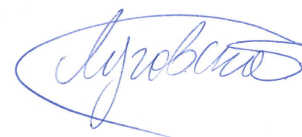


На правах рукописи



Луговской Андрей Вячеславович

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

Специальность 01.04.07 — “физика конденсированного состояния”

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2015

Работа выполнена в ФГОУ ВПО Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Векилов Юрий Хоренович
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный консультант: доктор физико-математических наук, с.н.с.
Красильников Олег Михайлович
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Официальные оппоненты: **Блантер Михаил Соломонович**
доктор физико-математических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники"

Иванов Олег Викторович
кандидат физико-математических наук, с. н. с.,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н.Лебедева
Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии
Российской академии наук

Защита состоится 24 декабря 2015 г. в 15:30 на заседании диссертационного совета Д. 212.132.08 при Национальном исследовательском технологическом университете "МИСиС" по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4, аудитория А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСИС» и сайте www.misis.ru.

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.ф.-м.н., профессор



С.И. Мухин

Общая характеристика работы

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 свойства и стабильность 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: объёмно-центрированной кубической фазы молибдена, вольфрама и ниобия, гексагональной плотноупакованной фазы 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 об 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 об 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' ОЦК 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,

который также обобщён автором на кристаллы с гексогональной симметрией, и метод вычисления упругих постоянных из соотношения термодинамического напряжения – 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. На всех этапах работы автору непосредственно участвовал в написании статей и обсуждении полученных результатов.

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 на-

учных 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.

Содержание работы

Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и приложения.

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной работы, обозначается разработанность темы, формулируется цель и ставятся задачи работы, представлены научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

Первая глава содержит обзор литературы, посвящённый теоретическим основам использованных в работе методов (разделы 1.1): даны различные определения тензора деформаций, термодинамические соотношения, описывающие поведение деформированного тела.

В данном исследовании в качестве тензора деформации используется тензор Лагранжа:

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

где $u_i = x'_i - x_i$ - i -тая компонента вектора смещения, определяющего изменение соответствующей координаты радиус вектора \mathbf{x} точки при деформации тела, $\alpha_{lk} = \frac{\partial x'_k}{\partial x_l}$ - коэффициенты трансформации, δ_{ik} - символ Кронекера.

Также рассматриваются искажения, заданные тензором бесконечно малых деформаций, в котором компоненты смещения u_l в (1) и их производные приняты малыми и опускаются при записи тензора деформации:

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

Применение метода бесконечно малых деформаций и тензора ϵ_{ik} при исследовании упругих свойств твёрдых тел в современной литературе является наиболее распространённым [6]. Однако использование этого метода не позволяет исследовать нелинейные упругие свойства в силу учёта только линейных смещений при описании деформированного состояния тела.

Упругие постоянные являются производными энергии деформируемого тела по компонентам соответствующего тензора деформации:

$$c_{ijkl} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}}, \quad (3)$$

в случае бесконечно малых деформаций, где V сохраняющийся при деформации объём $V = V_0$, E - внутренняя энергия системы при $T = 0$ К, и

$$\tilde{C}_{ijkl..} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^n H}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl..}} \quad (4)$$

в случае конечных деформаций, где V_0 - объём недеформированного состояния при данном давлении P , $H = E + PV$. Упругие постоянные \tilde{C} - эффективные упругие постоянные - полностью описывают упругое поведение кристалла под давлением вне зависимости от того, сохраняет ли тензор η объём кристалла.

Далее для упрощения записи используется нотация Фойгта, согласно которой индексы элементов тензора обозначаются следующим образом: $t_{11} = t_1$, $t_{22} = t_2$, $t_{33} = t_3$, $2t_{23} = t_4$, $2t_{13} = t_5$, $2t_{12} = t_6$.

Разложение термодинамических потенциалов E и H по компонентам тензора конечных (1) и бесконечно малых (2) деформаций имеет вид:

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \tilde{C}_{ij} e_i e_j + O(e^3), \quad (5)$$

где $\Delta E = E - E_0$ - разница между энергией деформированного E и недеформированного состояния E_0 .

$$\frac{\Delta H}{V} = \frac{1}{2!} \sum_{ijkl} \tilde{C}_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} + \frac{1}{3!} \sum_{ijklmn} \tilde{C}_{ikllmn} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} + \frac{1}{4!} \sum_{ijklmnpq} \tilde{C}_{ijklmn} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \eta_{pq} + \dots \quad (6)$$

Учёт симметрии кристалла сокращает число упругих постоянных, необходимых для описания отклика деформируемого кристалла. В случае ГПУ кристалла существует пять независимых упругих постоянных второго порядка и 10 упругих постоянных третьего порядка. Для кубических кристаллов число упругих постоянных второго порядка \tilde{C}_{ij} три - \tilde{C}_{11} , \tilde{C}_{12} и \tilde{C}_{44} , 6 упругих постоянных \tilde{C}_{ijk} третьего порядка.

В разделе 1.2 представлены сведения о теории механической и динамической стабильности твёрдого тела под давлением.

Из требования положительности квадратичной формы выражений (3) и (4), могут быть получены условия механической стабильности (критерии стабильности Борна):

$$\tilde{C}_{33}(\tilde{C}_{11} + \tilde{C}_{12}) - 2\tilde{C}_{13}^2 > 0, \quad (7a)$$

$$\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12} > 0, \quad (7b)$$

$$\tilde{C}_{44} > 0, \quad (7c)$$

Таблица 1: Условия деформационных фазовых переходов в кубических кристаллах.

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

для кристаллов с гексагональной кристаллической структурой,

$$\tilde{C}_{11} + 2\tilde{C}_{12} > 0, \quad (8a)$$

$$\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12} > 0, \quad (8b)$$

$$\tilde{C}_{44} > 0, \quad (8c)$$

для кристаллов с кубической кристаллической структурой.

Подобные критерии могут быть получены и для упругих постоянных более высокого порядка из выражения (6). Род фазового превращения, значение параметра порядка и давления фазового перехода могут быть определены с помощью теории фазовых переходов Ландау:

$$\frac{\Delta H}{V_0} = q\eta^2 + v\eta^3 + w\eta^4 + \dots \quad (9)$$

Параметром порядка в этом случае будет являться компонента тензора деформации η , а коэффициентами - комбинации упругих постоянных второго q , третьего v и четвёртого порядка w (см. таблицу 1 и [5]). Нарушение критериев стабильности в таком случае будет свидетельствовать о деформационном фазовом переходе в структуру высокого давления, обладающую пониженной по сравнению с исходной фазой симметрией (колонка Изменение симметрии в таблице 1).

В разделах 1.3 и 1.4 кратко дано описание экспериментальных методов получения высоких давлений и измерения упругих постоянных. В разделах 1.4-1.6 приводятся литературные данные о фазовой стабильности, упругих, динамических и электронных свойствах исследуемых материалах под давлением (разделы 1.4, 1.5, 1.6).

Во **второй главе** описаны методы используемые в работе.

Для расчётов полной энергии и напряжений, представленных в работе, использовался вычислительный пакет VASP (венский пакет первопринципных расчётов) [7]. Раздел 2.2 содержит общие сведения о Теории функционала плотности, а также приближений, с помощью которых проводились расчёты. Оп-

тимальные параметры расчёта выбирались с использованием методов, описанных в [8]. Энергия обрезания плоских волн в расчётах составляла не менее 600 эВ, массив К-точек составлял не менее 28x28x28 для кубических кристаллов, и 28x28x18 для ГПУ рутения. Для описания обмена и корреляции использовался метод обобщённого градиента плотности с параметризацией PW91 [9] (описан в разделе 2.4). Для описания ион-электронного взаимодействия использовался метод проектора присоединённых волн, реализованный в применяемом пакете [10] (описан в разделе 2.5).

В разделе 2.4 приведены сведения об уравнениях состояния, использованных в работе - уравнении Мурнагхама-Бирча и Винета. В 2.6 приведены методы расчёта упругих постоянных, применяемые в работе. В разделе 2.7.1 и 2.7.2 описана реализация методов расчёта упругих постоянных под давлением, не учитывающих явно нелинейный упругий вклад: метод расчёта упругих постоянных из соотношения энергия – бесконечно малая деформация из соотношения 3 и из закона Гука:

$$\sigma_i = \sum_j \tilde{C}_{ij} \epsilon_j, \quad (10)$$

где, σ_{ij} - напряжение, возникающее в кристалле под действием деформации ϵ_j . Реализация методов, учитывающих вклад нелинейных упругих свойств, описана в разделах 2.7.2 и 2.7.3: метод получения упругих постоянных расчёта из соотношения энергия – конечная малая деформация из выражения 4, а также из зависимости термодинамического напряжения от малой конечной деформации:

$$J \sigma_{kl} \gamma_{ik} \gamma_{jl} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial H}{\partial \eta_{ij}}, \quad (11)$$

где $J = \det|\alpha_{ij}|$, γ_{ij} - матрица, обратная α_{ij} .

В рассматриваемых нами случаях $c_{ijkl} = \tilde{C}_{ijkl}$, далее для упрощения записи для упругих постоянных, вне зависимости от метода получения, используется обозначение \tilde{C} .

В третьей главе приведены результаты расчёта упругих свойств, уравнения состояния и электронной структуры рутения, молибдена, вольфрама и ниобия, а также проанализирована механическая, и электронная стабильность этих материалов.

Как показано в разделе 1.3, экспериментальные данные об упругих свойствах изучаемых материалов под давлениями в мегабарном диапазоне в литературе практически отсутствуют. Вместе с тем, существует явный интерес к исследованию сжимаемости переходных металлов при сверхвысоких давлениях, что видно из большого числа экспериментальных и теоретических публикаций на эту тему. Эти данные использовались для сравнения рассчитанных в данной работе уравнений состояния изучаемых материалов в диапазоне от 0 до 600 ГПа.

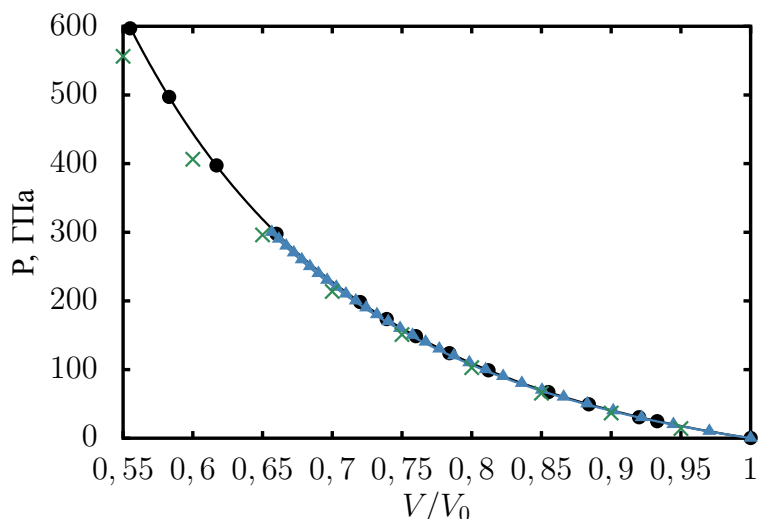


Рис. 1: Уравнение состояния ОЦК вольфрама. Чёрные круги и сплошная чёрная линия – данные, рассчитанные в рамках этой работы и соответствующий им результат регрессии уравнением состояния Мурнагана-Бирча зависимости $P(V)$; синяя линия – для зависимости $P(V)$ экспериментальных работ [11–14]; синие треугольники – данные динамического эксперимента [11], приведённые к 0 К; зелёные символы “х” – результаты расчёта [15].

В качестве примера в данном автореферате рассмотрено уравнение состояния вольфрама, представленное на рисунке 1. Сравнение литературных данных и данных расчёта проводилось в двух диапазонах давления: от 0 до 300 ГПа для сравнения с данными экспериментальных работ и от 0 до 600 ГПа для сравнения результатов PAW+GGA расчёта (данное исследование) с полнопотенциальным [15]. Данные работ [11–14] были объединены, для полученной зависимости $P(V)$, была проведена регрессия изотермическим уравнением Бёрча-Мурнагама третьего порядка [16].

Полученные из анализа параметры уравнения состояния вольфрама приведены в таблице 2. Рассчитанные данные хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Значения параметров уравнения состояния Мурнагана-Бирча практически не зависят от диапазона давления на котором производится регрессия (см. первые две строки таблицы). Значительные расхождения имеются только с расчётом [15] (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, можно отметить, что давление полученное методом PAW+GGA несколько завышено по сравнению с истинным.

Таблица 2: 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) [11–14]
15,717	265	4,38	Расч., Метод FP-LMTO (300 К) [15]
16,13	329	3,89	Расч., PAW GGA (0 К) [17]

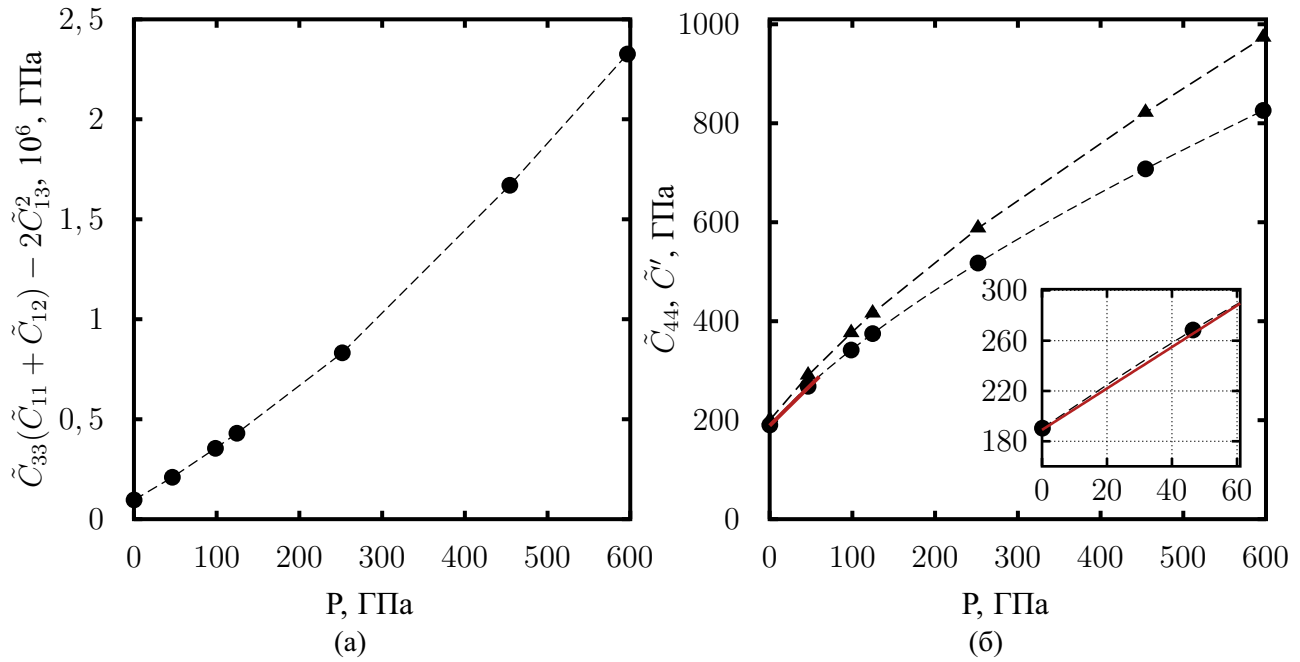


Рис. 2: Упругие постоянные и их комбинации ГПУ рутения при различных давлениях. а) демонстрирует соотношения 7а б) демонстрирует соотношения (7b) и (7c), а также экспериментальные данные: треугольники – рассчитанные значения \tilde{C}' , круги - \tilde{C}_{44} , сплошная красная линия - экспериментальные данные [20]. На кадрированном участке в увеличенном масштабе приведены рассчитанная зависимость $\tilde{C}_{44}(P)$ и экспериментальные данные [20] в диапазоне 0-60 ГПа.

Параметры уравнения состояния сжатия рутения при наиболее высоких из изученных давлений наименее качественно описываются применимыми в данной работе уравнениями состояния Винета [18] и Бирча-Мурнагана третьего порядка. Эта проблема вероятно может быть решена, как это сделано в аналогичном случае с рением [1], описанием $P(V/V_0)$ уравнением более высокого порядка. Рассчитанные данные о сжатии молибдена хорошо описываются уравнением состояния Винета и в диапазоне от 0 до 300 ГПа хорошо согласуются с данными динамического эксперимента, приведёнными к 0 К [11]. При этом как рассчитанные в данной работе, так и экспериментальные данные имеют значительные расхождения с результатами полнопотенциального расчёта [15]. Стоит отметить, что результаты [11] и [15] также имеют значительные расхождения. Параметры рассчитанного уравнения состояния ниобия хорошо согласуются с имеющимися данными статического эксперимента (0-134 ГПа) [19] и результатами расчёта, выполненного в рамках методов PAW+GGA.

По результатам изучения сжимаемости объектов исследования можно заключить, что первопринципные расчёты в рамках приближений PAW+GGA хорошо согласуются с доступными экспериментальными данными. Обнаруженные расхождения с результатами расчётных работ не противоречат наблюдаемому согласию.

В разделе 3.1 приведены результаты расчётов выполненных для ГПУ рутения. Показана замечательная стабильность этого металла к однородным сдви-

говым деформациям. Вывод делается на основе данных о выполнении критериев механической стабильности (7) с ростом давления в диапазоне от 0 до 600 ГПа (рисунок 2). Полученные данные при нулевом давлении сравниваются с доступными экспериментальными и теоретическими данными. Рассчитанное значение упругих постоянных второго порядка \tilde{C}_{44} от 0 до 60 ГПа сравнивается с результатами экспериментального исследования динамики решётки рутения [20]. Получено хорошее согласие с экспериментом.

Все упругие постоянные третьего порядка имеют отрицательное значение и монотонно растут по модулю с давлением за исключением \tilde{C}_{123} (таблица 3). Это, по-видимому, связано с тем фактом, что значения \tilde{C}_{123} получены не напрямую из коэффициентов полинома регрессии, а из арифметических операций с комбинациями упругих постоянных.

Для более глубокого понимания фундаментальных причин такого поведения была изучена плотность электронного состояния рутения (рисунок 3). Уровень Ферми рутения 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 объясняет стабильность ГПУ рутения под давлением и при низких температурах и, по-видимому, является фундаментальным объяснением высокой стабильности этого элемента.

Таблица 3: 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

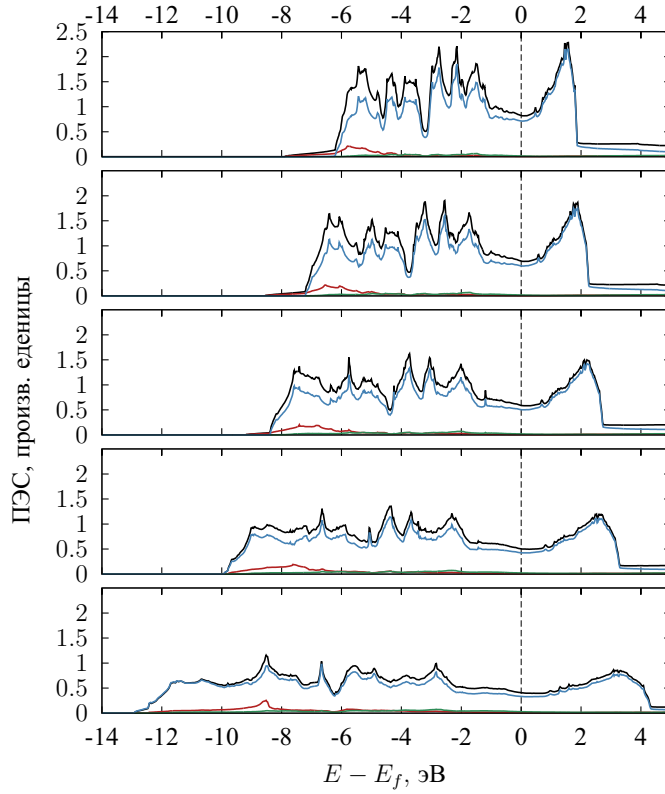


Рис. 3: Плотность электронных состояний, приведенная к энергии Ферми при различных давлениях. Вклад d-электронов обозначен синей линией, p - зелёной, s - красной, суммарная плотность - чёрной

В разделе 3.2.1 представлен расчёт упругих свойств вольфрама из соотношения термодинамическое напряжение - деформация. Расчёт данным методом с учётом давления проводится впервые; по этой причине проводится сравнение данной техники с уже реализованными ранее (рисунок 4). Расчёты упругой постоянной \tilde{C}_{44} дают хорошо совпадающие результаты (рисунок 4а), в то время как результаты расчётов \tilde{C}' при давлениях $P > 200$ ГПа заметно отличаются. В диапазоне давлений 400 – 600 ГПа относительная разница между методами расчёта \tilde{C}' из соотношений $E(\delta)$ и $t(\eta)$ достигает нескольких процентов.

Известно, что в указанном диапазоне упругая постоянная \tilde{C}' ОЦК вольфрам испытывает смягчение (рисунок 4б), расчёты при более высоких давлениях ($P > 1$ ТПа) показывают, что материал испытывает механическую [15] и динамическую [21] нестабильности, причём в обоих случаях нестабильность связана с нарушением критерия $\tilde{C}' > 0$.

Расхождение полученных разными методиками данных увеличивается с приближением к предполагаемой точке фазового перехода. При использовании для расчётов упругих постоянных второго порядка тензора бесконечно малых деформаций в полученных значениях неявно учитываются вклады порядков $n \leq 2$, влияние которых с давлением и приближением к точке фазового перехода становится всё более значимым. Было проделано сравнение вычисленных в данной работе зависимостей упругих постоянных второго порядка вольфрама

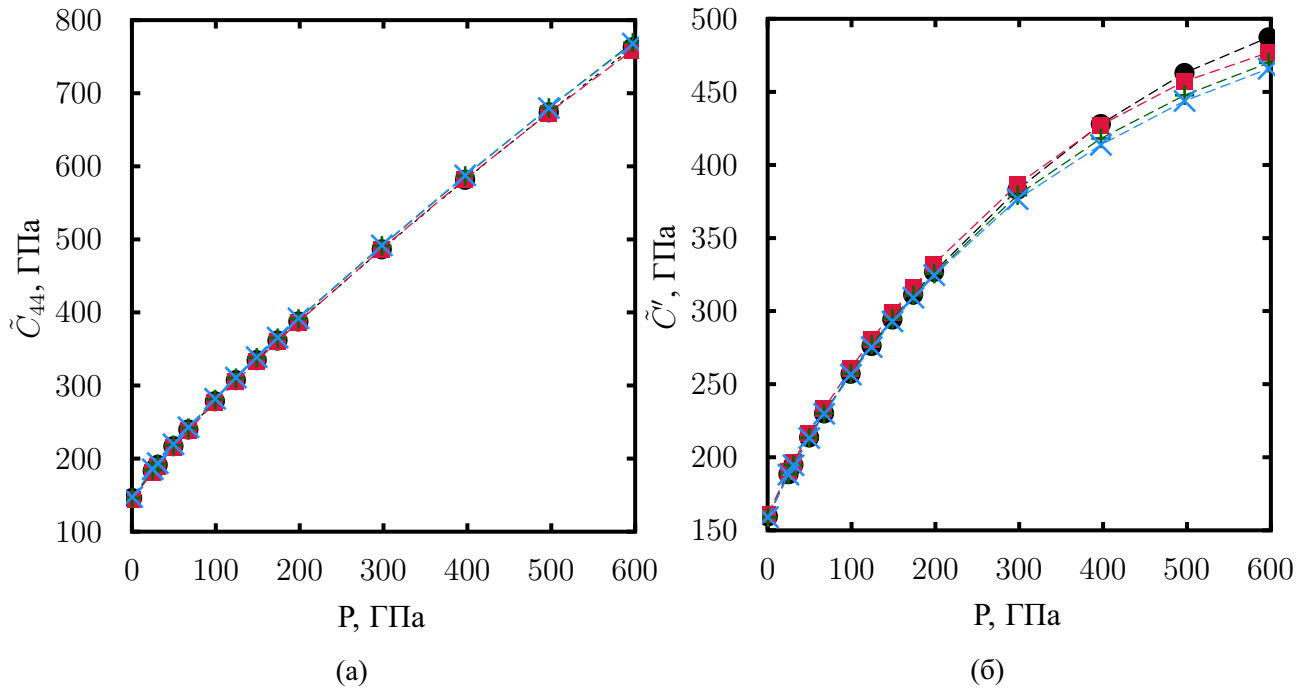


Рис. 4: Зависимости значений (а) и (б), рассчитанных различными методами, от давления. Чёрные круги - из соотношения термодинамическое напряжение - деформация. Красные круги – из соотношения полная энергия – конечная малая деформация, синие символы “х” – из соотношения напряжение – бесконечно малая деформация, зелёные символы “+” – из соотношения полная энергия – бесконечно малая деформация. Символы соединены пунктирными линиями для удобства просмотра.

с результатами работ других авторов (см. рисунок 5). Полученные в данной работе значения \tilde{C}_{44} (рисунок 5а) хорошо согласуются с результатами расчёта с использованием первопринципного псевдопотенциала [17], но значительно отличаются от полученных в рамках полнопотенциального расчёта [15]. Подобная неточность в оценке \tilde{C}_{44} с одной стороны характерна для расчётов методом первопринципного псевдопотенциала, с другой стороны, столь сильные различия результатов двух первопринципных методов расчёта могут говорить о ошибке, допущенной в [15]. В случае с \tilde{C}' (рисунок 5б) результаты данного исследования и работ [15, 17] практически совпадают до давлений 200 ГПа. Однако при более высоких давлениях наблюдается заметное (порядка 10%) различие между результатами всех трёх работ. Такой результат соответствует описанной выше тенденции – методы конечной и бесконечно малой деформаций дают различное описание упругих свойств вблизи смягчения упругой постоянной C' .

В молибдене (раздел 1.3.2), как и в вольфраме, с ростом давления наблюдается смягчение упругой постоянной \tilde{C}' (рисунок 6б). Данные об этом явлении в литературе отсутствуют. Вместе с тем условие стабильности (8а) (стабильность к растяжению-сжатию) и (8с) для ОЦК молибдена выполняется на всём изученном интервале давлений. В статье [2], опубликованной по предварительным результатам данной работы, давление, при котором \tilde{C}' обратится в ноль,

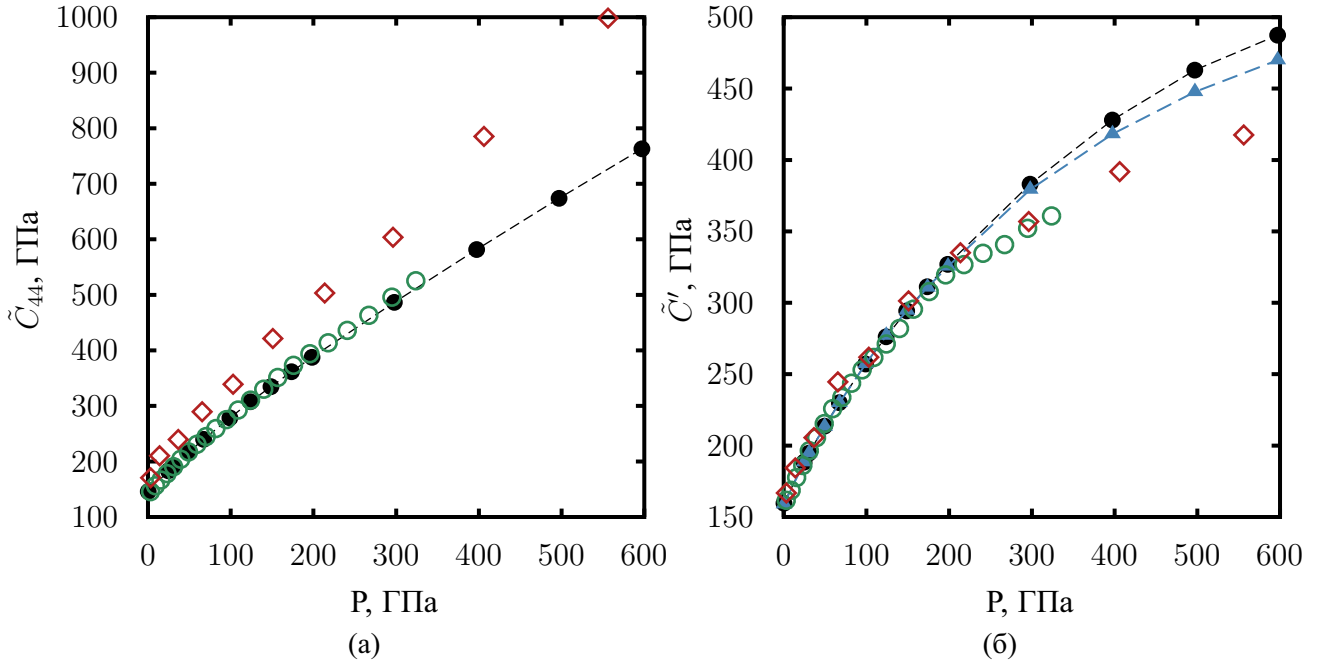


Рис. 5: Зависимость упругих постоянных ОЦК – вольфрама от давления. а) \tilde{C}_{44} , б) $\tilde{C}' = (\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})/2$. Значения, полученные в данной работе из соотношения конечная малая деформация - термодинамическое напряжение обозначены чёрными кругами, полученные из соотношения энергия - бесконечно малая деформация, сохраняющая объем - синими треугольниками. Данные соединены пунктирной линией для удобства просмотра. Данные других авторов: [17] – зелёными кругами, [15] – красными ромбами.

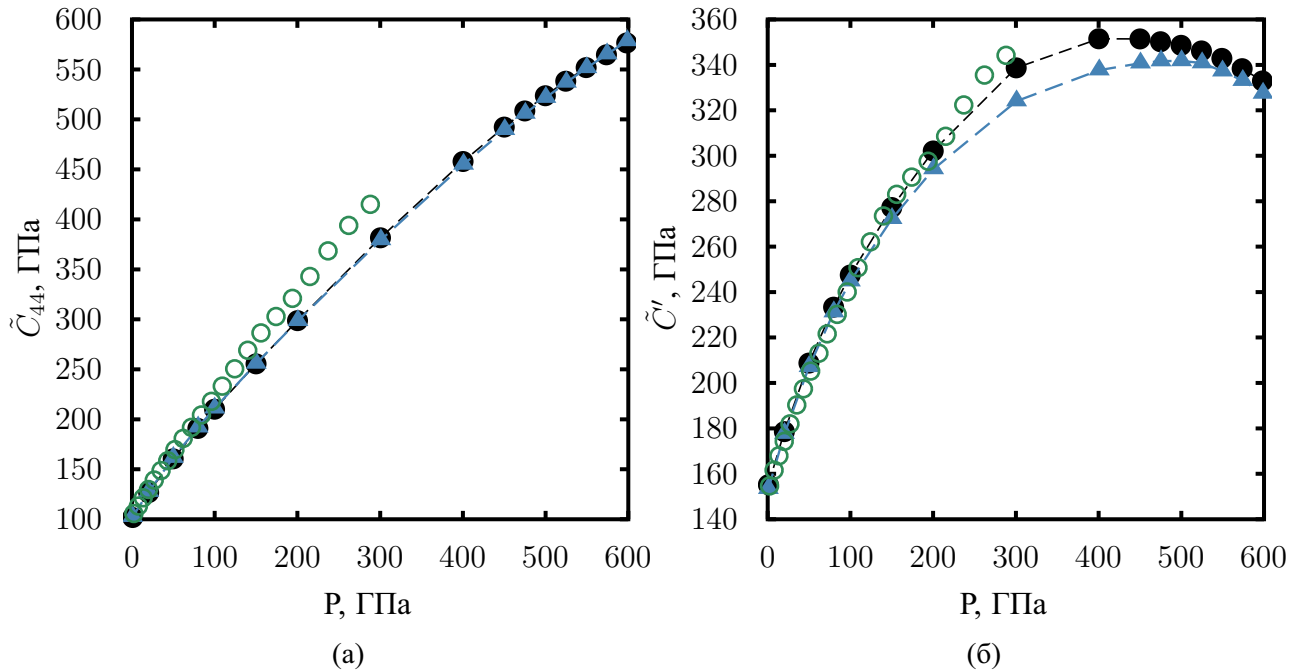


Рис. 6: Зависимость от давления сдвиговых упругих постоянных ОЦК молибдена: а) \tilde{C}_{44} , б) $\tilde{C}' = (\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})/2$. Чёрные круги и синие треугольники - величины, рассчитанные в данной работе из соотношения конечная малая деформация - энергия и бесконечно малая деформация - энергия, зелёные круги - результаты работы [17]. Пунктирные линии приведены для удобства просмотра.

составляет 1400 ГПа. Это значение 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.

Смягчение наблюдается и для зависимости упругих постоянных третьего порядка от давления (таблица 4). Упругие постоянные \tilde{C}_{111} и \tilde{C}_{123} , связанные с упругой постоянной \tilde{C}' , демонстрируют данную тенденцию при давлениях $P \approx 400$ ГПа. Известно [22, 23], что ОЦК молибден становится термодинамически неустойчивым при давлениях $P \approx 700$ ГПа. Таким образом, возможное деформационное фазовое превращение, обусловленное потерей устойчивости к сдвиговым деформациям, описываемым упругими постоянными \tilde{C}' (таблица 1), \tilde{C}_{111} и \tilde{C}_{123} при сверхвысоких давлениях не произойдёт.

Таблица 4: Уравнение состояния, упругие свойства молибдена и параметр анизотропии Зиннера $A_z = 2\tilde{C}_{44}/(\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})$ (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}
1,000	0,0	154,0	100,5	465,9	157,9	0,65	448,6	77,4	51,2	56,3	69,7	47,5
							359,8 ^a	131,1 ^a	57,2 ^a	22,1 ^a	86,8 ^a	55,4 ^a
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
0,790	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
0,554	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

^a Данные [25].

Данные расчёта упругих постоянных подтверждаются данными о динамике решётки ОЦК молибдена [2]. Поперечная мода, соответствующая упругой постоянной \tilde{C}' претерпевает сильное смягчение, а затем переходит в область мнимых частот в интервале давления 1000–1050 ГПа. Известно, [24] что смягчение упругой постоянной \tilde{C}' и динамическая нестабильность ОЦК решётки, связанная с соответствующей поперечной фононной модой, приводит к переходу 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.

В разделе 3.2.3 описаны результаты анализа механической и электронной стабильности ниобия в диапазоне давлений от 0 до 600 ГПа. Для этих целей были рассчитаны упругие постоянные второго и третьего порядка, а также зонная структура этого материала. Особенностью переходных металлов пятой группы является малая величина разницы между энергией Ферми и точки с тройным вырождением $\Gamma_{25'}$ (V - [26], Nb - рисунок 7, Ta - [27]). Вместе с тем материалы, так или иначе, демонстрируют особенности упругого поведения с ростом давления. ОЦК ванадий теряет стабильность к однородной моноклинной деформации при 69 ГПа, вследствие чего стабилизируется орторомбическая фаза. В тантале существует лишь небольшая особенность поведения \tilde{C}' и \tilde{C}_{44} при давлениях 100-200 ГПа.

В диапазоне давлений от 0 до 100 ГПа ниобий претерпевает электронный топологический переход [28,29]. Это явление также сопровождается острым минимумом упругих постоянных. В литературе смягчение упругой постоянной \tilde{C}_{44} обсуждается в работах [17,29,30], и хотя авторы связывают минимум с электронным топологическим переходом, сведения о механизме перехода в различных работах противоречат друг другу.

Таблица 5: 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}
1	0,0	58,43	250,94	134,07	21,84
0.872	30,18	80,17	376,68	216,35	26,04
0.842	40,34	83,12	414,06	247,82	22,97
0.815	50,39	87,50	459,20	284,19	23,66
0.793	60,38	85,94	476,70	304,82	18,70
0.772	70,22	74,15	496,42	348,12	13,25
0.754	79,93	72,26	506,08	361,57	20,55
0.737	89,71	114,95	606,01	376,10	43,73
0.722	99,75	155,94	711,06	399,18	68,99
0.661	150,12	194,83	897,91	508,25	124,71
0.617	200,12	251,88	1128,49	624,73	181,32

По результатам представленной работы и литературных данных наблюдается смягчение упругих постоянных \tilde{C}_{44} и \tilde{C}' (таблица 5 и рисунок 8). Стоит отметить, что данные о смягчении \tilde{C}' получены впервые в данной работе. Вычисление упругих постоянных ниобия требует высокого значения параметров расчёта, в противном случае острые минимумы зависимостей остаются практически незаметными [17,29].

В ходе расчётов электронной структуры ниобия был обнаружен ряд особенностей поведения этого металла под воздействием давления и сдвиговых деформаций. Под воздействием деформации происходит снятие вырождения электронной структуры, выражающееся как расщепление отдельных ветвей. Так три ветви, пересекающиеся в точки $\Gamma_{25'}$, под воздействием мо-

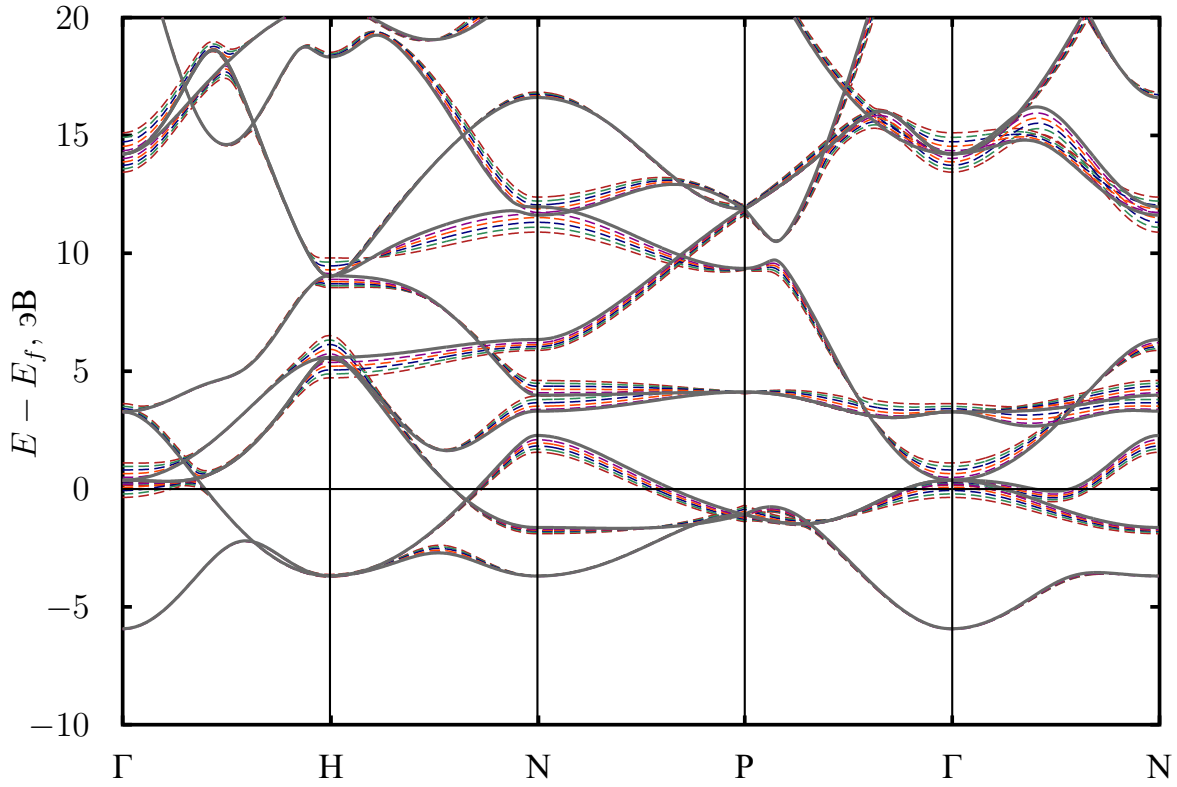


Рис. 7: Зонная структура ОЦК ниобия под давлением и воздействием моноклинной деформации. Серая линия - зонная структура недеформированной решётки - фиолетовая линия соответствует величине деформации 1%, оранжевая - 2%, синяя - 3%, зелёная - 4%, красная - 5%.

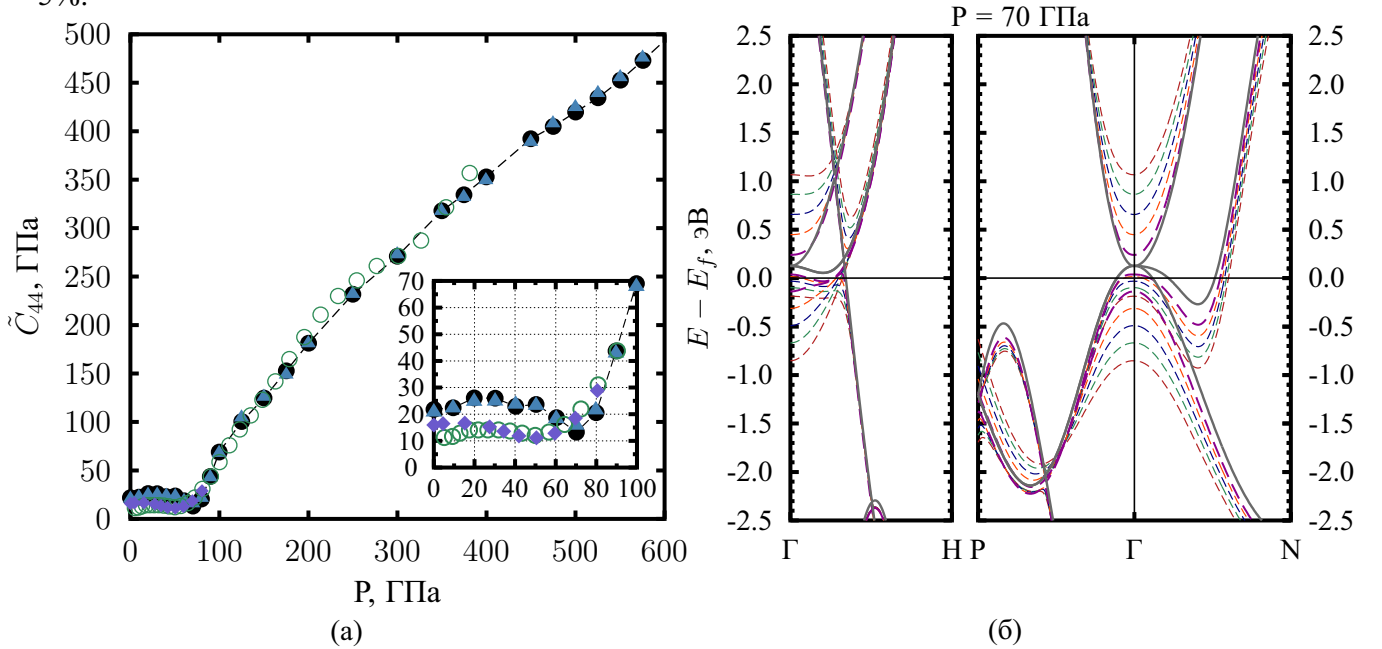


Рис. 8: а) Зависимость $\tilde{C}_{44}(P)$ ОЦК ниобия. Чёрные круги и синие сплошные треугольники - величины, рассчитанные в данной работе из соотношения конечная малая деформация - энергия и бесконечная малая деформация - энергия; зелёные круги - результаты работы [17]; фиолетовые ромбы - \tilde{C}_{44} рассчитанная в работе [30]. Пунктирная линия нанесена для удобства просмотра. б) Зонная структура ОЦК ниобия под давлением (70 ГПа) и действием моноклинной деформации различной величины. Обозначения соответствуют рисунку 7.

ноклинной или орторомбической деформации более не пересекаются. Под воздействием деформаций, превышающих 1% (рисунок 7), уже при 0 ГПа возникает особенность электронной топологии - ветви пересекают уровень Ферми в точке Г. С ростом давления E_f растёт, и даже в отсутствии деформации $\Gamma_{25'}$ пересечёт уровень Ферми при давлении $P \approx 90$ ГПа. В случае деформированной структуры это произойдёт раньше (8б). Центральная ветвь пересечёт уровень Ферми при $P = 70$ ГПа. Это значение соответствует давлению, при котором \tilde{C}_{44} имеет минимум (рисунок 8а). Энергетический эффект от расщепления ветвей зонной структуры при деформации 1% невелик, однако он является существенным с учётом низких значений упругих постоянных ниобия в диапазоне давления 0 – 100 ГПа. Таким образом, при исследовании влияния на упругие свойства ниобия изменений топологии электронной структуры необходимо принимать во внимание влияние деформации на её особенности.

В **заключении** приведены основные результаты работы:

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 бесконечно малых деформаций вблизи смягчений упругих модулей и фазовых превращений в изученных материалах. Расхождения связываются, в случае с ОЦК фазами молибдена и вольфрамом, с неявным учётом нелинейных вкладов в значениях упругих постоянных второго порядка, полученных методом бесконечно малых деформаций.
4. Исследованы механическая, электронная и динамическая стабильность переходных металлов: ОЦК фазы молибдена, вольфрама и ниобия, ГПУ фазы 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 стабильной.
5. Описаны сопровождающие особенности упругого поведения исследуемых материалов особенности электронной структуры ГПУ фазы рутения, ОЦК фазы ниобия: высокая устойчивость ГПУ фазы рутения к давлению и деформации вследствие особенностей плотности электронных состояний, ма-

лая 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. / Dubrovinsky L., Dubrovinskaia N., Prakapenka V. B., Abakumov A. M. // *Nature communications*. — 2012. — Vol. 3. — P. 1163.
2. Elastic properties, lattice dynamics and structural transitions in molybdenum at high pressures / Krasilnikov O. M., Belov M. P., **Lugovskoy A. V.** et al. // *Computational Materials Science*. — 2014. — Vol. 81. — P. 313–318.
3. Structural transformations at high pressure in the refractory metals / Krasilnikov O. M., Vekilov Yu. Kh., **Lugovskoy A. V.** et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2014. — Vol. 586. — P. S242–S245.
4. Stability of the hcp Ruthenium at high pressures from first principles / **Lugovskoy A. V.**, Belov M. P., Krasilnikov O. M., Vekilov Yu. Kh. // *Journal of Applied Physics*. — 2014. — Vol. 116, №. 10. — P. 103507.
5. Деформационные фазовые переходы в металлах при высоких давлениях / Векилов Ю. Х., Красильников О. М., Белов М. П., **Луговской А. В.** // *Успехи физических наук*. — 2014. — Т. 184, №. 9. — С. 967–973.
6. *Vitos L. Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers*. — London: Springer-Verlag, 2007. — 237 p.
7. *Kresse G., Furthmuller J.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B*. — 1996. — Vol. 54, №. 16. — P. 11169–11186.
8. *Мосягин И. Ю.* Исследование нелинейных упругих свойств металлов пятой группы в рамках теории функционала плотности: дисс. канд. физ.-мат. наук / Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». — 2015.
9. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H. et al. // *Phys. Rev. B*. — 1992. — Vol. 46, №. 11. — P. 6671–6687.
10. *Kresse G., Joubert D.* From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B*. — 1999. — Vol. 59, №. 3. — P. 1758–1775.

11. Hixson R. S., Fritz J. N. Shock compression of tungsten and molybdenum // *Journal of Applied Physics*. — 1992. — Vol. 71, №. 1992. — P. 1721–1728.
12. X-ray diffraction study of nanocrystalline tungsten nitride and tungsten to 31 GPa / Ma Y., Cui Q., Shen L., He Z. // *Journal of Applied Physics*. — 2007. — Vol. 102, №. 1. — P. 013525.
13. He D., Duffy T. X-ray diffraction study of the static strength of tungsten to 69GPa. — 2006. Vol. 73. — P. 134106.
14. Dewaele A., Loubeyre P., Mezouar M. Equations of state of six metals above 94 GPa // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2004. — Vol. 70. — P. 1–8.
15. Ruoff A., Rodriguez C., Christensen N. Elastic moduli of tungsten to 15 Mbar, phase transition at 6.5 Mbar, and rheology to 6 Mbar // *Physical Review B*. — 1998. — Vol. 58, №. 6. — P. 2998–3002.
16. Birch F. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals // *Phys. Rev.* — 1947. — Vol. 71, №. 11. — P. 809–824.
17. Elasticity of the superconducting metals V, Nb, Ta, Mo, and W at high pressure / Koči L., Ma Y., Oganov A. et al. // *Physical Review B*. — 2008. — Vol. 77, №. 21. — P. 214101.
18. Temperature effects on the universal equation of state of solids / Vinet P., Smith J. R., Ferrante J., Rose J. H. // *Phys. Rev. B*. — 1987. — Vol. 35. — P. 1945–1953.
19. Takemura K., Anil S. High-pressure equation of state for Nb with a helium-pressure medium: Powder x-ray diffraction experiments // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 73, №. 22. — P. 224119.
20. 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. — Vol. 53, №. 4. — P. 504–510.
21. Phonon Instabilities in fcc and bcc Tungsten [Phys. Rev. Lett. 79, 2073 (1997)] / Einarsdotter K., Sadigh B., Grimvall G., Ozolins V. // *Physical Review Letters*. — 1997. — Vol. 79. — P. 5188–5188.
22. Molybdenum at High Pressure and Temperature: Melting from Another Solid Phase / Belonoshko A. B., Burakovsky L., Chen S. P. et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 100, №. 13. — P. 135701–135705.

23. Mikhaylushkin et al. Reply: / Mikhaylushkin A., Simak S., Burakovsky L. et al. // *Physical Review Letters*. — 2008. — Vol. 101, N 4. — P. 049602.
24. Lattice instabilities in metallic elements /Grimvall G., Magyari-Köpe B., Ozolins V., Persson K. A. // *Reviews of Modern Physics*. — 2012. — Vol. 84, №. 2. — P. 945–986.
25. Second and third order elastic moduli of molybdenum monocrystal / Voronov F. F., Prohorov V. M., Gromnickaya E. L., Ilina G. G. // *The Physics of Metals and Metallography*. — 1978. — Vol. 45, №. 6. — P. 94105.
26. Verma A. K., Modak P. Structural phase transitions in vanadium under high pressure // *EPL (Europhysics Letters)*. — 2008. — Vol. 81, №. 3. — P. 37003.
27. Krakauer H. Self-consistent electronic structure of tantalum (001): Evidence for the primary role of surface states in driving reconstructions on tungsten (001) // *Phys. Rev. B*. — 1984. — Vol. 30. — P. 6834–6840.
28. Electron-phonon coupling in high-pressure Nb / Tse J., Li Z., Uehara K. et al. // *Physical Review B*. — 2004. — Vol. 69, №. 13. — P. 132101.
29. 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. — Vol. 18, №. 22. — P. 5079–5085.
30. Stability in bcc transition metals: Madelung and band-energy effects due to alloying / Landa A., Söderlind P., Ruban A. V. et al. // *Physical Review Letters*. — 2009. — Vol. 103, P. 1–4.
31. Elastic phase transitions in metals at high pressures. / O M Krasilnikov, Vekilov Yu. Kh., Mosyagin I. Yu. et al. // *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*. — 2012 — Vol. 24, №. 19. — P. 195402.

Луговской Андрей Вячеславович

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

Формат 60×90/16 Усл.п.л. 1.5 Тираж 100 экз.

Типография ООО “Генезис” 8 (495) 434-83-55

119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86