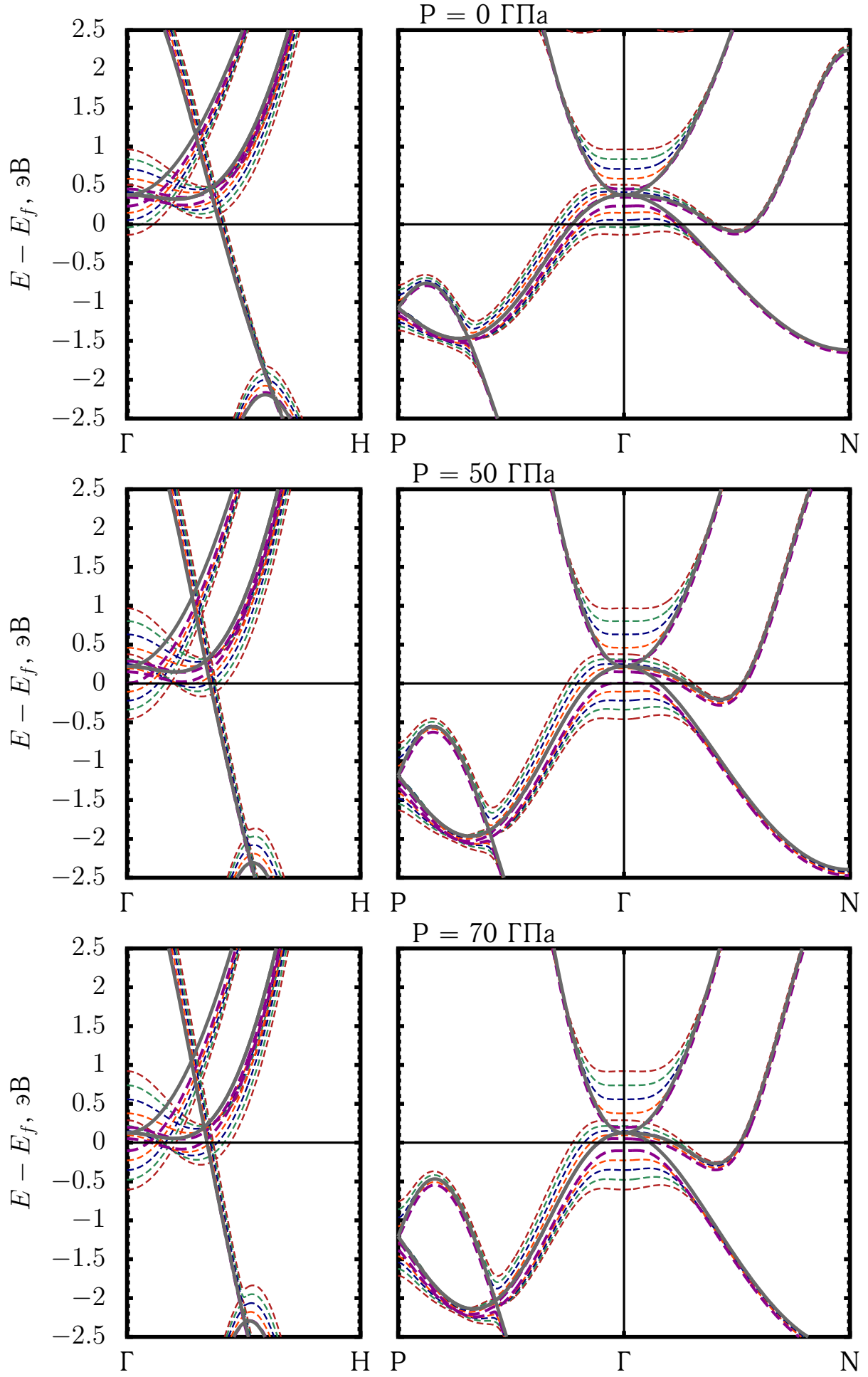
В таблице В.1 в целях сравнения с результатами 3.2.1 приведены данные о упругих свойствах вольфрама, вычисленные из соотношения энергия - конечная малая деформации.

Таблица В.1: Уравнение состояния и упругие свойства вольфрама ( $P$  и  $\tilde{C}_{\alpha\beta..}$  даны в ГПа,  $\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma..}$  в  $10^{-1}$  ГПа )

V/V0	$P$	$\tilde{C}'$	$\tilde{C}_{44}$	$\tilde{C}_{11}$	$\tilde{C}_{12}$	$-\tilde{C}_{111}$	$-\tilde{C}_{112}$	$-\tilde{C}_{123}$	$-\tilde{C}_{144}$	$-\tilde{C}_{155}$	$-\tilde{C}_{456}$
1	0.286	159.59	145.96	519.69	200.51	523.0	93.2	74.2	78.6	92.5	93.5
0.933	24.72	188.42	183.14	656.86	280.03	631.9	113.6	89.4	98.6	112.2	114.2
0.92	30.621	194.77	191.54	688.07	298.53	656.0	118.3	93.0	103.1	116.8	119.0
0.884	49.374	213.62	217.04	783.37	356.13	727.8	133.2	104.1	117.2	130.8	133.5
0.855	67.182	230.07	239.88	869.77	409.63	792.3	146.7	114.9	130.0	143.6	146.7
0.812	98.91	257.13	278.54	1016.88	502.62	898.2	170.7	132.6	152.4	165.7	169.4
0.784	123.731	276.23	307.41	1126.47	574.01	974.2	189.4	146.4	169.6	182.6	186.5
0.76	148.573	294.31	334.73	1232.79	644.17	1045.4	208.2	160.5	186.8	199.2	203.1
0.739	173.389	311.26	361.63	1336.06	713.54	1112.4	227.3	175.0	204.0	215.6	219.2
0.72	198.218	326.88	387.60	1436.44	782.69	1174.9	246.8	189.5	221.4	232.1	234.9
0.66	297.472	383.08	486.47	1822.95	1056.78	1408.4	326.0	249.0	290.7	296.9	293.8
0.617	396.869	428.01	581.56	2188.31	1332.29	1607.7	410.7	295.5	359.5	360.2	347.3
0.583	496.591	462.96	673.85	2536.08	1610.16	1777.1	494.4	337.9	426.2	420.5	396.9
0.555	596.657	487.35	762.95	2866.39	1891.69	1927.2	573.0	378.8	489.8	476.8	443.3

## **Приложение С**

**Зонная структура ОЦК фазы ниобия в  
высокосимметричных направлениях под  
давлением**



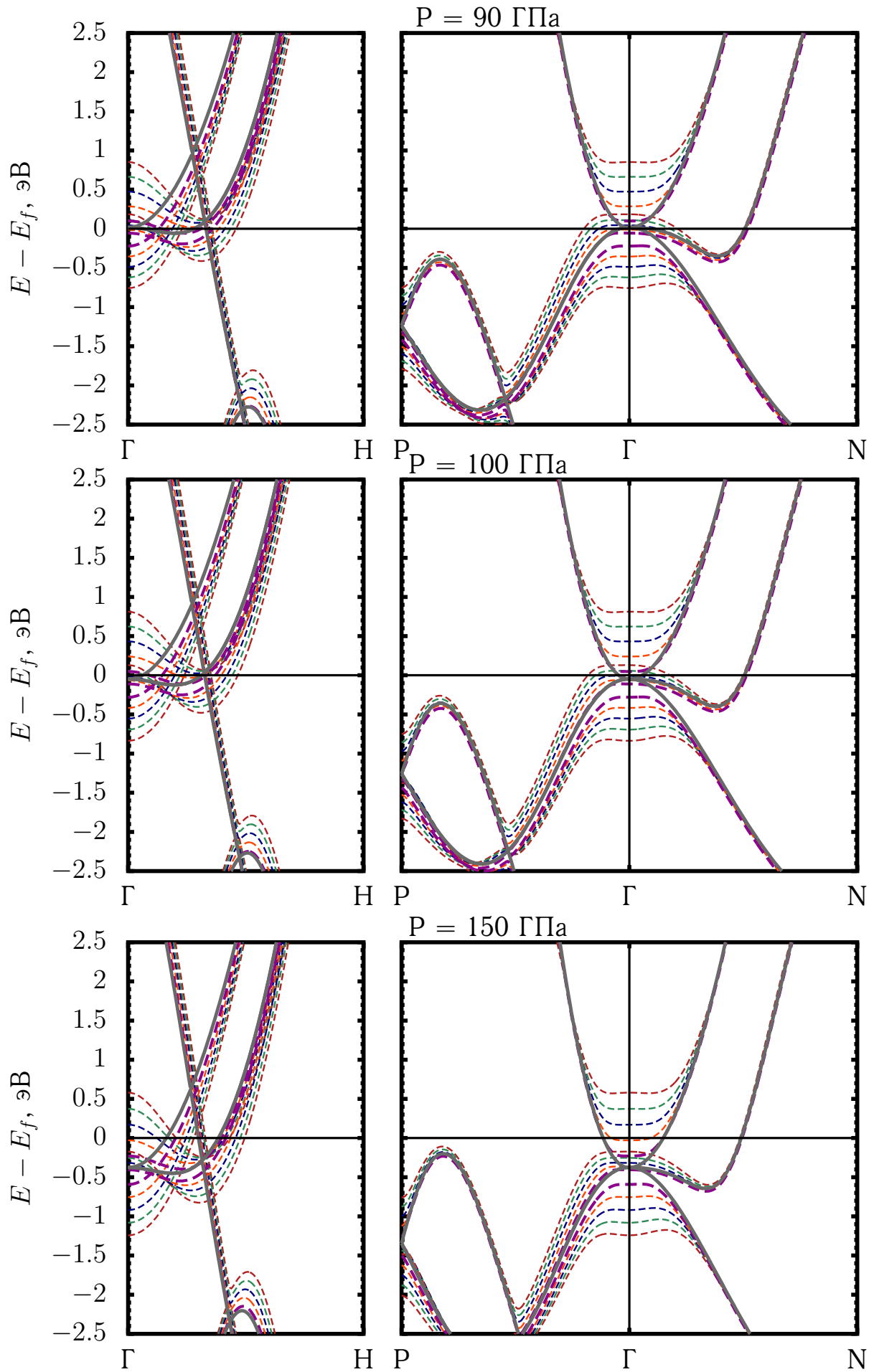


Рисунок С.1: Зонная структура ОЦК ниобия под давлением и действием орторомбической деформации. Серая линия - зонная структура недеформированной решётки - фиолетовая линия соответствует величине деформации 1%, оранжевая - 2%, синяя - 3%, зелёная - 4%, красная - 5%.