

ФГОУ ВПО Национальный исследовательский  
технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи  
УДК 538.9

МОСЯГИН ИГОРЬ ЮРЬЕВИЧ

**Исследование нелинейных упругих свойств  
металлов пятой группы в рамках теории  
функционала плотности**

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

Москва – 2014

# Оглавление

<b>Введение</b> . . . . .	<b>4</b>
<b>1 Обзор литературы</b> . . . . .	<b>7</b>
1.1 Теоретические методы фундаментального изучения материалов . . . . .	7
1.1.1 Уравнение состояния . . . . .	8
1.2 Квантовомеханические методы описания твёрдого тела . . . . .	10
1.2.1 Теоремы Хознберга-Кона . . . . .	12
1.2.2 Уравнения Кона-Шэма . . . . .	13
1.2.3 Обменно-корреляционный функционал . . . . .	13
1.2.4 Ограничения теории функционала плотности . . . . .	15
1.3 Псевдопотенциалы . . . . .	15
1.3.1 Построение псевдопотенциалов . . . . .	16
1.3.2 Энергия обрезания . . . . .	18
1.3.3 Метод проекторов присоединённых волн . . . . .	19
1.4 Упругие свойства твёрдых тел . . . . .	19
1.4.1 Тензор упругих постоянных . . . . .	19
1.4.2 Стабильность под нагрузкой . . . . .	20
1.4.3 Соотношения Коши . . . . .	20
1.4.4 Скорость звука в материале . . . . .	21
1.4.5 Экспериментальные методы определения упругих постоянных . . . . .	22
1.4.6 Упругие постоянные поликристаллов . . . . .	22
1.5 Теоретические методы определения упругих постоянных второго порядка . . . . .	23
1.5.1 Определение упругих постоянных из энергетических зависимостей . . . . .	24
1.5.2 Соотношения нагрузка-деформация . . . . .	24
1.6 Нелинейные эффекты в теории упругости . . . . .	24
1.6.1 Зависимость постоянных второго порядка от давления . . . . .	25
<b>2 Теория упругих постоянных</b> . . . . .	<b>27</b>
2.1 Метод расчёта упругих постоянных с помощью бесконечно-малых деформаций . . . . .	28
2.1.1 Вычисление $C'$ и $C_{44}$ . . . . .	29
2.2 Нелинейные упругие эффекты: Упругие постоянные высших порядков . . . . .	30
2.2.1 Тензор конечных деформаций Лагранжа . . . . .	30

2.2.2	Термодинамическое определение упругих постоянных . . . . .	31
2.2.3	Эффективные упругие постоянные под нагрузкой . . . . .	32
2.2.4	Связь между компонентами тензора конечных деформаций с матрицей искажений, свободными энергиями Гиббса и Геймгольца и эффектив- ными упругими постоянными второго и более высоких порядков . . . .	33
<b>3</b>	<b>Выбор параметров расчёта упругих постоянных второго и более высокого по- рядков под давлением . . . . .</b>	<b>38</b>
3.1	Выбор псевдопотенциала . . . . .	40
3.2	Выбор энергии обрезания . . . . .	44
3.2.1	Энергия системы как функция энергии обрезания . . . . .	44
3.2.2	Зависимость значений упругих постоянных от энергии обрезания . . . .	47
3.3	Интегрирование по зоне Бриллюэна . . . . .	56
3.3.1	Зависимость значений упругих постоянных от числа точек интегриро- вания в зоне Бриллюэна . . . . .	56
<b>4</b>	<b>Результаты расчёта упругих постоянных для молибдена, тантала и ниобия . . .</b>	<b>68</b>
4.1	Молибден . . . . .	69
4.1.1	Упругие постоянные второго порядка . . . . .	69
4.1.2	Упругие постоянные третьего порядка . . . . .	70
4.1.3	Сравнение разных способов расчёта упругих постоянных . . . . .	71
4.2	Тантал . . . . .	77
4.2.1	Упругие постоянные второго порядка . . . . .	77
4.2.2	Упругие постоянные третьего порядка . . . . .	77
4.2.3	Упругие постоянные четвёртого порядка . . . . .	79
4.3	Ниобий . . . . .	84
4.3.1	Уравнение состояния . . . . .	84
4.3.2	Упругие постоянные второго порядка . . . . .	85
4.3.3	Упругие постоянные третьего порядка . . . . .	87
4.3.4	Упругие постоянные четвёртого порядка . . . . .	89
4.3.5	Сравнение разных способов расчёта упругих постоянных . . . . .	89
	<b>Заключение . . . . .</b>	<b>97</b>
	<b>Список иллюстраций . . . . .</b>	<b>99</b>
	<b>Список таблиц . . . . .</b>	<b>107</b>
	<b>Литература . . . . .</b>	<b>111</b>
<b>A</b>	<b>Матрицы деформаций . . . . .</b>	<b>116</b>

# Введение

В кристаллических твёрдых телах упругие свойства являются анизотропными, как и многие другие характеристики твёрдых тел. Упругие свойства материала напрямую связаны с межатомным потенциалом и силами действующими на атомы и ионы. Для описания упругих свойств используют тензор упругих постоянных. В стандартно применяемой теории упругости рассматривают бесконечно малые деформации, которые хорошо описывают материалы в ситуациях, если деформация тела достаточно мала по сравнению с межатомным расстоянием недеформированного материала. В реальных материалах межатомные потенциалы не являются гармоническими. Влияние негармоничности межатомного потенциала тем заметней, чем сильнее прикладываемое смещение. Стандартные теоретические методы определения компонент тензора упругих постоянных стараются ограничиваться линейным пределом теории упругости, и исследовать малые смещения, не выходящие за линейный предел.

**Целью** данной работы является разработка методики изучения упругих постоянных второго и более высокого порядка под нагрузкой и нелинейных свойств кристаллических твёрдых тел из “первых принципов” в рамках теории функционала плотности с помощью теории конечных деформаций Лагранжа. В качестве объекта исследований выбраны металлы пятой группы (ниобий, тантал и молибден), и в частности, их упругие постоянные под давлением 0–600 ГПа.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать методику расчёта упругих постоянных второго и более высоких порядков под давлением с помощью теории конечных деформаций Лагранжа;
2. Реализовать полученный формализм для случая кубических кристаллов с помощью программного пакета первопринципных расчётов VASP;
3. Провести верификацию разработанной методики в диапазоне применимости общепринятых методов определения упругих постоянных;
4. Изучить из первых принципов поведение упругих постоянных, уравнение состояния и возможность деформационного фазового перехода в ниобии, тантале и молибдене в рамках развитого формализма в диапазоне давлений 0-600 ГПа.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Полученный формализм позволяет определить упругие постоянные второго, третьего и четвёртого порядка под давлением, величина которого сравнима с модулем упругости исследуемого материала;
2. Реализованная методика для кристаллов кубической симметрии с помощью программного пакета первопринципных расчётов VASP позволяет определить упругие постоянные второго и третьего порядка в диапазоне давлений 0–600 ГПа. Для определения упругих постоянных второго и третьего порядка в искомом диапазоне давлений были определены оптимальные параметры расчёта.
3. Численные ограничения реализации не позволяют получить с достаточной точностью упругие постоянные четвёртого порядка в исследуемом диапазоне давлений.
4. Разработанная методика находится в согласии с общепринятым приближением бесконечно малых деформаций в соответствующем диапазоне применимости, при выполнении условий стабильности исходной фазы исследуемого материала и отсутствия сильных нелинейных упругих эффектов;
5. Разработанный формализм позволяет изучать нелинейные упругие свойства при давлениях, величина которых сравнима с модулем упругости исследуемого материала.

**Научная новизна:**

1. Реализован метод получения упругих постоянных  $n$ -го порядка ( $n \geq 2$ ) под давлением из первых принципов с помощью тензора конечных деформаций Лагранжа;
2. Для кристаллов кубической симметрии в случае гидростатического давления найдены выражения, для эффективных упругих постоянных, позволяющих использовать одни и те же выражения для описания исследуемого материала как в присутствии внешней нагрузки так и при равновесных условиях.
3. В рамках теории функционала плотности были проведены оригинальные исследования уравнения состояния и зависимостей упругих постоянных второго и третьего порядков ОЦК молибдена, ОЦК ниобия и ОЦК тантала как функций давления в интервале 0–600 ГПа, хорошо согласующиеся с доступными экспериментальными данными.
4. В диапазоне применимости стандартного метода определения упругих постоянных, изучены зависимости упругих постоянных второго порядка как функций давления в диапазоне 0–250 ГПа в ОЦК ниобии и ОЦК молибдене и показана возможность электронного топологического перехода, отражающегося на упругих свойствах исследуемых материалов.

**Научная и практическая значимость** состоит в определении упругих постоянных второго и третьего порядка для ОЦК молибдена, ОЦК ниобия и ОЦК тантала как функций давления в диапазоне 0–600 ГПа и оптимальных параметров их расчёта “из первых принципов”.

**Степень достоверности** полученных результатов обеспечивается использованием общепризнанного метода первопринципных расчётов на базе теории функционала плотности, реализованного в рамках PAW-приближения в пакете VASP. Для всех расчётов тщательно проводились принятые в теоретических работах подобного плана проверки условий сходимости. Полученные данные по упругим постоянным второго порядка и уравнениям состояния, сверялись с доступными экспериментальными результатами. В диапазоне применимости стандартного метода бесконечно-малых деформаций, результаты применения разработанной методики нашли подтверждение в расчётных работах других авторов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на: XIV национальная конференция по росту кристаллов (Россия, Москва, РНЦ “Курчатовский институт”, 6-10 декабря 2010), Первый междисциплинарный международный симпозиум «Кристаллография фазовых переходов при высоких давлениях и температурах (СРТ HP&T – 2011)» (Россия, г. Ростов-на-Дону, п. Лоо, 9-13 июня 2011), DFMN-2011 «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Россия, Москва, ИМЕТ РАН, 25-28 октября 2011), Первая международная конференция “Наука Будущего” (Россия, Санкт-Петербург, 17–20 сентября 2014), а также на научных семинарах кафедры Теоретической физики и квантовых технологий НИТУ «МИСиС» и на научных семинарах кафедры теоретической физики университета Линчёпинга в Швеции.

**Личный вклад.** Автор реализовал методику изучения нелинейных упругих свойств кубических кристаллов под давлением в рамках приближения конечно-малых деформаций и провёл первопринципные расчёты для ОЦК фаз металлов пятой группы: ниобия, ванадия и тантала.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 8 печатных изданиях, 4 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК [1–4], 4 — в тезисах докладов [5–8].

**Вклад соавторов.** Все работы по теме диссертации опубликованы в соавторстве с научным консультантом О. М. Красильниковым и научным руководителем Ю. Х. Векиловым, которые проводили общее руководство процессом и участвовали в доработке формализма, предоставив исходные положения. А. В. Луговской наравне с автором проводил вычисления упругих постоянных изучаемых материалов. М. П. Белов проводил вычисления дисперсионной зависимости методом квазигармонического приближения. Все соавторы в равной степени принимали участие в интерпретации полученных данных, написанию статей и подготовке их к публикации.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и одного приложения. Полный объем диссертации составляет 118 страниц с 36 рисунками и 27 таблицами. Список литературы содержит 49 наименований.

Диссертационная работа была выполнена при поддержке грантов РФФИ (гранты 10-02-00156, 10-02-00194).

# Глава 1

## Обзор литературы

### 1.1 Теоретические методы фундаментального изучения материалов

Данная работа основывается на методе, носящем название “первопринципного” (*ab initio* в зарубежной литературе). Это означает, что никакие экспериментальные параметры не используются при проведении расчётов, нет никаких подгоночных значений и изначальные входные параметры опираются только на общеизвестные фундаментальные физические постоянные. Понятно, что настоящей проверкой любой теоретической модели всегда является эксперимент, но и у проведения численных экспериментов есть преимущества по сравнению с реальным экспериментом. Реальные эксперименты могут быть дорогостоящими и сложными, а исследуемые материалы ещё и представлять опасность для экспериментатора: быть радиоактивными, взрывоопасными или плохо утилизируемыми. Помимо этого, большим преимуществом численных первопринципных экспериментов является возможность контролировать все входные параметры, тогда как настоящий эксперимент обычно содержит много факторов, которые тяжело контролировать.

Помимо этого, подобные теоретические эксперименты не требуют постоянного мониторинга и относительно безопасны для окружающей среды, и если теоретические модели пока недостаточно продвинуты для того, чтобы осуществлять предсказания без экспериментальной проверки, они уже имеют большую предсказательную силу для эксперимента, позволяя отсеять заранее неподходящие диапазоны изменения входных параметров или сузить область поиска.

Естественно, численные эксперименты обладают своими недостатками. Прежде чем проводить непосредственный “окончательный” расчёт, необходимо провести большое количество предварительных подгоночных вычислений и, по возможности, подтвердить свои результаты с теми, что уже доступны экспериментально. Любой обещающий результат должен подвергаться экспериментальной проверке. Аналитические методы очень плохо справляются с задачами многих тел, так что любая система, представляющая интерес (с числом компонент

больше трёх) доступна только для исленных методов, но решение подобных задач “в лоб” даже для современных компьютеров представляет серьёзное испытание.

### 1.1.1 Уравнение состояния

Одним из важных свойств материала является его уравнение состояния, чаще всего под этим подразумевается зависимость  $P = f(V, T)$ . В данной работе рассматриваются только расчёты при  $T = 0$  К, и для большинства материалов разница между  $T = 0$  К и  $T = T_{\text{комн}}$  не играет большой роли. Для расчёта свойств исследуемой системы при конечных температурах часто применяют метод молекулярной динамики, не используемый в данной работе. Если известна зависимость энергии кристалла от объёма  $E(V)$ , давление и модуль упругости могут быть получены из частных производных по объёму:

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} \quad (1.1)$$

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (1.2)$$

Иногда для изучения материалов полезно знать производную модуля упругости  $B'$ :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} = -\frac{V}{B} \cdot \frac{\partial B}{\partial V} \quad (1.3)$$

Для получения уравнения состояния  $P(V)$  обычно принято производить несколько расчётов энергии системы на разных объёмах, таким образом получая для набора интересующих нас объёмов  $V_i$  набор соответствующих им энергий системы  $E_i$ , после чем мы можем получить приближённую зависимость  $E(V)$ , которая может быть использована для расчёта давления как функции объёма и модуля упругости исследуемой системы. В качестве уравнения состояния обычно используют полуэмпирические выражения, например, уравнение состояния Бирча-Мурнагана или уравнение состояния Виньета. Использование подбных полуэмпирических аналитических выражений для зависимости  $E(V)$  позволяет минимизировать численный шум и использовать меньше вычислений.

### Уравнение состояния Мурнагана

В этом выражении для уравнения состояния, основное допущение это то, что производная модуля упругости  $B'_0$  принимается постоянной, равной её величине при отсутствии нагрузки и независимой от давления [9]. Соответственно, интегрируя выражение (1.3), мы можем получить зависимость энергии от объёма тела, равновесного объёма и равновесного модуля упругости:

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0 V}{B'_0} \left( \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}, \quad (1.4)$$

где  $V_0$  — равновесный объём,  $B_0 = B(V_0)$ ,  $B'_0 = B'(V_0)$ . Исходя из допущений, которые использовались при выводе, это уравнение состояния хуже описывает поведение системы,



как только исследуемый материал начинается сжиматься до объёмов, существенно меньших  $V_0$ .

### Уравнение состояния Бирча-Мурнагана

Цель, которую поставил Бирч — разработать уравнение состояния, которое будет работать на высоких давлениях [10]. Бирч добился этого, введя модельное описание давления в системе как функцию отношения объёмов относительно равновесного  $\xi = V_0/V$  вплоть до третьего порядка по  $\xi$ :

$$P = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \times \left[ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right], \quad (1.5)$$

и интегрируя выражение (1.5) ещё раз, в соответствии с (1.1) мы получим выражение для энергии как функции объёма и модуля упругости:

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16} B_0 V_0 \times \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 - \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 6 \right] \right\} \quad (1.6)$$

### Уравнение состояния Винета

Уравнение состояния Розе-Винета [11] является модификацией уравнения состояния Бирча-Мурнагана, и зависит только от четырёх входных параметров: изотермического модуля упругости  $B_0$ , его производной  $B'_0$ , объём  $V_0$  и коэффициент термического расширения, все рассчитанные при нулевом давлении и при некоторой отсчётной температуре.

$$P = 3B_0 \left( \frac{1 - \phi}{\phi^2} \exp\left(\frac{3}{2} (B'_0 - 1)(1 - \phi)\right) \right), \quad \phi = \left( \frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \quad (1.7)$$

Явным образом вводя в выражение зависимости давления от объёма, мы получаем возможность исследовать изотемпературные свойства исследуемого материала.

### Сравнение уравнений состояния

На практике поступают следующим образом. Для диапазона интересующих объёмов рассчитывают соответствующие им энергии, а затем используют различные уравнения состояний для определения равновесных параметров и сравнения с экспериментом, а также для получения промежуточных значений. В этом смысле использование полуэмпирических методов обладает преимуществом над, например, простой интерполяцией кубическими сплайнами, так как позволяет использовать данные, полученные с низкой точностью и не пытается описать несуществующие эффекты, возникшие в следствие расчётной ошибки или численного шума. Сравнение различных уравнений состояния показано на рис. 1.1.

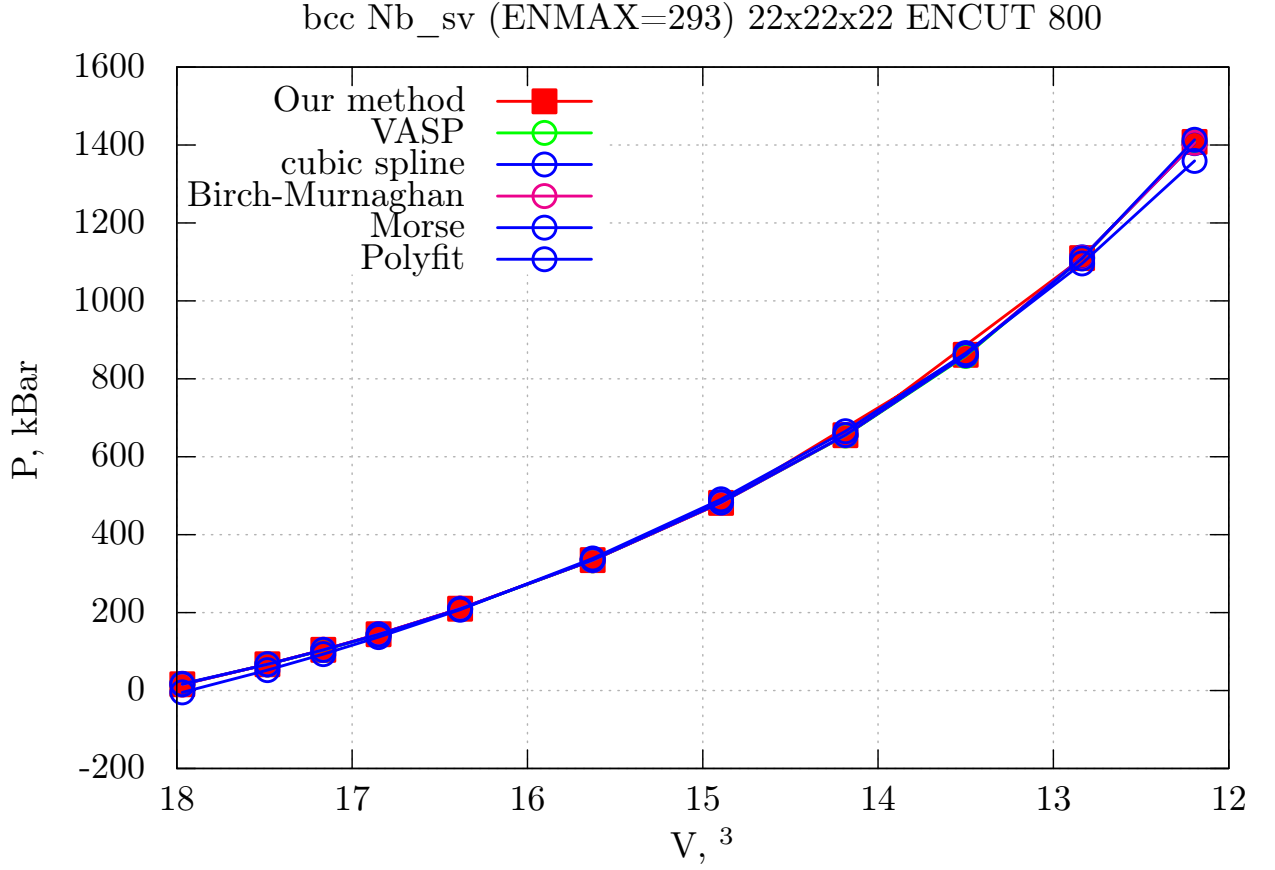


Рис. 1.1: Сравнение уравнений состояний, полученных разными методами. В середине диапазона линии лежат одна над другой, расхождение происходит в основном на концевых участках.

Для того, чтобы получилось достаточное точное приближение к уравнению состоянию, видно, что важно иметь достаточно неплохие начальные приближения для параметров основного состояния  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B_0$  и  $B'_0$ . На практике часто данные для этих значений получают из первичной подгонки полиномами или сплайнами к тому же множеству значений  $\{E_i \leftrightarrow V_i\}$ .

## 1.2 Квантовомеханические методы описания твёрдого тела

Развитие квантовой механики в начале XX-го века позволило описывать физические системы на атомарном (и более низком) уровне. Центральное уравнение квантовой механики — уравнение Шрёдингера — в статической форме имеет относительно безобидную обобщённую форму:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.8)$$

где  $\Psi$  — волновая функция, а  $E$  — энергия исследуемой системы. Учитываемые физические законы, описывающие поведение системы, содержатся в виде операторов в гамильтониане  $\hat{H}$ .

Волновая функция для системы из  $N$  электронов и  $M$  ядер будет, в общем виде, зависеть от всех  $N + M$  координат:

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (1.9)$$

где  $\mathbf{r}_i$  — радиус-вектор  $i$ -го электрона, а  $\mathbf{R}_j$  — радиус-вектор  $j$ -го ядра<sup>1</sup>.

Для системы, состоящей из нескольких атомов, гамильтониан содержит нескольких компонент:

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{nuc}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{el-nuc}}, \quad (1.10)$$

где  $\hat{T}_{\text{nuc}}$  обозначает кинетическую энергию ядер, а  $\hat{V}_{\text{nuc}}$ , соответственно, кулоновское взаимодействие между ними;  $\hat{T}_{\text{el}}$  обозначает кинетическую энергию электронов, а  $\hat{V}_{\text{ee}}$  — Кулоновское взаимодействие между электронами. Кулоновское взаимодействие между электронами и ядрами обозначено за  $\hat{V}_{\text{el-nuc}}$ .

В атомной системе единиц ( $\hbar = m_e = e = 1$ ) все эти компоненты выглядят следующим образом:

$$\hat{T}_{\text{nuc}} = -\frac{1}{2} \sum_k \frac{\nabla_k^2}{M_k} \quad (1.11)$$

$$\hat{T}_{\text{el}} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad (1.12)$$

$$\hat{V}_{\text{nuc}} = \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} \frac{Z_k Z_j}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j|} \quad (1.13)$$

$$\hat{V}_{\text{ee}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq l} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l|} \quad (1.14)$$

$$\hat{V}_{\text{el-nuc}} = - \sum_{k,i} \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} \quad (1.15)$$

Здесь в уравнениях (1.11–1.15) используются обозначения  $Z_i$  и  $M_i$  для порядкового номера  $i$ -го атома и его массы, соответственно.

За последние 100 лет квантовая механика добилась очень внушительных успехов в развитии, но несмотря это, напрямую подстановка (1.11–1.15) в выражение (1.8) даёт очень сложное выражение, которое в явном виде разрешимо только для простых систем, таких как, например, атом водорода. Поэтому, для описания представляющих интерес более-менее больших систем, мы вынуждены использовать различные приближения. С учётом того, что отношения масс протона и электрона составляет около 1836, целесообразно в выражении (1.10) пренебречь членом  $\hat{T}_{\text{nuc}}$ , что означает, что мы “замораживаем” положения ядер. Такое приближение означает также то, что член  $\hat{V}_{\text{nuc}}$  вносит постоянный вклад в значение энергии и может быть положен равным нулю при непосредственном решении уравнения Шрёдингера (1.8) и добавлен только в конце в качестве поправки, если нас интересует точная энергия системы.

<sup>1</sup>Для описания магнитных системы, в волновую функцию вводят зависимость ещё и от спинов электронной подсистемы  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots, \sigma_N$

Подобное приближение, разделяющее электронные и ядерные степени свободы называется приближением Борна-Оппенгеймера. В рамках этого приближения, мы можем переписать наш гамильтониан в следующем виде:

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{xc}} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i \neq l} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l|} - \sum_{i,k} \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_k|} \quad (1.16)$$

По своей сути, теория функционала плотности является переформулировкой задачи  $N$  тел, помогая сократить число степеней свободы  $3N$  к задаче с числом степеней свободы 3 путём введения электронной плотности  $n(\mathbf{r})$ . Таким образом задача многих тел заменяется на большое число простых одноэлектронных задач. При такой реформулировке, всё взаимодействие между частицами выносится в отдельный компонент, называемый обменно-корреляционным взаимодействием. Для всех систем, представляющих хоть малейший интерес, его точная аналитическая форма неизвестна, но в большинстве случаев может быть аппроксимирована с достаточной точностью.

### 1.2.1 Теоремы Хоэнберга-Кона

Теория функционала плотности основывается на двух теоремах Хоэнберга и Кона, доказанных в 1964 году [12]. Эти теоремы принято так и называть — теоремы Хоэнберга-Кона:

**Теорема 1.** *Для любой системы взаимодействующих электронов во внешнем потенциале  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ , этот потенциал  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$  может быть, с точностью до константы, определён исходя из электронной плотности основного состояния электронов  $n_0(\mathbf{r})$ .*

Так как, зная потенциал, мы знаем гамильтониан системы, мы можем найти волновую функцию системы, все свойства системы полностью определяются электронной плотностью основного состояния  $n_0(\mathbf{r})$ . Теорема 1 является постулатом взаимосвязи между внешним потенциалом и электронной плотностью основного состояния и никак не говорит о том, как найти внешний потенциал из электронной плотности.

**Теорема 2.** *Для любого внешнего потенциала существует универсальный функционал энергии  $E[n]$ , который может быть выражен через плотность  $n(\mathbf{r})$ . Для любого конкретного  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , точная энергия основного состояния системы является глобальным минимумом этого функционала, и плотность  $n(\mathbf{r})$ , для которой достигается минимум, в точности является плотностью основного состояния  $n_0(\mathbf{r})$ .*

Таким образом, для нахождения точной энергии основного состояния и его плотности, достаточно знать функционал  $E[n]$ . С помощью этих двух теорем, мы приходим к выводу, что любого некоторого внешнего потенциала мы можем всегда найти электронную плотность (а заодно и энергию основного состояния), минимизируя этот функционал. Функционал энергии  $E[n]$  для конкретного  $V_{\text{ext}}$ , с учётом приближения Борна-Оппенгеймера (см. 1.2), может быть записан следующим образом:

$$E[n] = T[n] + V_{\text{ee}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

## 1.2.2 Уравнения Кона-Шэма

До сих пор мы только пришли к выводу о том, что мы можем заменить большое количество переменных, описывающих электроны на одну общую переменную – электронную плотность, но ничего конкретного не сказали о том, как найти эту плотность и соответствующую ей энергию. В 1965-м году Кон и Шэм [13] предложили уйти от системы многих тел, описываемой уравнениями (1.10)–(1.15) к некоторой вспомогательной системе, которую было бы проще описать и разрешить. Идея состоит в том, чтобы заменить систему взаимодействующих между собой многих тел на невзаимодействующую систему, у которой будет в точности та же энергия основного состояния [13–15]. Исходя из теорем Хоэнберга-Кона, если у вспомогательной системы будет такая же плотность основного состояния, как и “полноценной системы”, теоремы Хоэнберга-Кона гарантируют нам, что мы получим правильную энергию системы.

## 1.2.3 Обменно-корреляционный функционал

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

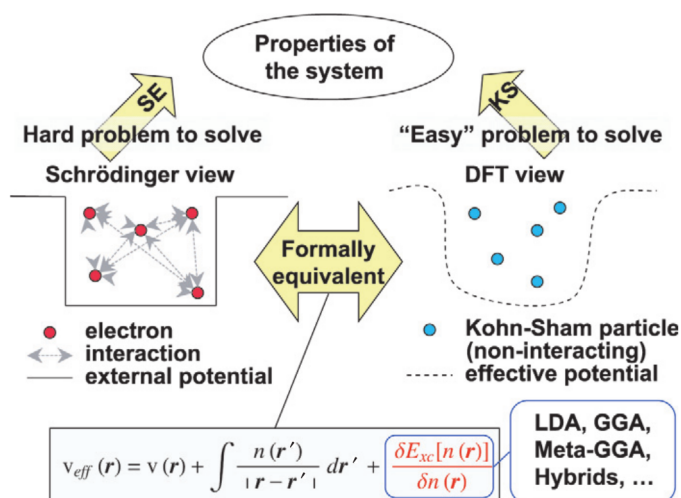


Рис. 1.2: Общий смысл теории функционала плотности сводится к замещению одной сложной задачи с большим числом взаимодействий и  $3N$  пространственными степенями свободы к большому числу невзаимодействующих задач с 3 степенями свободы во внешнем эффективном потенциале. Теория обеспечивает формальную эквивалентность при переходе от одного формализма к другому и, таким образом, позволяет найти все интересующие нас свойства изучаемой системы.

## Приближение локальной плотности

Приближение локальной плотности (Local density approximation, LDA) было предложено Кононом и Шэмом [13] и является наиболее простым приближением: для LDA обменно-корреляционный функционал рассчитывается следующим образом:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3r, \quad (1.18)$$

где  $\varepsilon_{xc}$  это обменно-корреляционная плотность энергии в однородном электронном газе плотности  $n(\mathbf{r})$ . Плотность энергии  $\varepsilon_{xc}$  получается из параметризации моделирования электронного газа методами Монте-Карло. Как видно из выражения 1.18, разные параметризации  $\varepsilon_{xc}$  могут привести к разным результатам в конечном расчёте. Для одноатомных систем LDA может не подойти, потому что одноатомные системы существенно отличаются от однородного электронного газа, но в целом приближение локальной плотности на протяжении вот уже больше 40 лет используется с большим успехом, в виду взаимного исключения погрешностей. Для атомов и молекул, LDA недооценивает обменное взаимодействие на 10% и переоценивает корреляцию на 200–300%. Для большинства систем, вклад от обменного взаимодействия в десятки раз больше, чем вклад от корреляций и поэтому результирующая обменно-корреляционная энергия получается меньше на 7% [14].

Приближение локальной плотности отлично подходит для изучения свойств твёрдых тел, за исключением запрещённых зон в полупроводниках, которые плохо воспроизводятся и иногда вообще пропадают. Одной из наиболее известных проблем с этим приближением является предсказание структуры основного состояния железа: LDA даёт немагнитную гранцентрированную кубическую решётку, в то время как настоящая стабильная структура — ферромагнитная объёмно-центрированная кубическая [16].

## Приближение обобщённого градиента

Для разрешения части проблем, возникающих в приближении локальной плотности, можно включить в функционал зависимость от градиента плотности. Такое приближение (Generalized gradient approximation, GGA) В общем виде может быть записано так:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3r. \quad (1.19)$$

Так как нет однозначного выбора зависимости обменно-корреляционного функционала от градиента электронной плотности, существуют различные способы явного вида выражения (1.19), обычно каждый из которых обладает своими достоинствами и недостатками. Тем не менее, в целом все они пытаются разрешить те или иные проблемы, возникающие при использовании приближения локальной плотности. Однако, в некоторых случаях включение зависимости от градиента плотности может приводить к дополнительным сложностям при подборе параметров вычислительного эксперимента, и в общем случае систем имеет смысл проводить предварительные тестирования, для того, чтобы определить, какое приближение даёт более близкий к желаемому результат.

### 1.2.4 Ограничения теории функционала плотности

Теория функционала плотности является очень распространённой и общепризнанно успешной теорией. Её используют, в частности, для исследования металлов, сплавов, полупроводников, отдельных молекул и поверхностных эффектов. С одной стороны, теоремы Хоэнберга-Кона работают только с энергией основного состояния исследуемой системы, а введённые вспомогательные частицы Кона-Шэма приводят только к правильной электронной плотности основного состояния. Получается, что расчёты с помощью теории функционала плотности могут привести только к результатам, справедливым для основного состояния. Однако, теоремы Хоэнберга-Кона говорят нам о том, что когда мы находим электронную плотность основного состояния, мы определяем гамильтониан всей системы. В этом смысле мы можем изучать не только свойства основного состояния, но и свойства возбуждённых состояний системы.

В реальных расчётах мы не можем знать полного гамильтониана системы за счёт используемых приближений. В большинстве случаев для изучения возбуждённых состояний исследуемой системы, необходимо расширять теорию, чтобы используемые приближения могли быть перенесены на интересные системы.

Следует заметить, что теория функционала плотности не даёт никакого аппарата для изучения вещества исходя из одной лишь плотности. Хотя выше было показано, что знания плотности достаточно для этого, сами соотношения между характеристиками электронной плотности и какими-то свойствами материала неизвестны, даже для таких простых вопросов как определение, является ли материал металлом или проводником.

## 1.3 Псевдопотенциалы

Основная идея метода псевдопотенциала В теории твёрдого тела, опять же, состоит в подмене одной задачи другой. Мы заменяем сильное кулоновское взаимодействие ядер и сильно связанные остовные электроны на эффективный ионный потенциал, взаимодействующий с валентными электронами. Таким образом, при изучении электронных свойств твёрдых тел, электронные состояния атомов разделяются на три группы: остовные состояния, валентные состояния и полуостовные. Категоризация по этим группам происходит следующим образом:

1. Остовные состояния локализованы и не участвуют в формировании атомной связи;
2. Валентные состояния нелокализованы, и поэтому участвуют в формировании атомных связей;
3. Полуостовные состояния находятся между двух первых типов, и не вносят вклад в формирование атомных связей, но находятся достаточно высоко, чтобы взаимодействовать с валентными состояниями.

В большинстве случаев, для изучения свойств материала достаточно включить в рассмотрение только валентные состояния. Однако, в некоторых случаях, система может находиться в таких условиях, что для точного расчёта необходимо включать в рассмотрение полуостовные состояния как валентные. Для остовных состояний применяют приближение замороженного остова, в котором остовные состояния рассматриваются как изолированный единичный атом, вклад от которого достаточно посчитать один раз и таким образом эффект остовных состояний проще учитывать в расчёте [14].

Валентные электроны в кристалле в большинстве своём ведут себя как почти свободные, так как внешний потенциал относительно гладкий. Для удобства использования вычислительных методов волновые функции раскладывают в плоские волны, количество которых сравнительно небольшое, что позволяет достичь высокой скорости вычислений и простоты реализации. Однако, вблизи ядра потенциал является быстроосциллирующей волновой функцией, сильно усложняется, а для её точного описания приходится использовать большое число плоских волн, что сильно замедляет вычисления и делает их более сложными. Один из методов ухода от этой проблемы состоит в использовании псевдопотенциалов: остовные электроны рассматриваются так же, как в изолированном атоме, а взаимодействие между валентными электронами и остовными описывается приближённо с помощью эффективного потенциала. Схематично идея изображена на рис 1.3.

Таким образом, валентные электроны далеко от ядер находятся внутри гладкого потенциала, а вблизи ядер, за счёт подмены потенциала на псевдопотенциал, мы избегаем необходимости конструировать сложную волновую функцию. Очевидно, создание качественного псевдопотенциала это нетривиальная задача.

### 1.3.1 Построение псевдопотенциалов

При создании псевдопотенциалов в приближении замороженных остовных состояний, волновые функции валентных электронов должны удовлетворять уравнению Шрёдингера:

$$\hat{H}\psi_{\mathbf{k}}^v = \varepsilon_{\mathbf{k}}^v \psi_{\mathbf{k}}^v \quad (1.20)$$

По аналогии с методом ортогональных плоских волн, который предшествовал методу псевдопотенциала [17], мы раскладываем волновую функцию валентных электронов следующим образом:

$$\psi_{\mathbf{k}}^v = \tilde{\psi}_{\mathbf{k}}^v - \sum_c \left[ \int d^3r' \psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}') \tilde{\varphi}_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}') \right] \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}), \quad (1.21)$$

где  $\psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r})$  это остовные состояния, а  $\tilde{\psi}_{\mathbf{k}}^v$  — гладкая часть волновой функции валентных электронов, которая может быть разложена по плоским волнам:

$$\tilde{\psi}_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}}. \quad (1.22)$$



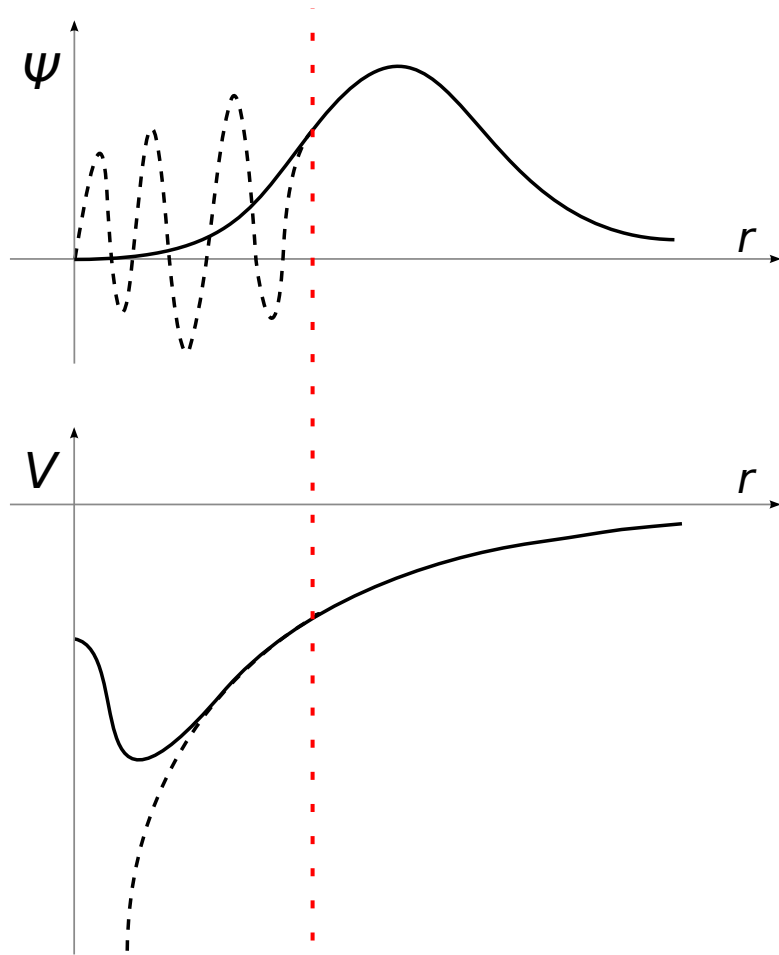


Рис. 1.3: Схематическое изображение метода псевдопотенциала. Осцилирующая волновая функция вблизи ядра (верхний график) аппроксимируется гладкой функцией, совпадающей с исходной волновой функцией за пределами радиуса обрезания (красная пунктирная линия). Для этого реальный потенциал (нижний график, пунктирная чёрная линия) заменяется на специально сконструированный псевдопотенциал (чёрная сплошная линия, нижний график).

Если теперь подставить (1.22) в (1.20), можно получить следующее выражение:

$$\left( \hat{H} + \hat{V}' \right) \tilde{\psi}_{\mathbf{k}}^v = \varepsilon_{\mathbf{k}}^v \tilde{\psi}_{\mathbf{k}}^v, \quad (1.23)$$

где оператор потенциальной энергии  $\hat{V}'$  определён таким образом, что

$$\hat{V}' \phi = \sum_c (\varepsilon_{\mathbf{k}}^v - \varepsilon_{\mathbf{k}}^c) \left[ \int d^3r \Psi_{\mathbf{k}}^{c*} \phi \right] \Psi_{\mathbf{k}}^c \quad (1.24)$$

Таким образом, мы заменили волновую функцию валентных электронов на более гладкую версию, которая, тем не менее, даёт те же самые собственные значения. Важно заметить, что введённый таким образом псевдопотенциал в выражении (1.24) является только одним из возможных способов, и задача может решена другими методами, каждый из которых будет обладать своими достоинствами и/или недостатками, но приводить к тем же собственным значениям [17–19].

Псевдопотенциал определяется как сумма реального периодического потенциала  $\hat{V}$  и вспомогательного потенциала  $\hat{V}'$ :

$$\hat{V}^{\text{ps}} = \hat{V} + \hat{V}'. \quad (1.25)$$

Сконструированный подобным образом потенциал является гладким и слабым, чего мы и добивались. При этом, он является более сложным и нелокальным. Следует ещё заметить, что в общем случае гладкие функции  $\tilde{\psi}_k^v$  являются не ортонормированными [14].

Построенный потенциал должен быть хорошо протестирован, прежде чем использоваться для реальных расчётных задач физики твёрдого тела. Для этого часто применяют сравнения свойств материала, полученных с помощью метода псевдопотенциала с экспериментальными значениями этих свойств<sup>2</sup> либо сравнивая результат расчёта с использованием псевдопотенциала с полноэлектронным расчётом (что можно делать только для ограниченного набора материалов, которые можно изучать полноэлектронными методами). Хотя с первого взгляда кажется, что использование экспериментальных данных является лучшим тестом для такого компьютерного эксперимента, не стоит забывать, что реальные эксперименты тоже страдают большим числом неизвестных факторов, могущих повлиять на результат, в то время как полноэлектронные расчёты, во всех других областях расчёта в большинстве своём испытывают те же недостатки, что и псевдопотенциальные.

Понятно, что качественно созданный потенциал должен хорошо описывать не только свойства материала в тех химических условиях, в которых он был создан, но и воспроизводить свойства исследуемого материала, если его химическое окружение было изменено (например, если потенциал генерировался для однородного материала, а исследуемая система представляет из себя химическое соединение). Про псевдопотенциалы, отвечающие такому требованию, говорят, что они обладают свойством переносимости [14]. Одним из способов повышения переносимости псевдопотенциала, является введение дополнительного требования на сохранение нормы. Дополнительным побочным эффектом такого требования является то, что методика построения такого псевдопотенциала упрощается за счёт возникновения дополнительных условий на гладкую часть волновых функций.

### 1.3.2 Энергия обрезания

Так как между расстоянием до ядра в прямом пространстве и волновым вектором в  $k$ -пространстве существует однозначное соответствие, вводят понятие энергии обрезания. Энергия обрезания это энергия, определяющая максимальную кинетическую энергию плоской волны, которая будет входить в базисный набор волновых волн. Таким образом, если энергия обрезания равна  $E_{\text{cut}}$ , то все волновые вектора  $k$  используемых плоских волн вместе с бази-

---

<sup>2</sup>Любопытным следствием такого подхода является то, что некоторые материалы получают гораздо лучше описаны теорией, чем другие просто потому что про них больше исходных экспериментальных данных. Примером является алюминий и кремний.

сом обратного пространства  $\mathbf{G}$  должны удовлетворять следующему выражению:

$$|\mathbf{G} + \mathbf{k}| < G_{\text{cut}}, \text{ где } E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{\text{cut}}^2. \quad (1.26)$$

В случае, если атомы исследуемого материала оказываются достаточно близки друг к другу (например, при исследовании материалов под давлением), необходимо проводить исследования того, как зависит энергия системы от энергии обрезания. Очевидно, что при увеличении энергии обрезания, увеличивается число используемых плоских волн и общее время расчёта также возрастает.

### 1.3.3 Метод проекторов присоединённых волн

Для вычислений энергии изучаемых систем в данной работе использовалось приближение проекторно-аугментированных волн, изначально придуманное Блохом [20], и позже реализованное Крессе [21]. Это приближение по своей сути похоже на приближение ортогонально проектированных волн, за исключением того, что преобразование потенциала строится таким образом, чтобы сохранить полноэлектронную волновую функцию. Реализация этого метода была использована в пакете VASP (*Vienna ab initio Simulation Package* [22]). Полное описание метода проекторно-аугментированных волн и реализации в VASP можно просмотреть по ссылкам [14, 20, 23, 24]

## 1.4 Упругие свойства твёрдых тел

Теория функционала плотности позволяет получить упругие постоянные для различных кристаллических структур. В этом смысле теория функционала плотности является мощным инструментом, дополняющим экспериментальные исследования, особенно в тех случаях, когда экспериментальных данных (ещё) нет или когда их получение является затруднительным — например, если исследуемая фаза материала метастабильна.

### 1.4.1 Тензор упругих постоянных

Теория упругих постоянных подробно изложена в главе 2, здесь приводится краткая выжимка общепринятых методов изучения упругих свойств материалов в приближении бесконечно-малых деформаций.

Энергию кристалла под внешней нагрузкой можно разложить по степеням бесконечно-малых деформаций  $\varepsilon$  относительно исходной энергии недеформированного состояния и равновесного объёма  $V_0$ :

$$E(\varepsilon) = E(0) + \frac{1}{2} V_0 \sum_{ijkl} \varepsilon_{ij} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} + \dots, \quad (1.27)$$

где индексы  $i, j, k, l$  пробегает значения от 1 до 3. Симметричные тензоры упругих постоянных  $C_{ijkl}$  принято обозначать в нотации Фойгта, в результате чего используется только два

индекса  $C_{ij}$ , которые пробегают значения от 1 до 6. Количество независимых упругих постоянных определяется симметрией системы, но их не больше 21 для триклинных решёток [25]. Симметрия решётки Бравэ позволяет снизить число упругих постоянных до девяти в случае орторомбических решёток, пяти для гексагональных, шести для тетрагональных и тринадцати в случае моноклинной решётки. Для описания кубических систем в этом смысле достаточно трёх упругих постоянных ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$ ).

### 1.4.2 Стабильность под нагрузкой

Для недеформированного кристалла, находящегося в состоянии равновесия, энергия упругой деформации на единицу объёма равна нулю. Как видно из (1.27), это означает, что для любых действительных значений параметра нагрузки  $\varepsilon$ , энергия деформации должна быть существенно положительной, иначе кристалл окажется термодинамически неустойчив. Это помогает ввести дополнительные ограничительные условия на коэффициенты тензора упругих постоянных:

1. все диагональные элементы всегда должны быть положительны;

2. для тригональных кристаллов

$$c_{11} > |c_{12}|, (c_{11} + c_{12}) c_{33} > 2c_{13}^2, (c_{11} - c_{12}) > 2c_{14}^2;$$

3. для гексагональных кристаллов

$$c_{11} > |c_{12}|, (c_{11} + c_{12}) c_{33} > 2c_{13}^2, c_{44} > 0;$$

4. для тетрагональных кристаллов к тем же условиям, что у гексагональных добавляется условие  $c_{66} > 0$ ;

5. для кубических кристаллов

$$c_{11} > |c_{12}|, c_{11} + 2c_{12} > 0, c_{44} > 0;$$

6. для изотропных сред

$$c_{11} > |c_{12}|, c_{11} + 2c_{12} > 0.$$

### 1.4.3 Соотношения Коши

Помимо соотношений, указанных в подразделе 1.4.2, для некоторых кристаллов справедливы соотношения Коши, которые работают для тех кристаллов, в которых силы взаимодействия между частицами являются центральными, а сами частицы считаются сферически симметричными и расположенными в центрах симметрии структуры. Вот эти соотношения:

$$c_{44} = c_{23}, c_{55} = c_{31}, c_{66} = c_{12}, c_{56} = c_{14}, c_{64} = c_{25}, c_{45} = c_{35}.$$

Для кубических кристаллов все эти соотношения сводятся к одному:  $c_{44} = c_{12}$ . Для металлов и ковалентных кристаллов соотношения Коши не выполняются, но они выполняются для многих ионных кристаллов. Таким образом, по тому, насколько точно выполняются соотношения Коши, можно судить, насколько centrosymmetricны силы связи в исследуемой структуре.

#### 1.4.4 Скорость звука в материале

С помощью монокристаллических упругих постоянных, можно определить скорости акустических волн с помощью Уравнения Кристоффеля:

$$\det (c_{ijkl}n_i n_k - \rho v^2 \delta_{il}) = 0, \quad (1.28)$$

где  $n_i$  — компоненты вектора направленности звуковой волны,  $v$  — её фазовая скорость, а  $\rho$  — плотность кристалла. В случае кристаллических решёток с высокой степенью симметрии, уравнение (1.28) содержит только три действительных решения для двух поперечных и одной продольной скорости распространения звуковой волны.

Скорость звука	Распространение звука	Колебания атомов	Соотношение скорости звука и упругих постоянных
$v_1$	[110]	[110]	$\rho v_1^2 = \frac{1}{2} (C_{11} + C_{12}) + C_{44}$
$v_2$	[110]	[001]	$\rho v_2^2 = C_{44}$
$v_3$	[110]	[1 $\bar{1}$ 0]	$\rho v_3^2 = (C_{11} - C_{12}) / 2$
$v_4$	[100]	[100]	$\rho v_4^2 = C_{11}$
$v_5$	[100]	в плоскости (100)	$\rho v_1^2 = C_{44}$

Таблица 1.1: Соотношения между модами распространения звука и упругими постоянными второго порядка для кристаллов с кубической симметрией [26].

Для количественного анализа отношения скоростей вдоль различных направлений распространения звука, вводят коэффициент акустической анизотропии. Для кубических кристаллов такой параметр может быть связан с упругими постоянными двумя способами: параметр анизотропии Эйвери [27]  $A_E$  и параметр анизотропии Зинера [28]  $A_Z$ . Они вводятся, соответственно, следующим образом:

$$A_E = \frac{c_{11} - c_{12} - 2c_{44}}{c_{11} - c_{44}} \quad (1.29)$$

$$A_Z = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}} \quad (1.30)$$

В случае изотропного кубического кристалла, у нас выполняется соотношение  $c_{11} - c_{12} = 2c_{44}$  и коэффициенты анизотропии  $A_E = 0$ ,  $A_Z = 1$ .

### 1.4.5 Экспериментальные методы определения упругих постоянных

В общем смысле, экспериментальные методы определения упругих постоянных делятся на два типа: статические и динамические. Здесь будут описаны основные методы, попадающие под эти две категории, для более детального вопроса можно обратиться к статье *Радович и др.* [29] и работе *Ландбеттера и др.* [30]. Статические методы основываются на прямом измерении нагрузки и деформации в процессе приложения механической нагрузки, и такие параметры материала как модуль Юнга и модуль сдвига могут быть получены из линейной части кривой нагрузка-деформации в соответствии с законом Гука (1.38). Другой применяемый метод определения модуля Юнга — наноиндентация, который часто применяется в случаях, когда доступный образец исследуемого материала слишком мал.

Динамические методы имеют преимущество по сравнению со статическими, так как позволяют изучать образцы разных размеров и не так требовательны к их подготовке. Эти методы могут быть использованы для изучения температурного поведения упругих свойств исследуемых материалов. В свою очередь, динамические методы могут быть разбиты на две подгруппы: резонансные и импульсные. По своей сути, все резонансные методы основаны на колебании образца в одной или нескольких вибрационных модах при которых вибрационные смещения достигают своих максимально допустимых значений (возникает резонанс). Это может происходить как на звуковых, так и на ультразвуковых частотах. В образцах возбуждается колебание либо с помощью внешних модуляторов, осциллирующих с заданной частотой либо с помощью ударного воздействия. Наблюдаемые колебания в образце детектируются акустическими преобразователями и анализируются с целью определения характеристических частот. Так как размеры образца, частота и мода генерирующего колебания известны, можно определить упругие постоянные материала. Импульсные методы основываются, чаще всего, на измерениях времени прохождения сгенерированного источником ультразвукового импульса через материал до преобразователя-детектора. Зная размеры и плотность исследуемого образца, с помощью измерения времени прохождения продольных и поперечных ультразвуковых волн, определяют модуль Юнга и модуль сдвига исследуемого материала.

### 1.4.6 Упругие постоянные поликристаллов

В поликристаллах монокристаллические зёрна случайным образом ориентированы и на макроскопическом уровне подобные материалы можно рассматривать как изотропные. С точки зрения теории упругости, такие тела полностью описываются объёмным модулем упругости  $B$  и модулем сдвига  $G$ . Они связаны с модулем Юнга  $E$  и коэффициентом Пуассона:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (1.31)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}. \quad (1.32)$$

Можно также записать выражения для продольной и поперечной скорости звука, согласно приближению изотропного тела они не будут зависеть от направления распространения возмущения:

$$\rho v_L^2 = B + \frac{4}{3}G, \quad (1.33)$$

$$\rho v_T^2 = G. \quad (1.34)$$

Плотность тела обозначена  $\rho$ . Полученные значения скоростей можно использовать для расчёта температуры Дебая [31]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left( \frac{6\pi^2}{V} \right)^{1/3} v_m, \quad (1.35)$$

где  $v_m$  связано с  $v_L$  и  $v_T$  следующим образом:

$$\frac{3}{v_m^3} = \frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3}. \quad (1.36)$$

Наличие подобных усреднений на практике может приводить к различиям между упругими постоянными, измеренными экспериментально и упругими постоянными, рассчитанными теоретическими методами.

## 1.5 Теоретические методы определения упругих постоянных второго порядка

В случае линейной теории упругости, деформация кристалла выражается следующим образом [25]:

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) + \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right], \quad (1.37)$$

где  $u_i$  и  $x_i$  — компоненты вектора смещения и радиус-вектора материальной точки. Тензоры деформации  $\sigma_{ij}$  и напряжения  $u_{ij}$  являются тензорами второго ранга и каждый из них, в виду соотношений  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$  и  $u_{ij} = u_{ji}$  содержит шесть независимых переменных.

С учётом этого, взаимосвязь между тензорами напряжения и деформации представляет из себя закон Гука:

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} u_{kl}, \quad (1.38)$$

где  $c_{ijkl}$  это тензор упругих постоянных четвёртого ранга. Для тела в деформированном состоянии, работа деформационных сил на единицу объёма  $dW$  тогда выражается так:

$$dW = t_{ij} d\eta_{ij}. \quad (1.39)$$

Более детально линейная теория упругости и свойства тензора упругих постоянных рассмотрены в разделе 2.

### 1.5.1 Определение упругих постоянных из энергитических зависимостей

Для нахождения численных значений упругих постоянных, поступают следующим образом. Сначала получают аналитическое выражение для второй частной производной выражения (1.27) по параметру приложенной нагрузки, а энергию системы рассчитывают исходя из первопринципных расчётов в рамках теории функционала плотности, в которых исходная элементарная ячейка подвергается заранее заданному искажению. Искажения часто подбираются таким образом, чтобы уменьшить число вычислений и существуют способы повысить точность получаемых расчётов, если использовать заранее оптимизированные матрицы деформации. Подробнее об этом описано в главе 2.

### 1.5.2 Соотношения нагрузка-деформация

Для нахождения упругих постоянных, можно рассчитывать напряжение, возникающее в системе из-за приложенной нагрузки и рассматривать упругие постоянные как коэффициенты пропорциональности в законе Гука (1.38), то есть:

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_j. \quad (1.40)$$

Так как изменения в напряжении получаются прямопропорциональными к приложенной нагрузке (в отличие от второго порядка для зависимостей энергии нагруженной системы от приложенной деформации), можно использовать меньшие значения для компонент тензора деформации и определять упругие постоянные  $C_{ij}$  с достаточной точностью. В таком виде представление упругих постоянных является более удобным для сравнения с экспериментальными значениями, так как кривая нагрузки-деформации часто является прямым экспериментальным результатом.

## 1.6 Нелинейные эффекты в теории упругости

В реальных кристаллах, потенциал межатомного взаимодействия анизотропный и поэтому ангармонические эффекты в кристаллических решётках становятся заметны, если межатомное смещение становится сравнимым по сравнению с межатомным расстоянием в равновесном состоянии (т.е. перестаёт быть малым). Изучение этих эффектов возможно, при рассмотрении более высоких порядков в разложениях теории упругости. Такие величины при малых смещениях обычно малы и их имеет смысл учитывать только при сильных смещениях.

Для учёта нелинейных эффектов выражение (1.37) усложняется и соответствующая деформация, называемая тензором конечных деформаций Лагранжа выглядит следующим образом:

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial u_i}{\partial a_j} \right) + \left( \frac{\partial u_j}{\partial a_i} \right) + \left( \frac{\partial u_k}{\partial a_i} \cdot \frac{\partial u_k}{\partial a_j} \right) \right], \quad (1.41)$$



где независимой величиной является  $a_i$ , а смещение  $u_i = (x_i - a_i)$ . При этом под  $a_i$  подразумевается начальное положение материальной точки до деформации, а её конечное положение обозначается  $x_i$ . Нагрузка  $\sigma_{ij}$  определяется как сила на единицу поверхности деформированного тела, а тензор Лагранжа выражен для недеформированного состояния. Поэтому при изучении конечных деформаций, вводится термодинамическое напряжение  $t_{ij}$ , которое выражается следующим соотношением:

$$dW = t_{ij} d\eta_{ij} \quad (1.42)$$

Можно показать, что можно выразить термодинамическим напряжением  $t_{ij}$  через  $\sigma_{ij}$  и якобиан преобразования  $J = \det \|\partial x_m / \partial a_n\|$ :

$$t_{ij} = J \sigma_{kl} \left( \frac{\partial a_i}{\partial x_k} \right) \left( \frac{\partial a_j}{\partial x_l} \right). \quad (1.43)$$

Используя  $t_{ij}$  или  $\eta_{ij}$  и температуру  $T$  или энтропию  $S$  как независимые переменные, можно ввести различные термодинамические функции, например, внутреннюю энергию  $U(\eta_{ij}, S)$  или свободную энергию Гельмгольца  $F(\eta_{ij}, T) = U - TS$ .

Для кристаллов с наименьшей симметрией (триклинной), число независимых упругих постоянных наиболее высокое, но чем выше симметрия кристаллической решётки, тем меньше требуется независимых упругих постоянных. Для кубических кристаллов, необходимо 3 независимые постоянные второго порядка, 6 постоянных третьего порядка и одиннадцать упругих постоянных четвертого порядка.

### 1.6.1 Зависимость постоянных второго порядка от давления

Существующие экспериментальные данные в основном описывают поведение модуля упругости  $B$  как вариацию давления, так как это наиболее простая характеристика для измерения [32]. Бирчем были выведены выражения для упругих постоянных под давлением:

$$c_{11}(P) = c_{11}(0) + \phi (2c_{11} + 2c_{12} + 6c_{111}^* + 4c_{112}^*), \quad (1.44)$$

$$c_{12}(P) = c_{12}(0) + \phi (-c_{11} - c_{12} + c_{123}^* + 4c_{112}^*), \quad (1.45)$$

$$c_{44}(P) = c_{44}(0) + \phi (c_{11} + 2c_{12} + c_{44} + c_{144}^*/2 + 4c_{166}^*), \quad (1.46)$$

Параметр  $\phi$  определяется как

$$V/V_0 = (1 + 2\phi)^{3/2}, \quad (1.47)$$

где  $V$  — объём под давлением  $P$ , а  $V_0$  — равновесный объём.

Упругие постоянные третьего порядка, возникающие в (1.44)-(1.46) определены Брюггером следующим образом:

$$c_{111}^* = c_{111}/6, \quad (1.48)$$

$$c_{112}^* = c_{112}/2, \quad (1.49)$$

$$c_{123}^* = c_{123}, \quad (1.50)$$

$$c_{144}^* = 2c_{144}, \quad (1.51)$$

$$c_{166}^* = c_{166}. \quad (1.52)$$

## Глава 2

# Теория упругих постоянных

В условиях наличия некоторой внешней силы, приложенной к кристаллу, в нём возникает деформация, приводящая к изменению положения точек в теле. Предположим, что в результате деформации точка  $P$  перешла в точку  $P'$ . Тогда, если  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$  это радиус векторы, соответственно, точек  $P$  и  $P'$ , мы можем записать для смещения  $\mathbf{u}$  следующее соотношение:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{u} \quad (2.1)$$

Рассмотрим теперь две бесконечно близкие друг к другу точки в ненагруженном кристалле, которые отдалены друг от друга на бесконечно малый вектор  $d\mathbf{r} = (dr_1, dr_2, dr_3)$ . Тогда расстояние  $dl$  между этими двумя точками выражается следующим образом:

$$dl = \sqrt{(dr_1)^2 + (dr_2)^2 + (dr_3)^2}. \quad (2.2)$$

При наличии деформации, вектор  $d\mathbf{r}$  преобразуется в  $d\mathbf{r}' = (dr_1, dr_2, dr_3)$ , чему будет соответствовать расстояние между точками  $dl'$ . При этом, можно показать, что в первом приближении

$$(dl')^2 = (dl)^2 + 2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 u_{ij} dr_i dr_j, \quad (2.3)$$

где через  $u_{ij}$  обозначается тензор деформации, для малых деформаций связанный со смещением следующим образом [25]:

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right) \quad (2.4)$$

Опять же, для малых смещений  $\mathbf{u}$ , деформация пропорциональна напряжению согласно закону Гука:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 c_{ijkl} u_{kl}, \quad (2.5)$$

где  $\sigma_{ij}$  это тензор напряжений, а  $c_{ijkl}$  это тензор упругих постоянных. С учётом того, что в уравнении (2.5) все индексы пробегает значения от 1 до 3, у нас получается всего  $81 (= 3^4)$  упругая постоянная. Из соображений симметрии число независимых компонент можно свести к 21, а вследствие учёта симметрии кристаллов, упростить ещё сильнее, при этом число

независимых компонент в тензоре упругих постоянных тем меньше, чем выше симметрия кристалла.

Таким образом, можно записать уравнение (2.5) следующим образом:

$$\sigma_\alpha = \sum_{\beta=1}^6 c_{\alpha\beta} u_\beta, \quad (2.6)$$

где я применяю нотацию Фойгта, согласно которой для симметричного тензора 4-го ранга можно установить следующее соотношение между индексами:

$$\begin{pmatrix} u_1 & u_6 & u_5 \\ u_6 & u_2 & u_4 \\ u_5 & u_4 & u_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{11} & 2u_{12} & 2u_{13} \\ 2u_{21} & u_{22} & 2u_{23} \\ 2u_{31} & 2u_{32} & u_{33} \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

В дальнейшем, если не оговорено иначе, везде подразумевается именно это соглашение об индексах. Упругие постоянные принято выражать в ГПа,  $1 \text{ ГПа} = 10^9 \text{ Па} = 10^{10} \text{ дин/см}^2$ .

## 2.1 Метод расчёта упругих постоянных с помощью бесконечно-малых деформаций

Стандартный метод расчёта упругих постоянных при заданном объёме  $V$ , использующий тензор бесконечно малых деформаций Эйлера [31], основывается на вычислении изменения энергии при наличии заданного напряжения как функцию от величины этого напряжения. При этом, прикладываемое напряжение должно обладать свойством сохранения объёма, так как эффект изменения энергии при изменении объёма гораздо сильнее, чем от приложения бесконечно малой деформации. Таким образом, выбирая напряжение, сохраняющее объём, мы оставляем вклад в изменение энергии только под воздействием бесконечно-малых деформаций. Обозначим тензор напряжений как  $\mathcal{D}(e)$ :

$$\mathcal{D}(e) = \begin{pmatrix} e_1 & \frac{1}{2}e_6 & \frac{1}{2}e_5 \\ \frac{1}{2}e_6 & e_2 & \frac{1}{2}e_4 \\ \frac{1}{2}e_5 & \frac{1}{2}e_4 & e_3 \end{pmatrix}, \quad (2.8)$$

Тогда, изменение энергии кристалла под нагрузкой (2.8) можно записать следующим образом:

$$E(e_1, e_2, \dots, e_6) = E(0) + \frac{1}{2}V \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 c_{ij} e_i e_j + \mathcal{O}(e^3), \quad (2.9)$$

где  $E(0)$  — энергия недеформированного кристалла при данном объёме  $V$ , а  $\mathcal{O}(e^3)$  обозначает члены, пропорциональные  $e^k$ , для  $k \geq 3$ .

Из уравнения (2.9) можно получить условия стабильности кристалла под приложенной деформацией: энергия системы должна быть минимальной для недеформированной решётки, и расти при условии наличия малых деформаций.

По аналогии с рассуждениями раздела 2, произвольная точка в кристалле с радиус-вектором  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  под нагрузкой (2.8) переходит в точку с радиус-вектором  $\mathbf{r}' = (x', y', z')$ , между которыми выполняется следующее соотношение:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = (\mathcal{D}(e) + \mathcal{I}) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1 + e_1)x + \frac{1}{2}e_6y + \frac{1}{2}e_5z \\ \frac{1}{2}e_6x + (1 + e_2)y + \frac{1}{2}e_4z \\ \frac{1}{2}e_5x + \frac{1}{2}e_4y + (1 + e_3)z \end{pmatrix}, \quad (2.10)$$

где  $\mathcal{I}$  это единичная матрица  $3 \times 3$ . Таким образом, чтобы нагрузка  $\mathcal{D}(e)$  не изменяла объём, должно выполняться условие  $\det(\mathcal{D} + \mathcal{I}) = 1$ .

Для кристаллов кубической симметрии, в которых тензор упругих постоянных содержит только три независимые величины, изменение энергии (2.9) под воздействием напряжения (2.8) имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \Delta E = & \frac{1}{2} c_{11} (e_1^2 + e_2^2 + e_3^2) + c_{12} (e_1 e_2 + e_2 e_3 + e_1 e_3) \\ & + \frac{1}{2} c_{44} (e_4^2 + e_5^2 + e_6^2) + \mathcal{O}(e^3) \end{aligned} \quad (2.11)$$

В общем случае, если все компоненты тензора напряжений  $\mathcal{D}(e)$  выражены через некоторую величину  $\delta$ , изменение энергии связано с упругими постоянными следующим образом:

$$\Delta E \approx A \cdot V \cdot c \cdot \delta^2, \quad (2.12)$$

где через  $A$  обозначена некоторая численная константа, которая зависит от конкретной деформации, а  $c$  — соответствующая приложенной деформации упругая постоянная или линейная комбинация упругих постоянных.

### 2.1.1 Вычисление $C'$ и $C_{44}$

Для кристаллов кубической сингонии часто используют не сами упругие постоянные, а их комбинации: коэффициент объёмного сжатия

$$B = \frac{1}{2}(c_{11} + 2c_{12}), \quad (2.13)$$

являющийся мерой сопротивления материала ко всестороннему сжатию и который может быть получен из уравнения состояния  $P(V)$ ; и модуль сдвига,

$$c' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}). \quad (2.14)$$

Для получения  $c'$  можно использовать тетрагональное искажение, которому соответствует следующая матрица:

$$\mathcal{D}_t + \mathcal{I} = \begin{pmatrix} 1 + \delta_t & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta_t & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1 + \delta_t)^2} \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

для которой выражение для изменения энергии в результате искажения (2.12) сводится к

$$\Delta E(\delta_t) = 6Vc'\delta_t^2 + \mathcal{O}(\delta_t^3) \quad (2.16)$$

Однако, если использовать орторомбическое искажение, можно увеличить точность за счёт обращения в нуль компонент  $\delta^n$  для нечётных  $n$ :

$$\mathcal{D}_o + \mathcal{I} = \begin{pmatrix} 1 + \delta_o & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \delta_o & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1 - \delta_o^2} \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

Под действием нагрузки (2.17), соответствующее изменение энергии (2.11) будет опять пропорционально  $c'$ , но с другим коэффициентом и с последующими членами более высокого порядка малости:

$$\Delta E(\delta_o) = 2Vc'\delta_o^2 + \mathcal{O}(\delta_o^4) \quad (2.18)$$

Таким образом, за счёт выбора искажения мы можем повлиять на точность, не изменяя количество точек<sup>1</sup> для расчёта.

Аналогично, для расчёта  $c_{44}$ , используя моноклинное искажение

$$\mathcal{D}_m + \mathcal{I} = \begin{pmatrix} 1 & \delta_m & 0 \\ \delta_m & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1 - \delta_m^2} \end{pmatrix}, \quad (2.19)$$

мы получаем явный вид коэффициентов в зависимости (2.12):

$$\Delta E(\delta_m) = 2Vc_{44}\delta_m^2 + \mathcal{O}(\delta_m^4) \quad (2.20)$$

Пример такого расчёта показан на Рис. 2.1.

## 2.2 Нелинейные упругие эффекты: Упругие постоянные высших порядков

### 2.2.1 Тензор конечных деформаций Лагранжа

До сих пор мы рассматривали упругие постоянные второго порядка в рамках бесконечно-малых деформаций. Чтобы включить в рассмотрение нелинейные эффекты, используется тензор конечных деформаций Лагранжа  $\eta_{ij}$ .

Пусть  $\mathbf{R}$  – пространственная конфигурация недеформированного состояния системы, а  $\mathbf{r}$  – пространственная конфигурация системы под воздействием деформации. Тогда для деформационного градиента можно записать следующее соотношение:

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial r_i}{\partial R_j}, \quad (2.21)$$

---

<sup>1</sup> для расчёта с симметричным искажением обычно [31] используют четыре точки  $\delta = (0.0, 0.01, 0.02, 0.04)$ .

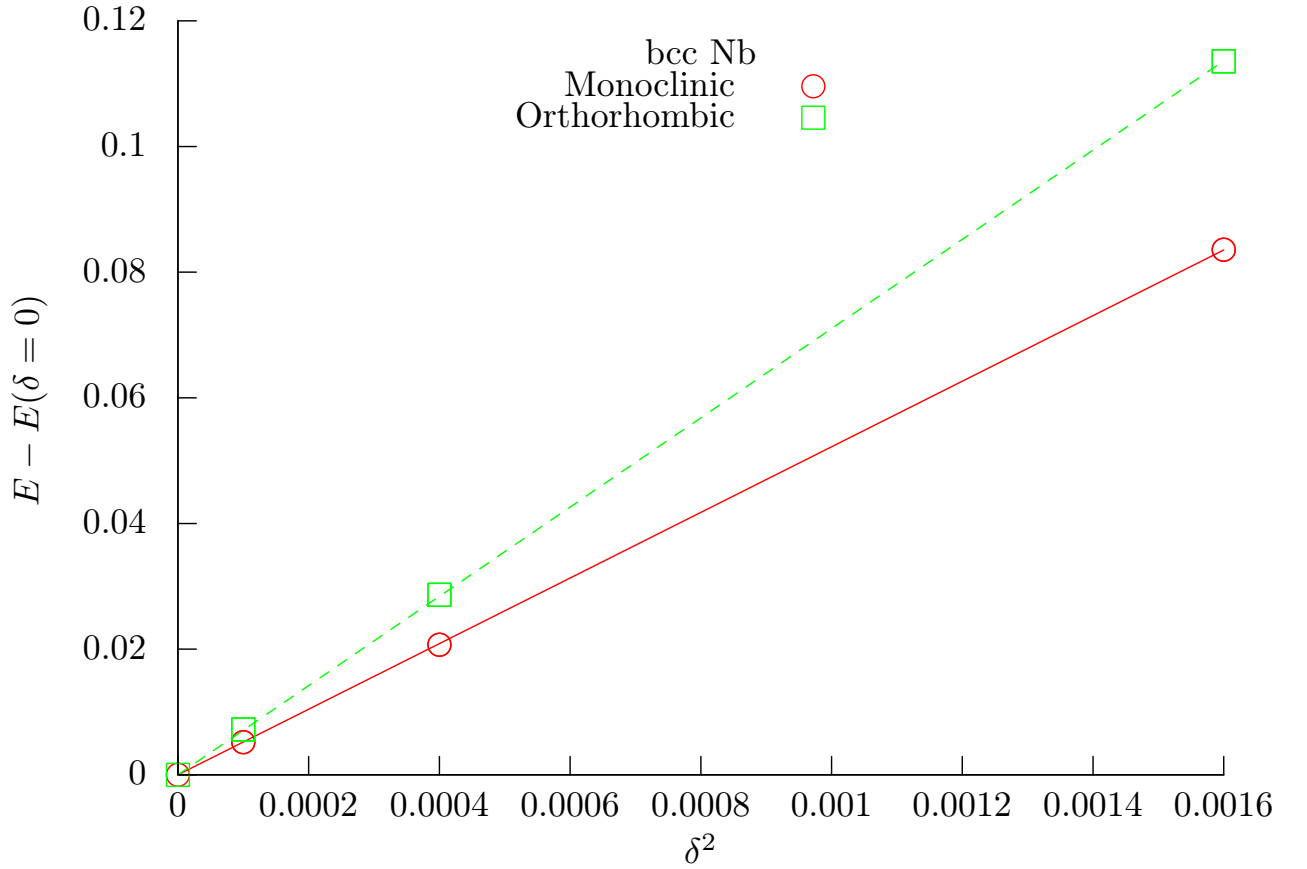


Рис. 2.1: Расчитанное изменение энергии  $\Delta E = E(\delta) - E(\delta = 0)$  как функции параметра деформации в ОЦК ниобии под действием моноклинного (зелёные квадраты, через которые проходит пунктир) и орторомбического (красные круги, через которые проходит сплошная линия) искажений при параметре решётки примитивной ячейки  $2.8 \text{ \AA}^3$ . Коэффициент линейной зависимости, проходящей через эти точки, пропорционален соответствующей упругой постоянной.

где индексы  $i$  и  $j$  обозначают декартовы координаты и пробегают значения от 1 до 3.

С учётом (2.21), мы можем определить тензор конечных деформаций Лагранжа:

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} (\alpha_{ki}\alpha_{kj} - \delta_{ij}), \quad (2.22)$$

где  $\delta_{ij}$  обозначает символ Кронекера.

## 2.2.2 Термодинамическое определение упругих постоянных

Согласно нелинейной теории упругости [25], внутренняя энергия и свободная энергия могут быть разложены в ряд по компонентам тензора конечных деформаций Лагранжа:

$$\begin{aligned} U(\mathbf{R}, \eta_{ij}, S) = U(\mathbf{R}, S) &+ V \frac{1}{2!} \sum_{ijkl} C_{ijkl}^S \eta_{ij} \eta_{kl} + V \frac{1}{3!} \sum_{ijklmn} C_{ijklmn}^S \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \\ &+ V \frac{1}{4!} \sum_{ijklmnpq} C_{ijklmnpq}^S \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \eta_{pq} + \dots \end{aligned} \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned}
F(\mathbf{R}, \eta_{ij}, T) = F(\mathbf{R}, T) + V \frac{1}{2!} \sum_{ijkl} C_{ijkl}^T \eta_{ij} \eta_{kl} + V \frac{1}{3!} \sum_{ijklmn} C_{ijklmn}^T \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \\
+ V \frac{1}{4!} \sum_{ijklmnpq} C_{ijklmnpq}^T \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \eta_{pq} + \dots
\end{aligned} \quad (2.24)$$

В выражениях (2.24) и (2.24),  $C_{ijkl}^T$  и  $C_{ijkl}^S$  обозначают, соответственно, изотермические и изоэнтальпийные упругие постоянные. Из выражений (2.23) и (2.24), введём термодинамическое определение упругих постоянных  $n$ -го порядка ( $n \geq 2$ ):

$$C_{ijkl}^T = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^n F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \dots} \right), \quad C_{ijkl}^S = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^n U}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \dots} \right). \quad (2.25)$$

### 2.2.3 Эффективные упругие постоянные под нагрузкой

При температуре  $T$  и давлении  $P$  в качестве термодинамического потенциала используется свободная энергия Гиббса,  $G = F + PV$  и энтальпия  $H = U + PV$ . Таким образом, можно адаптировать (2.25) для учёта внешней нагрузки:

$$\tilde{C}_{ijkl}^T = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^n G}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \dots} \right), \quad \tilde{C}_{ijkl}^S = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^n H}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \dots} \right) \quad (2.26)$$

Определённые таким образом упругие постоянные учитывают работу против гидростатического давления силами, обусловленными этой деформацией. В условии отсутствия внешней нагрузки ( $P = 0$ ), определение (2.26) совпадает с полученным ранее (2.25). Более того, в случае 0 К, свободная энергия совпадает с внутренней  $F = U - TS = U$ , и таким образом  $C_{ijkl}^T$  и  $C_{ijkl}^S$  равны. Для упрощения нотации в дальнейшем мы не будем использовать верхний индекс и дальше не различать эти два определения.

По аналогии с (2.24) и (2.24), распишем изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G = G(P, T, \eta) - G(P, T, 0)$ , отнесённое к единице объёма:

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta G}{V} = \frac{1}{2!} \sum_{ijkl} \tilde{C}_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} + \frac{1}{3!} \sum_{ijklmn} \tilde{C}_{ijklmn} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \\
+ \frac{1}{4!} \sum_{ijklmnpq} \tilde{C}_{ijklmnpq} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \eta_{pq} + \dots
\end{aligned} \quad (2.27)$$

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

### Гидростатическое давление

Рассмотрим теперь случай  $P \neq 0$ . Обозначим  $\Delta G = G(P, T, \eta) - G(P, T, 0)$ ,  $\Delta F = F(P, T, \eta) - F(P, T, 0)$ ,  $\Delta V = V - V_0$ , где  $V_0$  соответствует равновесному объёму при заданных  $P$  и  $T$ . С учётом  $G = F + PV$ , мы можем записать следующее выражение:

$$\frac{\Delta G}{V_0} = \frac{\Delta F}{V_0} + P \frac{\Delta V}{V_0}, \quad (2.28)$$



где  $\frac{\Delta V}{V_0} = J^{-1}$ , а  $J = \det \|\alpha_{ij}\|$  представляет собой якобиан преобразования координат под действием нагрузки, задаваемой тензором деформаций  $\eta_{ij}$ .

## 2.2.4 Связь между компонентами тензора конечных деформаций с матрицей искажений, свободными энергиями Гиббса и Геймгольца и эффективными упругими постоянными второго и более высоких порядков

Подставляя выражения для (2.22) в (2.28), с учётом (2.27) и (2.24) можно получить связь между  $\alpha_{ij}$ ,  $\eta_{ij}$  и выражений для внутренней энергии вплоть до четвёртого порядка малости по  $\eta_{ij}$ :

$$\alpha_{ij} = \delta_{ij} + \eta_{ij} - \frac{1}{2}\eta_{ki}\eta_{kj} + \frac{1}{2}\eta_{rk}\eta_{ri}\eta_{kj} - \frac{5}{8}\eta_{kj}\eta_{mk}\eta_{mn}\eta_{ni} \quad (2.29)$$

Прикладывая заданную деформацию к кристаллу, мы определяем полностью тензор конечных деформаций Лагранжа. По аналогии с (2.12) из раздела 2.1, если все ненулевые компоненты тензора конечных деформаций выражаются через одну переменную  $\eta$ , мы можем получить разложение энергии на единицу объёма в ряд по степеням  $\eta$  вплоть до 4-го порядка:

$$U(\eta_{ij}) = \nu_1\eta + \nu_2\eta^2 + \nu_3\eta^3 + \nu_4\eta^4 + o(\eta^4), \quad (2.30)$$

где коэффициент  $\nu_1$  либо равен нулю либо пропорционален давлению, а коэффициенты  $\nu_i, i \geq 2$  будут представлять комбинацию упругих постоянных соответствующего порядка.

В зависимости от того, какие компоненты тензора конечных деформаций не равны нулю, мы можем расписать при 0К связь между внутренней энергией и компонентами тензора. Ввиду общего характера задачи, конкретные выражения для тензора конечных деформаций могут быть определены несколькими способами. Пример схем нагрузки для кристаллов кубической симметрии приведены в таблице 2.2, а соответствующие им деформационные матрицы указаны в приложении А. На практике, если у нас нет необходимости в упругих постоянных третьего или четвёртого порядка, мы можем использовать только часть из этих 11 возможных вариантов. Например, схемы нагрузки с индексами 1, 3 и 8 в таблице 2.2 дадут нам все три упругие постоянные второго порядка  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$ , некоторые упругие постоянные третьего порядка ( $c_{111}$  и  $c_{456}$ ), а также линейные комбинации некоторых упругих постоянных четвёртого порядка.

Таким образом, общий алгоритм расчёта упругих постоянных с применением тензора конечных деформаций Лагранжа может быть расписан следующим образом:

1. Исходя из предполагаемого диапазона давлений, определить набор объёмов, для которых будет производиться расчёт энергий. Для этого изначально провести предварительный расчёт уравнения состояния недеформированной ячейки при различных объёмах.
2. Установить диапазон изменения  $\eta$ , например  $[-0.045 \dots 0.045]$ .

3. Определить используемые деформационные схемы согласно таблице 2.2, в зависимости от того, какие упругие постоянные нас интересуют в данном диапазоне давлений.
4. Для каждого из объёмов, рассчитать зависимости  $E(\eta)$  для каждой из используемых деформационных схем. Например, если используются схемы №1, 3, 8 из таблицы 2.2, то для каждого из объёмов мы получим три отдельные зависимости  $E_1(\eta)$ ,  $E_3(\eta)$ ,  $E_8(\eta)$  со своими соответствующими коэффициентами регрессии (см. (2.30)).
5. Для каждой зависимости  $E(\eta)$  получить коэффициенты  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$  (например, с помощью метода Левенберга-Марквардта).
6. Зависимость коэффициента  $\nu_1(\eta)$  может быть использована для получения уравнения состояния  $P(V)$ , с учётом численных коэффициентов при  $P$  в  $\nu_1$  согласно таблице 2.2.
7. Полученная с помощью уравнения состояния зависимость  $P(V)$  в комбинации с коэффициентами регрессии более высоких порядков даст нам  $c_{ijkl}$  или их линейные комбинации как функции давления.

Графически алгоритм расчёта упругих постоянных под давлением с применением метода конечных деформаций Лагранжа представлен на рисунке 2.2.

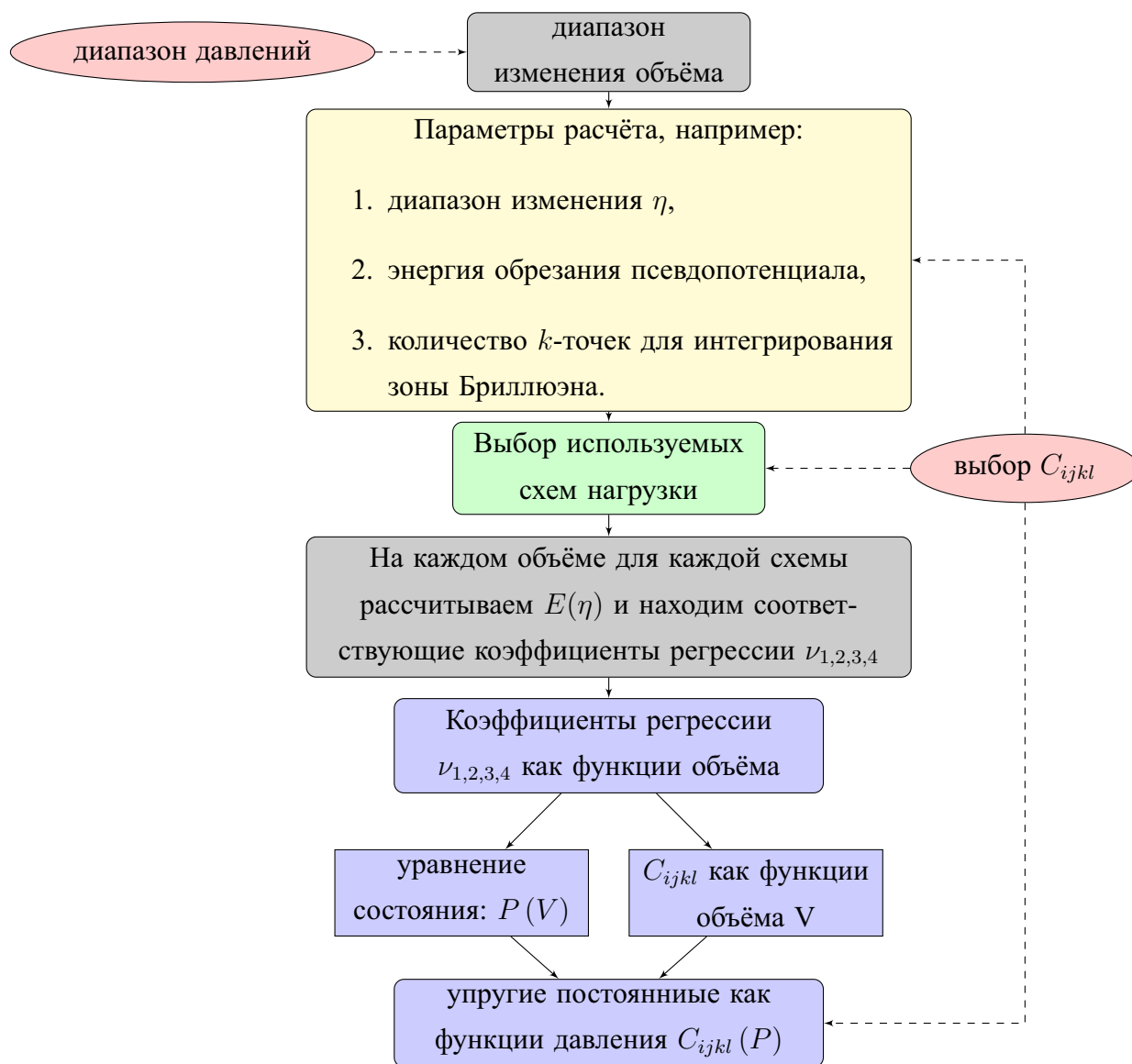


Рис. 2.2: Алгоритм расчёта зависимости упругих постоянных от давления с использованием тензора конечных деформаций лагранжа

№	$\eta_{ij}$	№	$\eta_{ij}$	№	$\eta_{ij}$
1	$\begin{pmatrix} \eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	5	$\begin{pmatrix} 0 & 2\eta & 0 \\ 2\eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	9	$\begin{pmatrix} \eta & 2\eta & 0 \\ 2\eta & -\eta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
2	$\begin{pmatrix} \eta & \eta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	6	$\begin{pmatrix} \eta & 2\eta & 0 \\ 2\eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	10	$\begin{pmatrix} \eta & 0 & 0 \\ 0 & -\eta & 2\eta \\ 0 & 2\eta & 0 \end{pmatrix}$
3	$\begin{pmatrix} \eta & -\eta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	7	$\begin{pmatrix} \eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\eta \\ 0 & 2\eta & 0 \end{pmatrix}$	11	$\begin{pmatrix} \eta & 2\eta & 2\eta \\ 2\eta & 0 & 2\eta \\ 0 & 2\eta & 2\eta \end{pmatrix}$
4	$\begin{pmatrix} \eta & \eta & \eta \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	8	$\begin{pmatrix} 0 & 2\eta & 2\eta \\ 2\eta & 0 & 2\eta \\ 0 & 2\eta & 2\eta \end{pmatrix}$		

Таблица 2.1: Матрицы деформаций, компоненты которых зависят только от одного параметра  $\eta$ , задающего степень деформации. Полный набор 11 схем позволяет найти все 11 упругих постоянных четвёртого порядка для кристалла с кубической симметрией.

$N^{\circ}$	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
1	$-P$	$\frac{1}{2}c_{11}$	$\frac{1}{6}c_{111}$	$\frac{1}{24}c_{1111}$
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	0	$c_{11} - c_{12}$	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	0	$2c_{44}$	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	0	$6c_{44}$	$8c_{456}$	$4c_{4444} + 12c_{4455}$
9	0	$c_{11} - c_{12} + 2c_{44}$	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	0	$c_{11} - c_{12} + 2c_{44}$	$2c_{144} - 2c_{155}$	$\frac{1}{12}c_{1111} - \frac{1}{3}c_{1112} + \frac{1}{2}c_{1122} + c_{1155} - 2c_{1255} + \frac{2}{3}c_{4444}$
11	$-P$	$\frac{1}{2}c_{11} + 6c_{44}$	$\frac{1}{6}c_{111} + 2c_{144} + 4c_{155} + 8c_{456}$	$\frac{1}{24}c_{1111} + c_{1144} + 2c_{1155} + 8c_{1456} + 2c_{4444} + 12c_{4455}$

Таблица 2.2: Разложения свободной энергии, соответствующие указанным в таблице 2.1 вариантам используемых деформационных схем.  
Соответствующие матрицы деформаций  $\alpha_{ij}$  приведены в приложении A.

## Глава 3

# Выбор параметров расчёта упругих постоянных второго и более высокого порядков под давлением

В отличие от чистых аналитических решений, где задача заканчивается составлением правильного уравнения, которое можно использовать для описания искомых свойств системы, при использовании численных методов всегда возникает необходимость нахождения баланса между желаемой точностью и доступными ресурсами. Чаще всего, при проведении первопринципных расчётов, мы сталкиваемся с ограничением на время исполнения, быстроту используемых вычислительных ресурсов и общий уровень оптимизации используемого программного пакета.

Основная часть любого программного пакета, использующего теорию функционала плотности, состоит в решении уравнения Кона-Шэма. Наиболее распространённым способом это сделать является вариационный принцип, для использования которого вводится базисный набор волновых функций вспомогательных частиц. Набор волновых функций  $\psi_\nu(r)$  ищется как комбинация базисных функций  $\varphi_n(r)$ :

$$\psi_\nu(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N c_\nu^n \varphi_n(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

где  $c_\nu^n$  это вектор коэффициентов разложения, а  $N$  полное число учитываемых базисных волновых функций. В этих обозначениях из задачи поиска собственных значений

$$\hat{H}\psi_\nu(\mathbf{r}) = \varepsilon_\nu \psi_\nu(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

мы переходим к обобщённой задаче поиска собственных значений в  $N$ -мерном пространстве:

$$\begin{pmatrix} H^{1,1} & H^{1,2} & \dots & H^{1,N} \\ H^{2,1} & \dots & \dots & \vdots \\ \vdots & \dots & \dots & \vdots \\ H^{N,1} & \dots & \dots & H^{N,N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_\nu^1 \\ c_\nu^2 \\ \vdots \\ c_\nu^N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S^{1,1} & S^{1,2} & \dots & S^{1,N} \\ S^{2,1} & \dots & \dots & \vdots \\ \vdots & \dots & \dots & \vdots \\ S^{N,1} & \dots & \dots & S^{N,N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_\nu^1 \\ c_\nu^2 \\ \vdots \\ c_\nu^N \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

В общем случае матрицы  $H$  и  $S$  являются эрмитовыми, а для специальных случаев высокой симметрии становятся вещественными симметричными. Матричные элементы  $H^{n,n'}$  находится с помощью интегрирования по всей ячейке  $\Omega$ :

$$H^{n,n'} = \int_{\Omega} \varphi_n(\mathbf{r}) \hat{H}(\mathbf{r}) \phi_{n'}(\mathbf{r}) d^3r; \quad (3.4)$$

$$S^{n,n'} = \int_{\Omega} \varphi_n(\mathbf{r}) \phi_{n'}(\mathbf{r}) d^3r. \quad (3.5)$$

Матрица перекрытий  $S^{n,n'}$  в случае ортогонального базисного набора волновых функций  $\langle \varphi_n | \varphi_{n'} \rangle = \delta^{n,n'}$

$$S^{n,n'} = \int_{\Omega} \varphi_n(\mathbf{r}) \phi_{n'}(\mathbf{r}) d^3r. \quad (3.6)$$

является диагональной, и тогда общая задача поиска основных значений (3.3) сводится к стандартной.

Если базисный набор векторов не является ортонормированным, применяется разложение Холецкого. В результате разложения матрицу  $S$  можно записать как  $LL^H$ , где  $L$  — нижняя треугольная матрица со строго положительными элементами, а  $L^H$  — её эрмитово сопряжение. Тогда выражение (3.2) сводится к

$$Hc_{\nu} = \varepsilon_{\nu} LL^H c_{\nu}. \quad (3.7)$$

Домножая (3.7) слева на  $L^{-1}$  и вводя обозначения  $P = L^{-1}HL^H$ ,  $x_{\nu} = L^H c_{\nu}$ , получим стандартную задачу поиска собственных значений:

$$Px_{\nu} = \varepsilon_{\nu} x_{\nu}, \quad (3.8)$$

откуда собственные вектора  $c_{\nu}$  можно получить обратным преобразованием  $c_{\nu} = (L^H)^{-1} x_{\nu}$ .

Выбор алгоритма решения задачи (3.3) зависит от количества базисных волновых функций  $N$  и полного числа рассматриваемых состояний  $M$ . В случае  $M/N \gtrsim 0.1$ , применяются стандартные методы диагонализации, если это не так или  $N$  слишком велико для используемых вычислительных мощностей, то применяются итеративные методы. В любом случае, время и сложность расчёта сильно зависят от того, насколько большой используется базис.

Для расчёта полной энергии системы после нахождения решений задачи собственных значений в большинстве выражений суммируют различные выражения по индексу  $\nu$ . С учётом теоремы Блоха, для немагнитных вычислений<sup>1</sup> индекс суммирования  $\nu = (\mathbf{k}, i)$ , где  $i$  это индекс зоны, а  $\mathbf{k}$ -вектор это некоторая непрерывная величина, по которой производится интегрирование в зоне Бриллюэна:

$$\sum_{\nu} \cdot \longrightarrow \frac{1}{V_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} d^3k \sum_i \cdot \quad (3.9)$$

Численно, интегрирование по  $\mathbf{k}$ -вектору по зоне Бриллюэна производится на дискретной сетке, а для минимизации вычислительных затрат используют аппарат симметрии теории

<sup>1</sup>если мы хотим учитывать магнитные эффекты, необходимо дополнительно проводить суммирование по спинам системы  $\sigma$

групп. Существуют различные методы генерации сетки интегрирования, например, метод специальных точек [33, 34] и метод тетраэдров [35–37].

На точность (и времязатратность) первопринципного расчёта влияет выбор используемого эффективного потенциала, и количество точек интегрирования зоны Бриллюэна. В программном пакете VASP [22], используемой в данной работе применяется метод псевдопотенциала, в котором одним из основных параметров является энергия обрезания базиса, которая тоже влияет на количество используемых базисных волновых функций. В этой главе последовательно рассматривается эффект каждого из этих трёх параметров на расчёт упругих постоянных под давлением.

### 3.1 Выбор псевдопотенциала

При генерации псевдопотенциалов, одним из параметров, который мы учитываем, является количество электронов, которые мы учитываем как валентные. Как показано в разделе 1.3, при использовании псевдопотенциала все электронные состояния разделяются на остовные и валентные, а взаимодействие валентных с остовными осуществляется с помощью генерирования специального эффективного потенциала, по возможности максимально точно описывающий поведение реального потенциала за пределами некоторого радиуса обрезания. При исследовании материала при давлениях, превышающих его модуль упругости, число валентных электронов может играть роль для получения точных результатов. Увеличение числа электронов замедляет расчёт. Поэтому важно найти баланс между вычислительно интенсивными расчётами и требуемой точностью.

В данном подразделе мы рассматриваем поведение упругих постоянных второго и третьего порядка ОЦК ванадия под давлением в зависимости от выбранного псевдопотенциала. В библиотеке псевдопотенциалов пакета VASP, который использовался в данной работе, присутствуют два потенциала для ванадия: стандартный и “полуостовной”. Оба потенциала используют электронную конфигурацию  $p6d4s1$ , но стандартный потенциал учитывает 5 электронов как валентные, а полуостовной использует 11 электронов. Подробнее об используемом в пакете VASP методе псевдопотенциалов описано в разделе 1.3.

На рис. 3.1 показано, как зависит упругая постоянная второго порядка  $c_{11}$  ОЦК ванадия от выбора псевдопотенциала. Полые синие квадраты, соединённые линией показывают зависимость для псевдопотенциала, в котором используется 11 валентных электронов, а залитые красные квадраты и зелёные полые квадраты — результаты расчёта с потенциалом, использующим 5 валентных электронов. Разница между данными, представленными красными и зелёными квадратами состоит в числе точек интегрирования по зоне Бриллюэна. Более подробно влияние числа точек интегрирования по зоне Бриллюэна на точность получаемых упругих постоянных рассматривается в разделе 3.3. На рис. 3.2 аналогичная зависимость для упругой постоянной третьего порядка  $c_{111}$ .



Из рисунка 3.1 видно, что в диапазоне давлений 0-160 ГПа разница в получаемых значениях упругой постоянной второго порядка  $c_{11}$  не зависит от используемого потенциала, и значения совпадают. Тем не менее, начиная с более высоких давлений, в стандартном псевдопотенциале наблюдается нелинейное поведение, вероятно, связанное с перекрыванием орбиталей, предполагаемых основными в этом псевдопотенциале (красная и зелёная линия на рис. 3.1). Что характерно, модуль упругости ванадия составляет 159.8 ГПа [38], что соответствует давлению, на котором мы начинаем наблюдать биения в данных для потенциала, использующем меньшее число валентных электронов. Синяя линия с полыми квадратами показывает регулярное поведение упругой постоянно  $c_{11}$  при расчёте с псевдопотенциалом, использующем 11 валентных электронов и при этом зависимость  $c_{11}(P)$  получается без биений и каких-то очевидных численных артефактов вплоть до 1000 ГПа. На рис. 3.2 используются те же обозначения для полученных зависимостей с использованием тех же двух псевдопотенциалов. Видно, что область давлений, в которой эти расчёты совпадают, меньше, чем для упругой постоянной второго порядка, а сами биения происходят более хаотично. Псевдопотенциал, в котором используется 11 валентных электронов (синие полые квадраты) показывает более регулярное поведение упругой постоянной  $c_{111}$  в исследуемом интервале давлений.

Из анализа данных, изображённых на рис. 3.1 и 3.2 следует, что для исследования упругих постоянных второго и третьего порядка с использованием методологии, изложенной в данной работе, необходимо использовать потенциалы с большим числом валентных электронов, чем стандартные. Особенно важно это замечание при необходимости изучения упругих свойств при давлениях, сравнимых или превышающих модуль упругости исследуемого материала.

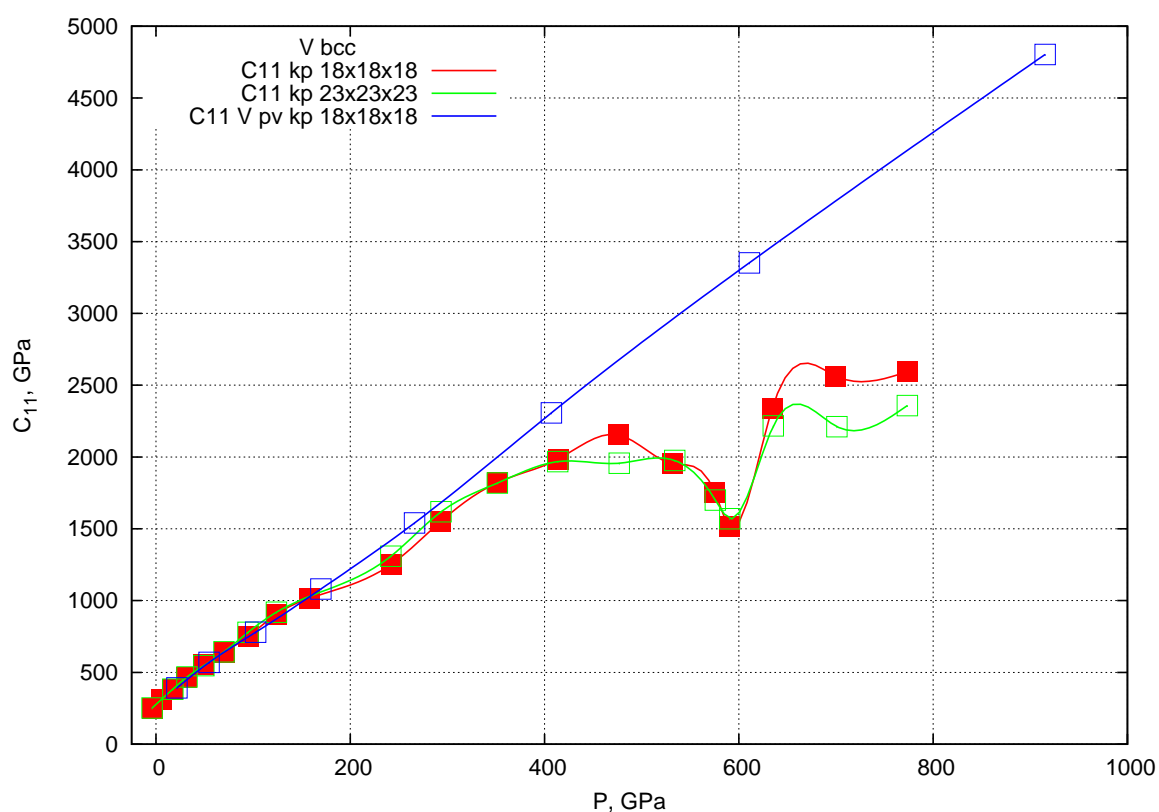


Рис. 3.1: Расчитанная упругая постоянная второго порядка ОЦК ванадия  $c_{11}$ , полученная с использованием различных доступных псевдопотенциалов. Полуустовной псевдопотенциал с 11 валентными электронами показан синими полыми квадратами, соединёнными синей линией. Псевдопотенциал с 5 валентными электронами изображён красными заштрихованными квадратами, соединёнными линией. Также изображенные данные для псевдопотенциала с 5 валентными электронами и повышенным числом точек интегрирования по зоне Бриллюэна (зелёные полые квадраты, соединённые линией).

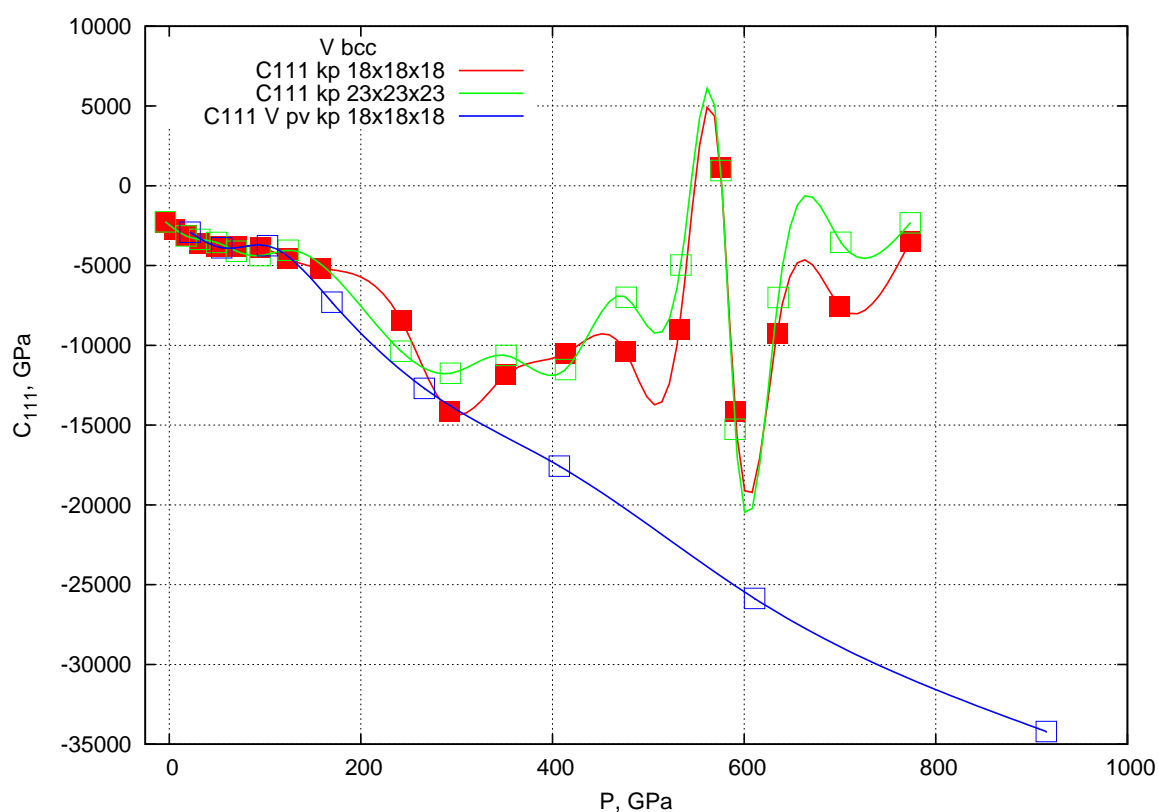


Рис. 3.2: Расчитанная упругая постоянная третьего порядка ОЦК ванадия  $c_{111}$ , полученная с использованием различных доступных псевдопотенциалов. Полуустовной псевдопотенциал с 11 валентными электронами показан синими полыми квадратами, соединёнными синей линией. Псевдопотенциал с 5 валентными электронами изображён красными заштрихованными квадратами, соединёнными линией. Также изображенные данные для псевдопотенциала с 5 валентными электронами и повышенным числом точек интегрирования по зоне Бриллюэна (зелёные полые квадраты, соединённые линией).

## 3.2 Выбор энергии обрезания

Как показано в параграфе 2, для определения упругих постоянных мы исследуем поведение зависимости  $E(\eta)$ . Для нахождения упругих постоянных нам надо быть уверенным, что получаемая зависимость  $\Delta E(\eta) = E(\eta) - E(\eta = 0)$  зависит только от изменения  $\eta$ . После выбора псевдопотенциала следующим важным параметром будет проверка сходимости по энергии обрезания, разделяющая валентные и остовные состояния. Энергия обрезания определяет расстояние, на которое могут сближаться атомы в ячейке без возникновения артефактов численного расчёта. Такие артефакты возникают из-за того, что на таком расстоянии надо пересчитывать взаимодействие между остовными состояниями, которые при генерации псевдопотенциала рассматривались как изолированные и их вклад в энергию исследуемой системы считался постоянным. Известно, что для расчёта упругих постоянных принято использовать повышенное значение энергии обрезания, хотя бы в 1.5 раза больше [39], так как эти величины сильно зависят от полноты используемого базиса. Чем выше энергия обрезания, тем базис больше, чем меньше энергия обрезания – тем базис меньше. Таким образом, чем выше энергия обрезания, тем больше базис и количество используемых плоских волн и тем дольше время расчёта.

Целесообразно использовать такую энергию обрезания, при которой дальнейшее увеличение не принесёт ощутимой выгоды в численной точности получаемых упругих постоянных, чтобы не жертвовать временем расчёта свыше необходимого.

### 3.2.1 Энергия системы как функция энергии обрезания

На рис. 3.3 изображена зависимость разницы энергии ячейки при выбранной энергии обрезания и энергии ячейки при энергии обрезания 650 эВ, т.е. разнице  $E(E_{\text{CUT}}) - E(E_{\text{CUT}} = 650)$  для двух параметров решётки — 2.7 Å и 3.3 Å, что соответствует отношению объёмов ячейки относительно равновесного  $V/V_0 \approx 0.55$  и  $V/V_0 \approx 1$ . Дополнительно на графике вертикальными пунктирными линиями отображены стандартные и “повышенные” значения энергии обрезания, применяемые в использованном пакете VASP, обозначенные как “DEFAULT” и “HIGH”. Для потенциала, который мы выбрали в предыдущей части 3.1, значение по умолчанию соответствует 293 эВ, а значение “повышенная точность” соответствует 380 эВ, то есть в 1.3 раза больше стандартного [40]. Данные, с помощью которых построен 3.3 приведены также в таблице 3.1. Видно, что для параметра решётки 3.3 Å, близкого к равновесному, значение энергии начинает различаться на 2 мэВ уже при энергии обрезания 400 эВ. Для сжатой системы при этом значении энергии обрезания разница составляет 14 мэВ, и достигает значений достигает значений в 1 мэВ только при 500-550 эВ.

Получается, что при изучении свойств материалов из первых принципов при сильных сжатиях, необходимо использовать параметры энергии обрезания не только выше, чем стандартные, но и выше чем “стандартные повышенные”. На примере ОЦК ниобия, для системы,

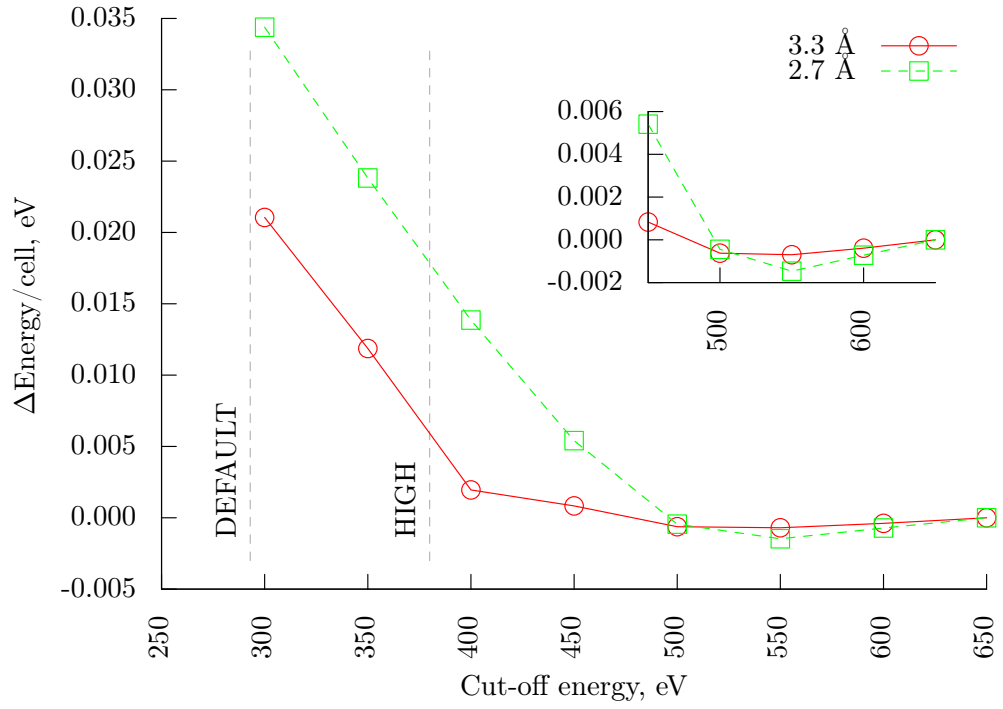


Рис. 3.3: Сходимость рассчитанной энергии ячейки ОЦК ниобия от энергии обрезания для двух параметров решётки: 2.7 Å (полые зелёные квадраты, соединённые пунктиром) и 3.3 Å (красные полые круги, соединённые сплошной линией), соответствующих  $V/V_0 \approx 0.55$  и  $V/V_0 \approx 1$ . По вертикальной оси отложена разница между энергией, рассчитанной при используемой энергии обрезания и максимальной использованной в этом тесте энергии обрезания псевдопотенциала 650 эВ. Во врезке увеличенно показан сегмент 450–650 эВ.

Вертикальными пунктирными линиями обозначены стандартные значения энергии обрезания для стандартных настроек расчётного пакета VASP (“DEFAULT”, 293 эВ) и значение для “повышенной” точности (“HIGH”, 380 эВ).

сжатой до  $V/V_0 \approx 0.55$  необходимо использовать энергию обрезания в два раза превышающую стандартную, чтобы добиться сходимости по энергии менее 1 мэВ.

$E_{\text{CUT}}$	$E@3.3 \text{ \AA}$	$E - E(650)$	$E@2.7 \text{ \AA}$	$E - E(650)$
300	-.20365815E+02	0.021048	-.10060910E+02	0.034385
350	-.20374999E+02	0.011864	-.10071479E+02	0.023816
400	-.20384912E+02	0.001951	-.10081439E+02	0.013856
450	-.20386030E+02	0.000833	-.10089886E+02	0.005409
500	-.20387488E+02	-0.000625	-.10095741E+02	-0.000446
550	-.20387561E+02	-0.000698	-.10096764E+02	-0.001469
600	-.20387253E+02	-0.00039	-.10096015E+02	-0.00072
650	-.20386863E+02	0	-.10095295E+02	0

Таблица 3.1: Расчитанная энергия недеформированной ячейки ОЦК ниобия для параметров решётки 3.3 Å (Отношение объёма ячейки к равновесному  $V/V_0 \approx 1$ ) и 2.7 Å ( $V/V_0 \approx 0.55$ ) как функция энергии обрезания псевдопотенциала.  $E(650)$  соответствует недеформированной энергии ОЦК ниобия, расчитанная с энергией обрезания псевдопотенциала 650 эВ.

### 3.2.2 Зависимость значений упругих постоянных от энергии обрезания

Разумно предположить, что влияние энергии обрезания на энергию системы будет иметь ещё больший эффект на изучение упругих постоянных при разных степенях сжатия. Известно, что для изучения упругих постоянных второго порядка, получаемых с помощью изучения зависимости напряжение-деформация для исследуемого материала, большую роль играет полнота используемого базиса. Ошибка в определении энергии квадратична по отношению в ошибке определения волновых функций Кона-Шэма, тогда как ошибки в определении давлений и напряжений пропорциональны первому порядку [41].

#### Упругие постоянные второго порядка

На рисунках 3.4 и 3.5 показаны зависимости упругих постоянных второго порядка  $c_{11}$  и  $c_{44}$  в ниобии при разных энергиях обрезания от 300 эВ до 450 эВ, с неизменными остальными параметрами расчёта. Для получения упругих постоянных второго порядка использовалась предлагаемая в данной работе схема расчёта упругих постоянных под давлением с применением искажений 1, 3 и 8 (более детально методология расчёта изложена в разделе 2). Из полученных данных видно, что, несмотря на то, что энергия системы сильно зависит от используемой энергии обрезания, как было показано в предыдущем разделе 3.1, значение упругих постоянных второго порядка практически не изменяется при использовании энергии обрезания выше чем стандартные значения и все четыре линии на обоих рисунках совпадают. Данные, с помощью которых были построены эти графики, приведены в таблице 3.2.

Следовательно, при использовании метода, изложенного в данной работе, достаточно применять просто “стандартные завышенные” значения энергии обрезания для исследования упругих постоянных второго порядка под давлением.

#### Упругие постоянные третьего порядка

На рисунках 3.6 и 3.7 изображены зависимости упругих постоянных третьего порядка  $c_{111}$  и  $c_{456}$  при параметрах решётки от 3.4 Å до 2.7 Å и разных энергиях обрезания от 300 эВ до 450 эВ. Для получения значений этих упругих постоянных, была использована схема расчёта упругих постоянных под давлением, приведённая в данной работе с применением искажений 1, 3 и 8 (подробно методология расчёта изложена в разделе 2). Как видно из графиков, в исследуемом диапазоне параметра решётки, значения упругих постоянных третьего порядка совпадают и не изменяются при увеличении энергии обрезания и, соответственно, использовании большего базиса плоских волн. Данные, с помощью которых были построены эти графики, приведены в таблице 3.3.

Видно, что при использовании метода, изложенного в данной работе, достаточно применять просто “стандартные завышенные” значения энергии обрезания для исследования упругих постоянных третьего порядка под давлением, так как дальнейшее увеличение энергии обрезания не меняет значений упругих постоянных третьего порядка больше чем на 1%.

a, Å	Энергия обрезания 300 эВ			Энергия обрезания 350 эВ		
	$P$ , ГПа	$c_{11}$ , ГПа	$c_{44}$ , ГПа	$P$ , ГПа	$c_{11}$ , ГПа	$c_{44}$ , ГПа
2.7	327.18	1950.39	619.16	326.73	1941.08	615.43
2.8	217.86	1409.24	404.48	217.74	1414.28	403.35
2.9	140.98	1018.67	251.45	141.00	1019.55	250.20
3.0	86.36	702.41	140.33	86.43	701.09	140.17
3.1	48.28	488.14	69.76	48.30	486.04	70.58
3.2	21.11	359.68	32.91	21.13	357.83	33.70
3.3	1.78	247.41	9.03	1.75	251.66	10.17
3.4	-11.68	175.96	-7.67	-11.75	175.56	-7.61
a, Å	Энергия обрезания 400 эВ			Энергия обрезания 450 эВ		
	$P$ , ГПа	$c_{11}$ , ГПа	$c_{44}$ , ГПа	$P$ , ГПа	$c_{11}$ , ГПа	$c_{44}$ , ГПа
2.7	326.70	1941.64	613.99	326.85	1940.91	614.81
2.8	217.84	1411.85	402.59	217.95	1409.12	405.13
2.9	141.09	1017.90	251.39	141.04	1020.62	253.25
3.0	86.46	700.26	141.59	86.29	699.64	141.41
3.1	48.24	486.78	71.25	48.09	487.03	70.22
3.2	21.06	357.68	33.41	20.91	358.48	32.46
3.3	1.67	253.13	9.79	1.62	250.76	8.88
3.4	-11.83	176.84	-8.00	-11.75	174.89	-7.84

Таблица 3.2: Расчитанные давление  $P$  и упругие постоянные второго порядка  $c_{11}$  и  $c_{44}$  для ОЦК ниобия как функции параметра решётки для различных энергий обрезания псевдопотенциала.



## Упругие постоянные четвёртого порядка

На рисунке 3.8 изображена зависимость упругой постоянной четвёртого порядка  $c_{1111}$  ОЦК ниобия от степени сжатия для разных энергий обрезания от 300 эВ до 450 эВ. Кривая с наиболее высокими параметрами (450 эВ) обозначена полыми малиновыми квадратами, соединёнными пунктиром из точек. Кривая с наименьшей энергии обрезания отображена красными крестами, соединёнными сплошной линией. Данные приведены в таблице 3.4. Видно, что разница между получаемыми результатами упругого модуля  $c_{1111}$  достигает вплоть до 20%, причём независимо от того, находится параметр решётки близко к равновесному или нет.

Данные по упругим постоянным четвёртого порядка, получаемые методом, описанным в данной работе носят очень слабый предсказательный характер.

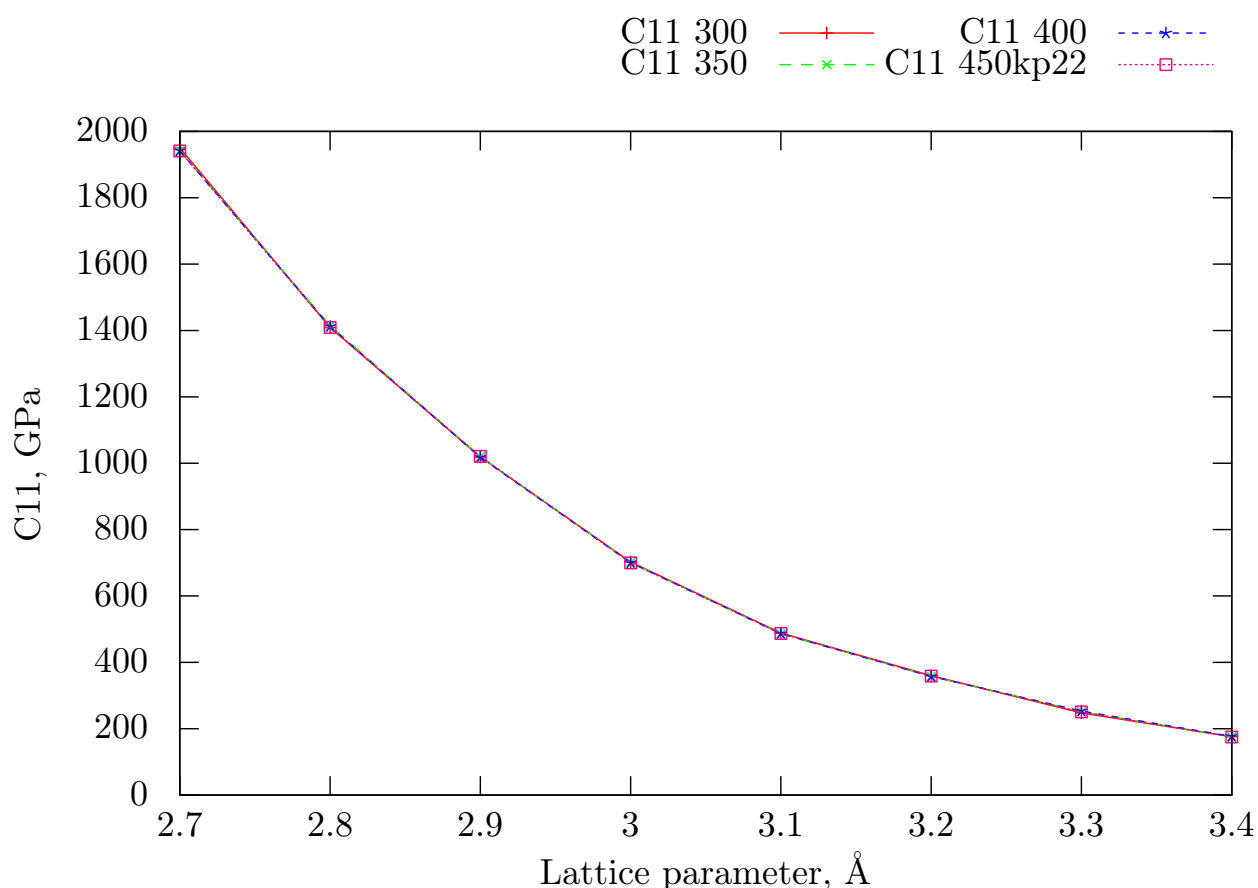


Рис. 3.4: Расчитанная упругая постоянная второго порядка  $c_{11}$  ОЦК ниобия как функция параметра решётки при различных используемых энергиях обрезания псевдопотенциала: 300 эВ (красные вертикальные кресты, соединённые сплошной линией), 350 эВ (повёрнутые зелёные кресты, соединённые пунктиром), 400 эВ (синие звёздочки, соединённые частым пунктиром) и 450 эВ (малиновые полые квадраты, соединённые точками).

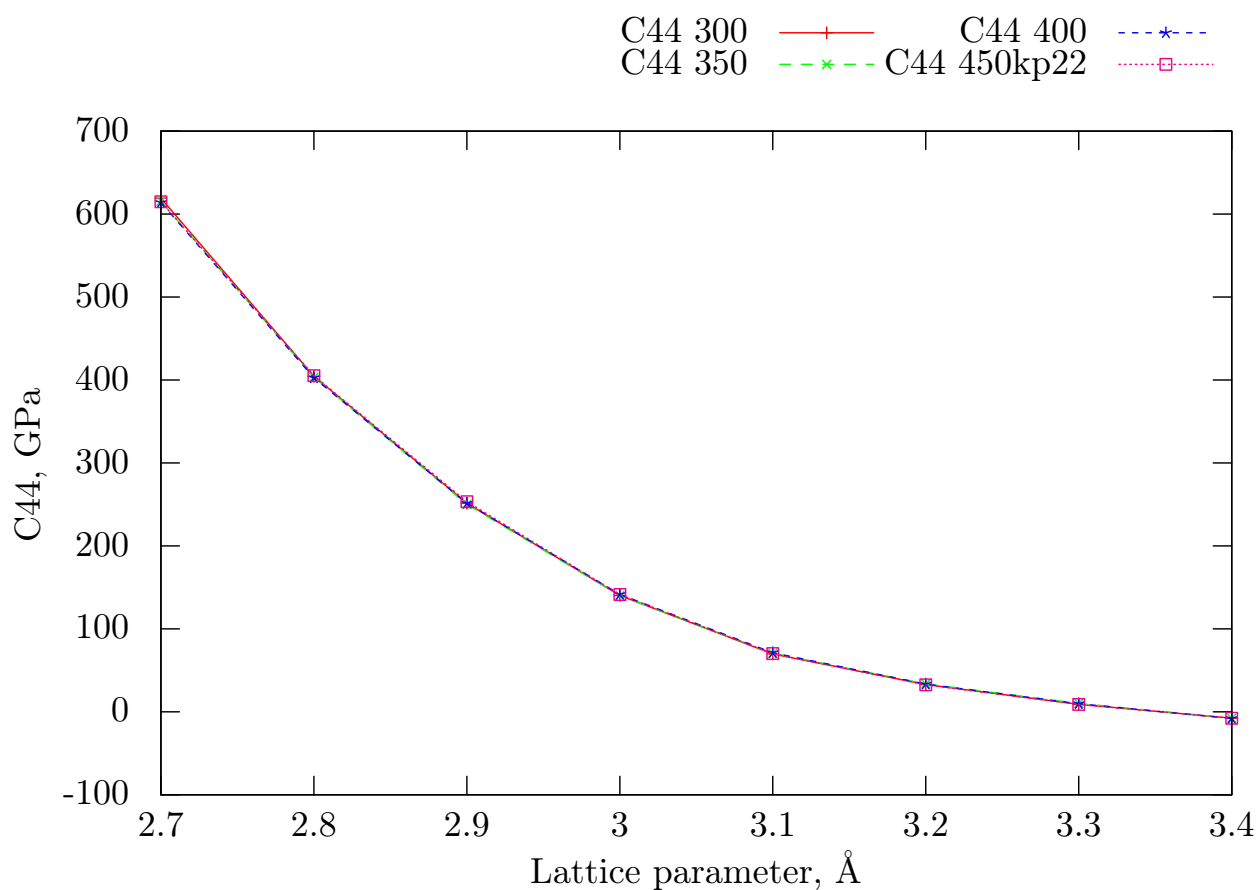


Рис. 3.5: Расчитанная упругая постоянная второго порядка  $c_{44}$  ОЦК ниобия как функция параметра решётки при различных используемых энергиях обрезания псевдопотенциала: 300 эВ (красные вертикальные кресты, соединённые сплошной линией), 350 эВ (повёрнутые зелёные кресты, соединённые пунктиром), 400 эВ (синие звёздочки, соединённые частым пунктиром) и 450 эВ (малиновые полые квадраты, соединённые точками).

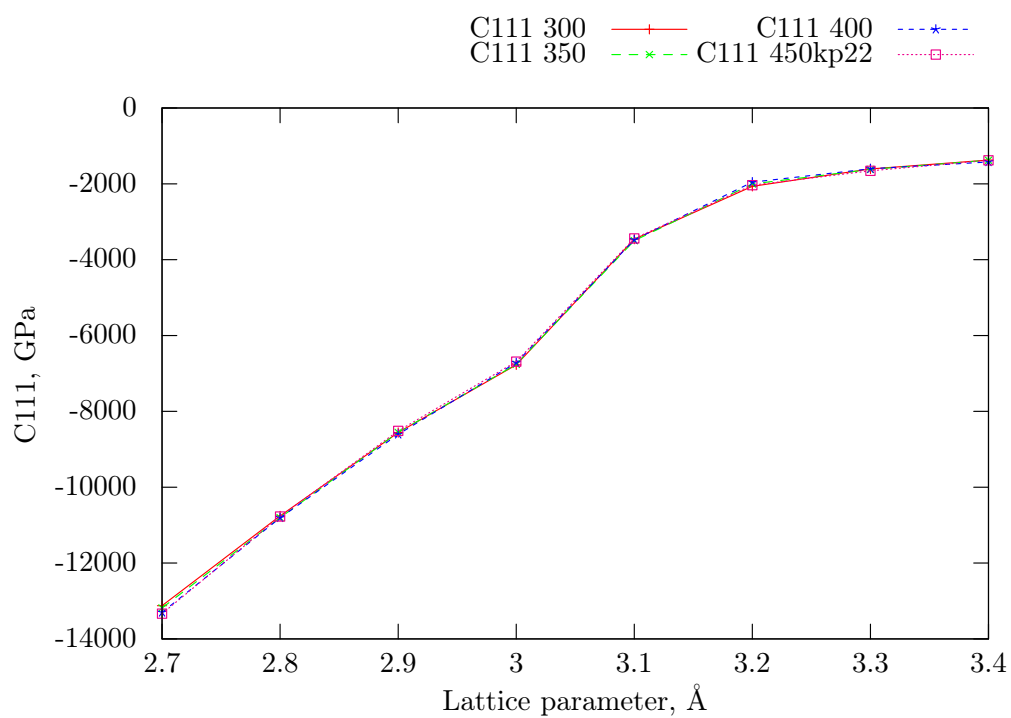


Рис. 3.6: Расчитанная упругая постоянная третьего порядка  $c_{111}$  ОЦК ниобия как функция параметра решётки при различных используемых энергиях обрезания псевдопотенциала: 300 эВ (красные вертикальные кресты, соединённые сплошной линией), 350 эВ (повёрнутые зелёные кресты, соединённые пунктиром), 400 эВ (синие звёздочки, соединённые частым пунктиром) и 450 эВ (малиновые полые квадраты, соединённые точками).

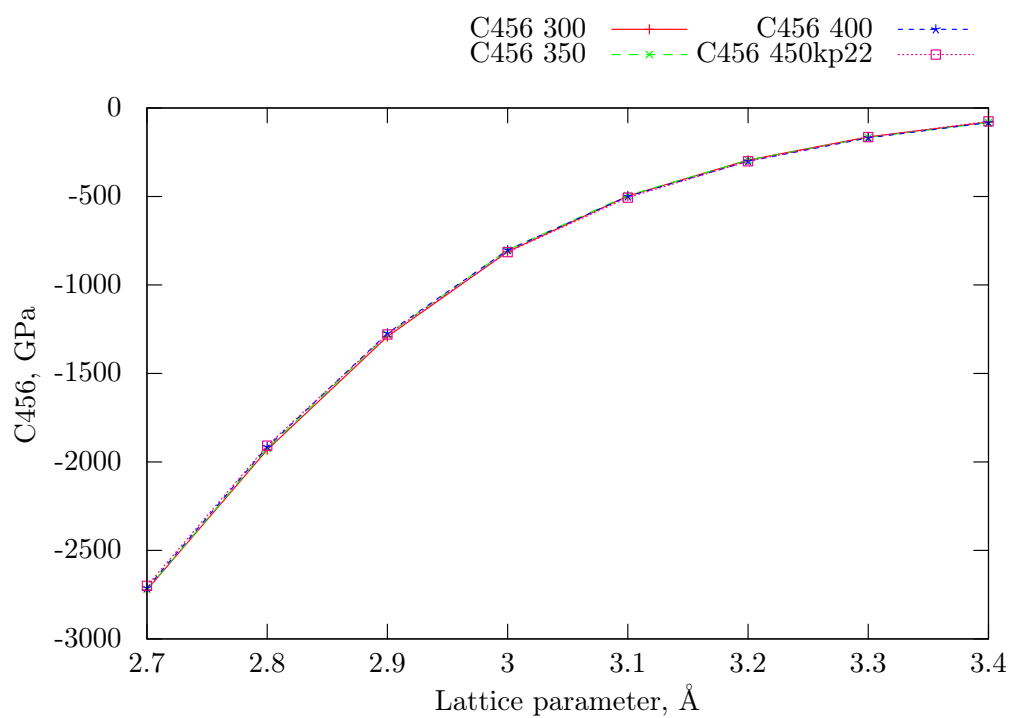


Рис. 3.7: Расчитанная упругая постоянная третьего порядка  $c_{456}$  ОЦК ниобия как функция параметра решётки при различных используемых энергиях обрезания псевдопотенциала: 300 эВ (красные вертикальные кресты, соединённые сплошной линией), 350 эВ (повёрнутые зелёные кресты, соединённые пунктиром), 400 эВ (синие звёздочки, соединённые частым пунктиром) и 450 эВ (малиновые полые квадраты, соединённые точками).

a, Å	Энергия обрезания 300 эВ			Энергия обрезания 350 эВ		
	$P$ , ГПа	$c_{111}$ , ГПа	$c_{456}$ , ГПа	$P$ , ГПа	$c_{111}$ , ГПа	$c_{456}$ , ГПа
2.7	327.18	-13124.53	-2722.78	326.73	-13185.14	-2720.36
2.8	217.86	-10756.43	-1931.38	217.74	-10802.10	-1923.83
2.9	140.98	-8557.33	-1291.91	140.99	-8555.65	-1280.19
3.0	86.36	-6772.77	-812.24	86.43	-6760.30	-802.34
3.1	48.28	-3457.88	-497.37	48.30	-3496.76	-493.91
3.2	21.11	-2065.89	-294.43	21.13	-2003.79	-294.67
3.3	1.78	-1608.26	-163.14	1.75	-1619.59	-166.69
3.4	-11.68	-1373.10	-79.74	-11.74	-1378.26	-82.49
a, Å	Энергия обрезания 400 эВ			Энергия обрезания 450 эВ		
	$P$ , ГПа	$c_{111}$ , ГПа	$c_{456}$ , ГПа	$P$ , ГПа	$c_{111}$ , ГПа	$c_{456}$ , ГПа
2.7	326.70	-13300.63	-2712.64	326.85	-13334.17	-2700.12
2.8	217.84	-10808.10	-1915.97	217.95	-10773.06	-1908.14
2.9	141.09	-8605.74	-1273.37	141.04	-8514.69	-1279.91
3.0	86.46	-6716.79	-802.75	86.29	-6687.67	-814.26
3.1	48.24	-3476.57	-499.62	48.09	-3438.79	-506.87
3.2	21.06	-1956.37	-301.07	20.91	-2034.54	-301.08
3.3	1.67	-1601.95	-169.41	1.62	-1656.27	-164.68
3.4	-11.83	-1423.47	-82.31	-11.75	-1379.07	-75.43

Таблица 3.3: Расчитанные давление  $P$  и упругие постоянных третьего порядка  $c_{111}$  и  $c_{456}$  для ОЦК ниобия как функции параметра решётки для различных энергий обрезания псевдопотенциала.

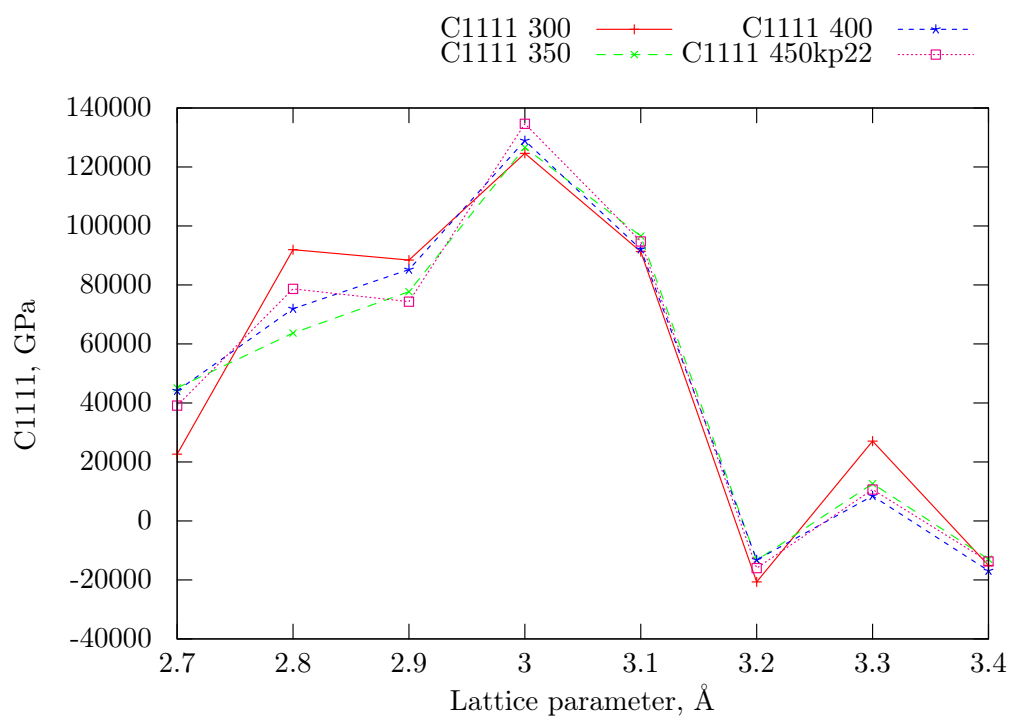


Рис. 3.8: Расчитанная упругая постоянная четвёртого порядка  $c_{1111}$  ОЦК ниобия как функция параметра решётки при различных используемых энергиях обрезания псевдопотенциала: 300 эВ (красные вертикальные кресты, соединённые сплошной линией), 350 эВ (повёрнутые зелёные кресты, соединённые пунктиром), 400 эВ (синие звёздочки, соединённые частым пунктиром) и 450 эВ (малиновые полые квадраты, соединённые точками).

a, Å	Энергия обрезания 300 эВ		Энергия обрезания 350 эВ	
	$P$ , ГПа	$c_{1111}$ , ГПа	$P$ , ГПа	$c_{1111}$ , ГПа
2.7	327.18	22621.78	326.73	45105.92
2.8	217.86	91974.71	217.74	63673.34
2.9	140.98	88442.82	140.99	77740.09
3.0	86.36	124627.11	86.43	126588.97
3.1	48.28	91292.61	48.30	96545.62
3.2	21.11	-20683.20	21.13	-13321.30
3.3	1.78	27049.22	1.75	12625.79
3.4	-11.68	-15090.00	-11.74	-12974.90
a, Å	Энергия обрезания 400 эВ		Энергия обрезания 450 эВ	
	$P$ , ГПа	$c_{1111}$ , ГПа	$P$ , ГПа	$c_{1111}$ , ГПа
2.7	326.70	44125.18	326.85	39105.30
2.8	217.84	71945.37	217.95	78680.91
2.9	141.09	85217.81	141.04	74326.82
3.0	86.46	128925.97	86.29	134625.72
3.1	48.24	92107.39	48.09	94742.24
3.2	21.06	-13218.14	20.91	-15988.40
3.3	1.67	8487.20	1.62	10659.02
3.4	-11.83	-16886.68	-11.75	-13749.13

Таблица 3.4: Расчитанные давление  $P$  и упругая постоянная четвёртого порядка  $c_{1111}$  для ОЦК ниобия как функции параметра решётки при различных энергиях обрезания псевдопотенциала.

### 3.3 Интегрирование по зоне Бриллюэна

Чтобы определить, какие параметры расчёта использовать для расчёта упругих постоянных из метода, изложенного в 2, надо понять, достаточно ли точные энергетические зависимости мы получаем в расчёте. Все используемые методы напрямую зависят от разницы энергий между деформированным состоянием и недеформированным при выбранном объёме системы.

После определения подходящей энергии обрезания и полноты базиса, следующий интересующий нас параметр это число точек интегрирования в неприводимой части зоны Бриллюэна. На рис. 3.9 по горизонтальной оси отложены параметры генерации сетки точек интегрирования в обратном пространстве.

По вертикальной оси отложена разница между энергией *недеформированной* системы при соответствующем числе  $k$ —точек и энергией *недеформированной* системы при максимально использованных параметрах в расчёте (616 для 700 эВ и 286 для 450 эВ, после учёта операций симметрии). На этом рисунка также показан эффект выбора энергии обрезания и влияние объёма ячейки. Красные крестики, соединённые сплошной линией и зелёные треугольники, обращённые вниз, соединённые пунктирной линией — данные, полученные при использовании энергии обрезания 450 эВ, а данные, отображаемые полыми малиновыми квадратами, соединённые частым пунктиром и полые синие круги, соединённые точками, получены при энергии обрезания 700 эВ. При этом, кресты и квадраты — это результаты расчёта при параметре решётки, близком к равновесному, а обращённые вниз треугольники и полые круги — при параметре решётки, приводящему к сжатию  $V/V_0 \approx 0.6$ . Данные к графику 3.9 приведены также в таблице 3.5.

#### 3.3.1 Зависимость значений упругих постоянных от числа точек интегрирования в зоне Бриллюэна

##### Упругие постоянные второго порядка

На рис. 3.10 показана зависимость упругой постоянной второго порядка  $c_{11}$  ОЦК ниобия от степени сжатия ячейки и числа используемых точек интегрирования зоны Бриллюэна. При всех расчётах использовалась фиксированная энергия обрезания псевдопотенциала 450 эВ.

Данные, полученные при наиболее низком числе точек интегрирования отображены красными крестами, соединёнными сплошной линией, а наиболее высокие параметры отображены сплошными оранжевыми кругами, соединёнными частым пунктиром. Видно, что при низком числе точек интегрирования поведение упругой постоянной нерегулярно, но при увеличении числа точек интегрирования начинает проявляться плавный характер зависимости упругой постоянной от параметра решётки без заметных особенностей. Данные по приведены также в таблице 3.6.



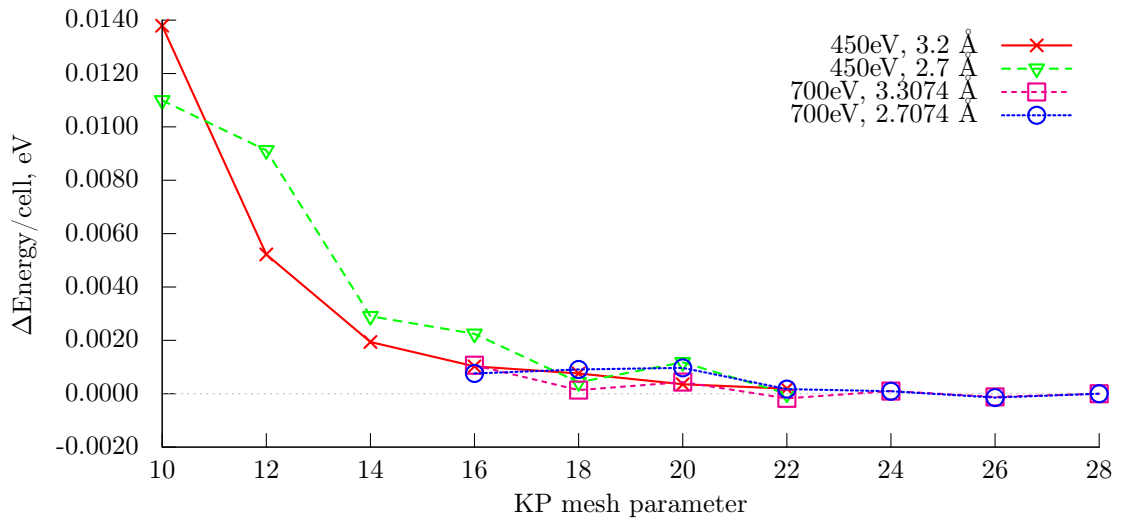


Рис. 3.9: Сходимость рассчитанной энергии ячейки ОЦК ниобия от параметров генерации сетки интегрирования по зоне Бриллюэна: с использованием энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ при параметрах решётки 3.2 Å (красные кресты, соединённые сплошной линией) и 2.7 Å (зелёные полые треугольники, соединённые пунктиром); и с использованием энергии обрезания псевдопотенциала 700 эВ при параметрах решётки 3.3074 Å (малиновые квадраты, соединённые частым пунктиром) и 2.7074 Å (синие круги, соединённые точками).

Аналогичные данные для для упругой постоянной второго порядка  $c_{44}$  ОЦК ниобия приведены на рис. 3.11 и в таблице 3.7. На рис. 3.11 используются те же обозначения, что и на рис. 3.10. Видно, что эффект влияния числа точек интегрирования присутствует, и при наименее низком числе точек интегрирования наблюдается разброс значений упругой постоянной, вне зависимости от степени сжатия, но при увеличении числа точек интегрирования этот эффект пропадает. Влияние увеличения числа точек интегрирования на точность получения упругой постоянно  $c_{44}$  в ОЦК ниобия присутствует, но выражен менее явно, чем для  $c_{11}$ .

Для поиска зависимости упругих постоянных второго порядка в ОЦК ниобии с использованием метода, изложенного в данной работе, достаточно использовать сетку, сгенерированную с параметрами 16x16x16.

### Упругие постоянные третьего порядка

Так как упругие постоянные третьего порядка в разложении по компонентам тензора деформации входят как коэффициенты при слагаемом порядка  $\eta^3$ , разумно ожидать, что эффект увеличения числа точек интегрирования будет ещё более выражен для упругих постоянных третьего порядка.

На рис. 3.12 показана зависимость упругой постоянной третьего порядка  $c_{111}$  ОЦК ниобия от степени сжатия ячейки при использовании разного числа точек интегрирования по зоне Бриллюэна. При всех расчётах использовалась фиксированная энергия обрезания псевдопо-

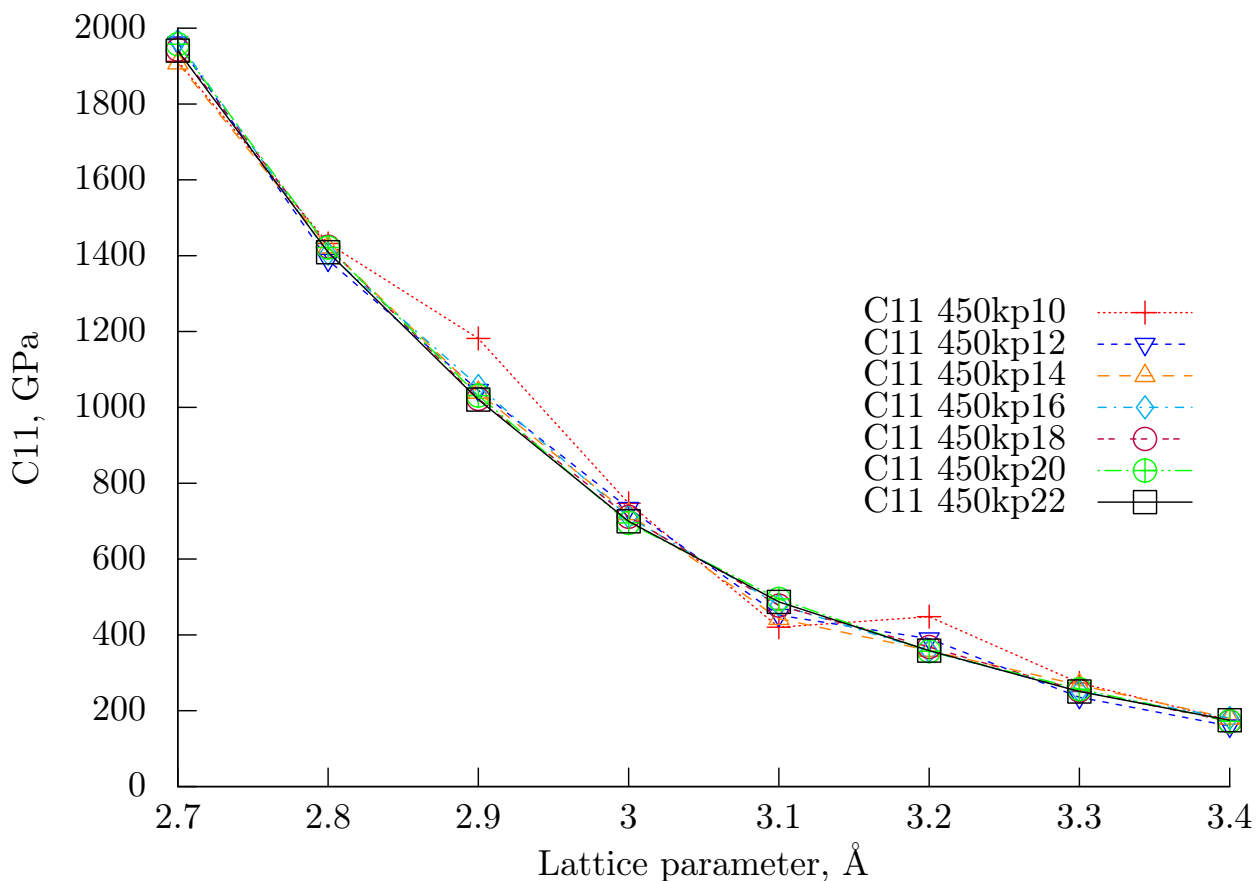


Рис. 3.10: Расчитанная упругая постоянная второго порядка ОЦК ниобия  $c_{11}$  как функция параметра решётки при фиксированной энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ и различном параметре генерации сетки точек интегрирования по зоне Бриллюэна: 10x10x10 (красные кресты, соединённые точками), 12x12x12 (синие треугольники, обращённые вниз, соединённые частым пунктиром), 14x14x14 (оранжевые треугольники, обращённые вверх, соединённые пунктиром), 16x16x16 (голубые ромбы, соединённые штрих-пунктиром), 18x18x18 (малиновые круги, соединённые пунктиром со смещением), 20x20x20 (зелёные круги с крестом, соединённые пунктиром с двойной точкой) и 22x22x22 (чёрные квадраты, соединённые сплошной линией).

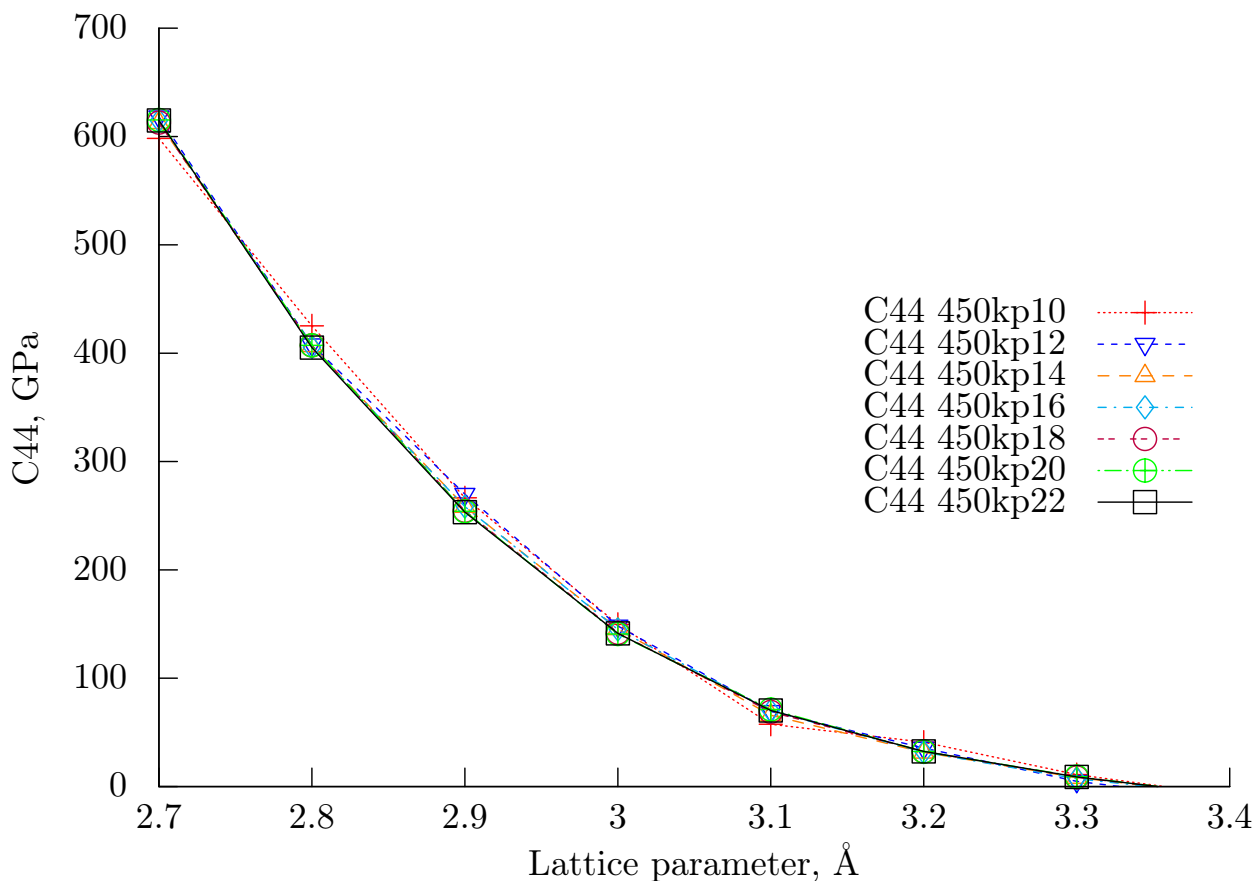


Рис. 3.11: Расчитанная упругая постоянная второго порядка ОЦК ниобия  $c_{44}$  как функция параметра решётки при фиксированной энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ и различном параметре генерации сетки точек интегрирования по зоне Бриллюэна: 10x10x10 (красные кресты, соединённые точками), 12x12x12 (синие треугольники, обращённые вниз, соединённые частым пунктиром), 14x14x14 (оранжевые треугольники, обращённые вверх, соединённые пунктиром), 16x16x16 (голубые ромбы, соединённые штрих-пунктиром), 18x18x18 (малиновые круги, соединённые пунктиром со смещением), 20x20x20 (зелёные круги с крестом, соединённые пунктиром с двойной точкой) и 22x22x22 (чёрные квадраты, соединённые сплошной линией).

KP mesh	Энергия обрезания 700 эВ			
	$E@3.3074 \text{ \AA}$	$\Delta E$	$E@2.7074 \text{ \AA}$	$\Delta E$
140 (16x16x16)	-10.217455	-0.00107	-5.322491	-0.000761
190 (18x18x18)	-10.216522	-0.000137	-5.322639	-0.000909
250 (20x20x20)	-10.216821	-0.000436	-5.322701	-0.000971
322 (22x22x22)	-10.216212	0.000173	-5.321904	-0.000174
406 (24x24x24)	-10.216485	-0.0001	-5.321824	-9.4e-05
504 (26x26x26)	-10.216268	0.000117	-5.321587	0.000143
616 (28x28x28)	-10.216385	0	-5.321730	0

KP mesh	Энергия обрезания 450 эВ			
	$E@3.2 \text{ \AA}$	$\Delta E$	$E@2.7 \text{ \AA}$	$\Delta E$
35(10x10x10)	-20.190491	-0.013598	-10.10088	-0.010994
56(12x12x12)	-20.181922	-0.005029	-10.099005	-0.009119
84(14x14x14)	-20.178642	-0.001749	-10.092792	-0.002906
120(16x16x16)	-20.177729	-0.000836	-10.092132	-0.002246
165(18x18x18)	-20.177462	-0.000569	-10.090315	-0.000429
220(20x20x20)	-20.177056	-0.000163	-10.091066	-0.00118
286(22x22x22)	-20.176893	0	-10.089886	0

Таблица 3.5: Расчитанная энергия и разница энергии  $\Delta E = E - E_{\text{MAX}}$  для недеформированной ячейки ОЦК Ниобия как функции числа точек интегрирования по зоне Бриллюэна для разных энергий обрезания и параметров решётки.  $E_{\text{MAX}}$  соответствует энергии недеформированной ячейки при максимальных параметрах.

тенциала 450 эВ. Обозначения на этом графике совпадают с обозначениями на графиках 3.10 и 3.11, то есть результаты расчёта, полученные с использованием наименьшего числа точек интегрирования отображены красными крестами, соединёнными сплошной линией, а данные, полученные при наибольшем количестве точек интегрирования по зоне Бриллюэна. Как видно из графика, нерегулярное поведение и разброс значений для упругой постоянной третьего порядка  $c_{111}$  самый заметный для наименьшего числа точек интегрирования по зоне Бриллюэна, однако он продолжает быть достаточно существенным и для более высоких параметров в промежутке между (см., например, поведение разброс значений в точке с параметром решётки  $3.0 \text{ \AA}$ ). Данные к рисунку 3.12 приведены также в таблице 3.8. Результаты всех этих расчётов были получены с использованием деформационной схемы №1, подробнее см. раздел 2 и таблицу 2.2.

На рисунке 3.13 отображена зависимость упругой постоянной третьего порядка  $c_{456}$  ОЦК ниобия от степени сжатия при использовании разного числа точек интегрирования по зоне Бриллюэна. Во всех расчётах использовалась энергия обрезания псевдопотенциала 450 эВ.

a, Å	$c_{11}$ , ГПа						
	kp10	kp12	kp14	kp16	kp18	kp20	kp22
2.7	1912.7	1961.2	1907.7	1966.0	1943.1	1957.9	1940.9
2.8	1432.1	1388.3	1422.5	1405.1	1423.7	1421.7	1409.1
2.9	1181.8	1045.3	1039.1	1056.3	1022.4	1031.1	1020.6
3.0	746.9	733.9	719.0	710.9	711.4	695.2	699.6
3.1	420.4	451.8	442.6	479.1	477.3	494.8	487.0
3.2	448.1	390	358.8	357.5	367.9	356.9	358.5
3.3	273.1	235.5	267.7	251.3	253.1	256.8	250.8
3.4	175.1	159.9	179.9	180.6	171.7	172.2	174.9

Таблица 3.6: Расчитанная зависимость упругой постоянной второго порядка  $c_{11}$  ОЦК ниобия как функция параметра решётки при фиксированной энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ и разных параметрах генерации сетки интегрирования по зоне Бриллюэна. Заголовок kpYY соответствует параметрам генерации YYxYYxYY. Точное число точек интегрирования по зоне Бриллюэна зависит от используемых матриц деформации.

a, Å	$c_{44}$ , ГПа						
	kp10	kp12	kp14	kp16	kp18	kp20	kp22
2.7	598.3	618.3	612.6	614.8	612.8	615.3	614.8
2.8	425.2	407.8	406.8	405.6	407.2	407.3	405.1
2.9	266.5	269.9	258.5	258.4	254.6	254.1	253.3
3.0	149.7	148.2	145.6	145.0	141.9	140.8	141.4
3.1	57.5	69.3	65.8	70.1	68.9	71.2	70.2
3.2	41.0	35.6	31.6	31.8	32.3	32.4	32.5
3.3	11.1	4.9	8.3	7.2	8.6	9.2	8.9
3.4	-8.2	-12.1	-8.2	-7.9	-7.5	-8.0	-7.8

Таблица 3.7: Расчитанная зависимость упругой постоянной второго порядка  $c_{44}$  ОЦК ниобия как функция параметра решётки при фиксированной энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ и разных параметрах генерации сетки интегрирования по зоне Бриллюэна. Заголовок kpYY соответствует параметрам генерации YYxYYxYY. Точное число точек интегрирования по зоне Бриллюэна зависит от используемых матриц деформации.

a, Å	$c_{111}$ , ГПа						
	kp10	kp12	kp14	kp16	kp18	kp20	kp22
2.7	-29490.7	-12968	-13557.1	-13801.3	-13366.3	-13017.9	-13334.2
2.8	-9143.1	-10330.4	-10928.8	-10378	-10847.8	-10786.6	-10773.1
2.9	-3980.8	-8248.7	-8507.5	-8523.5	-8579.1	-8437.6	-8514.7
3.0	-6387.3	-7652.6	-8013.1	-7305.6	-6868.1	-6628.6	-6687.7
3.1	-4113.2	-3625.1	-3560.7	-3498.1	-3350.7	-3530.4	-3438.8
3.2	-990.1	-2098.1	-1690.1	-1987.1	-1981.2	-1961.2	-2034.5
3.3	-2164.8	-1590.9	-1530.2	-1255.5	-1677.6	-1689.2	-1656.3
3.4	-1211	-1258.9	-1479.1	-1412.1	-1434.2	-1501.3	-1379.1

Таблица 3.8: Расчитанная зависимость упругой постоянной третьего порядка  $c_{111}$  ОЦК ниобия как функция параметра решётки при фиксированной энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ и разных параметрах генерации сетки интегрирования по зоне Бриллюэна. Заголовок kpYY соответствует параметрам генерации YYxYYxYY. Точное число точек интегрирования по зоне Бриллюэна зависит от используемых матриц деформации.

Для этой упругой постоянной третьего порядка эффект числа точек интегрирования по зоне Бриллюэна менее существенен, и в целом значения совпадают, с небольшим расхождением вдали от равновесного параметра решётки. Результаты этих расчётов были получены с помощью деформационной схемы №8, подробнее см. раздел 2 и таблицу 2.2.

Выбор оптимального числа точек интегрирования для численного изучения поведения упругих постоянных третьего порядка ОЦК ниобия под давлением сильно зависит от используемой схемы деформации. Чтобы гарантировать регулярное поведение упругих постоянных третьего порядка, необходимо использовать параметры генерации сетки интегрирования зоны Бриллюэна как минимум 20x20x20.

### Упругие постоянные четвёртого порядка

Упругие постоянные четвёртого порядка входят в разложение по компонентам тензора деформации как коэффициенты при слагаемом порядка  $\eta^4$ . Для получения разумных значений упругих постоянных высокого порядка требуется высокая точность получаемых результатов и значений энергии деформированных состояний изучаемой системы.

На рис. 3.14 показана зависимость упругой постоянной четвёртого порядка  $c_{1111}$  ОЦК ниобия при разной степени сжатия ячейки в зависимости от числа точек интегрирования по зоне Бриллюэна. Как и на предыдущих графиках в этом разделе, результаты, полученные с использованием наименьшего числа k-точек, отображаются красными крестами, соединёнными пунктирной линией, а результат, полученный с использованием наибольшего числа точек интегрирования по зоне Бриллюэна обозначен полыми чёрными квадратами, соединёнными сплошной линией. Значения упругой постоянной сильно зависят от числа использованных

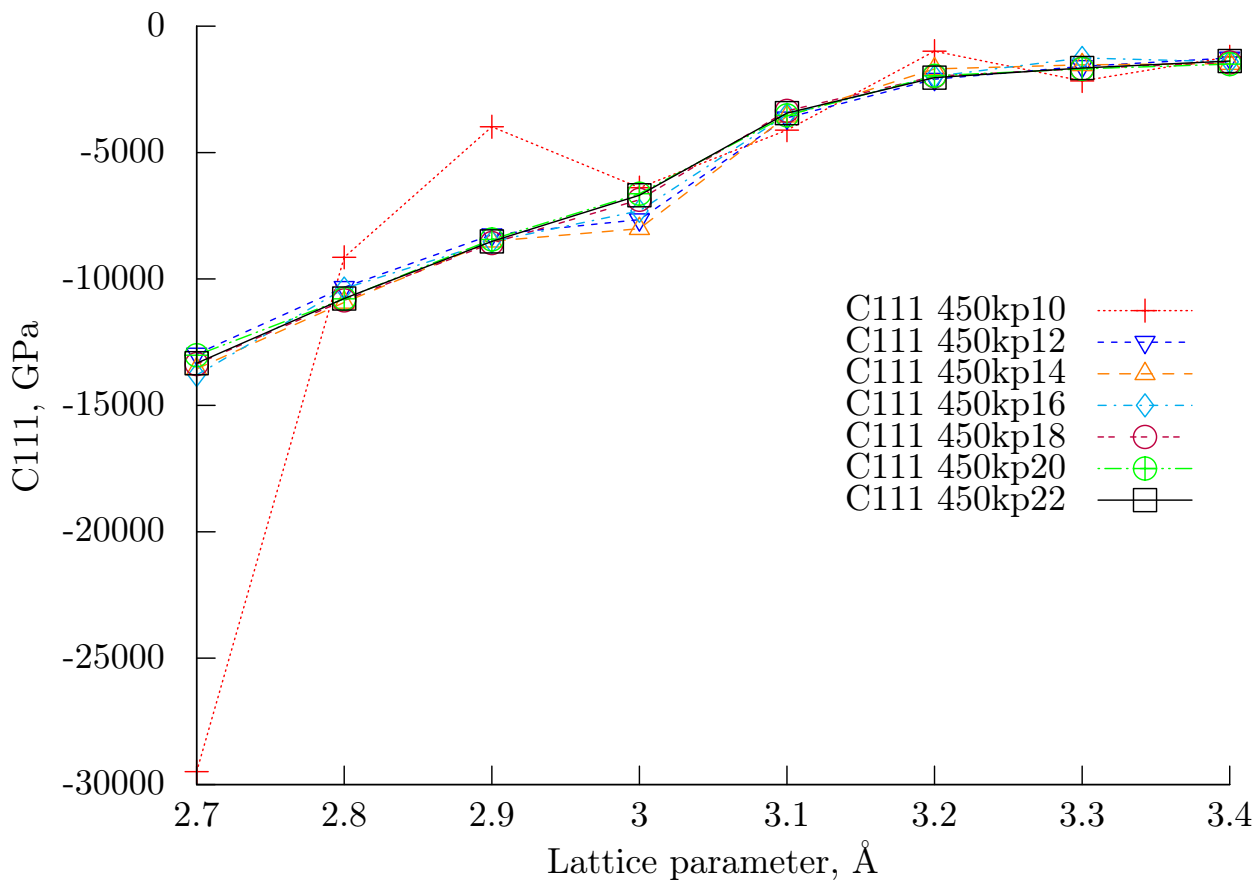


Рис. 3.12: Расчитанная упругая постоянная третьего порядка ОЦК ниобия  $c_{111}$  как функция параметра решётки при фиксированной энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ и различном параметре генерации сетки точек интегрирования по зоне Бриллюэна: 10x10x10 (красные кресты, соединённые точками), 12x12x12 (синие треугольники, обращённые вниз, соединённые частым пунктиром), 14x14x14 (оранжевые треугольники, обращённые вверх, соединённые пунктиром), 16x16x16 (голубые ромбы, соединённые штрих-пунктиром), 18x18x18 (малиновые круги, соединённые пунктиром со смещением), 20x20x20 (зелёные круги с крестом, соединённые пунктиром с двойной точкой) и 22x22x22 (чёрные квадраты, соединённые сплошной линией).

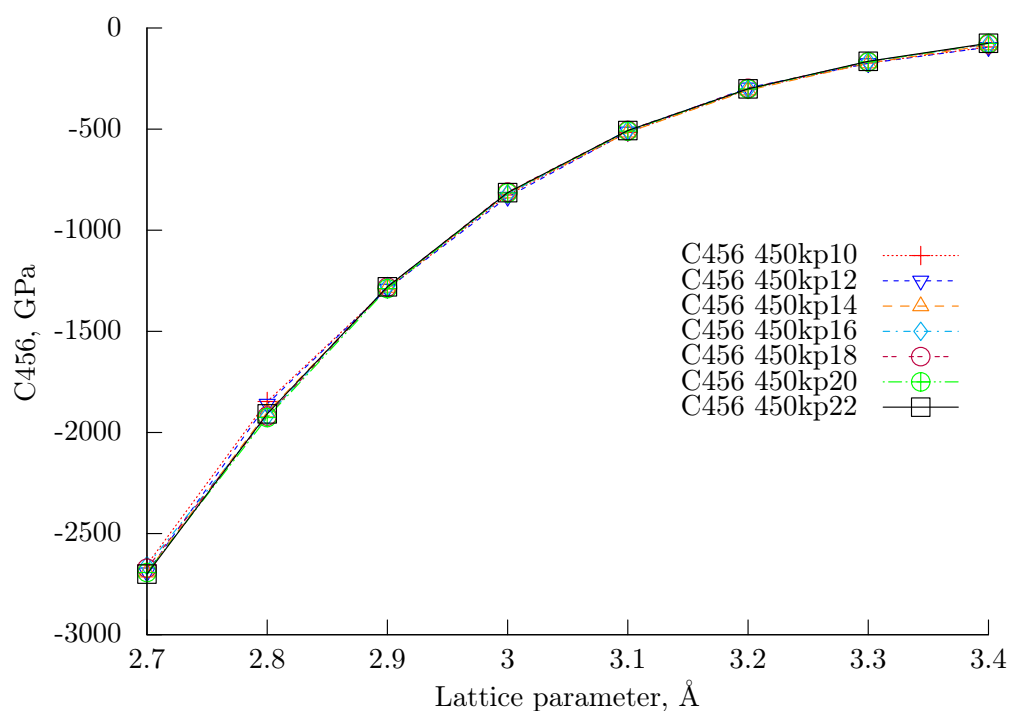


Рис. 3.13: Расчитанная упругая постоянная третьего порядка ОЦК ниобия  $c_{456}$  как функция параметра решётки при фиксированной энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ и различном параметре генерации сетки точек интегрирования по зоне Бриллюэна: 10x10x10 (красные кресты, соединённые точками), 12x12x12 (синие треугольники, обращённые вниз, соединённые частым пунктиром), 14x14x14 (оранжевые треугольники, обращённые вверх, соединённые пунктиром), 16x16x16 (голубые ромбы, соединённые штрих-пунктиром), 18x18x18 (малиновые круги, соединённые пунктиром со смещением), 20x20x20 (зелёные круги с крестом, соединённые пунктиром с двойной точкой) и 22x22x22 (чёрные квадраты, соединённые сплошной линией).



a, Å	$c_{456}$ , ГПа						
	kp10	kp12	kp14	kp16	kp18	kp20	kp22
2.7	-2654.2	-2692.8	-2691.8	-2658.8	-2671.2	-2692.7	-2700.1
2.8	-1846.8	-1858.8	-1899.8	-1919.6	-1918.8	-1926.3	-1908.1
2.9	-1290.3	-1289.8	-1283.9	-1278.2	-1281.1	-1288.5	-1279.9
3.0	-825.3	-835.8	-817.2	-821.5	-811.3	-815.9	-814.3
3.1	-516.1	-513.2	-515.9	-505.5	-506.5	-509.7	-506.9
3.2	-304.3	-295.3	-308	-301.4	-298.2	-301.5	-301.1
3.3	-173.3	-174.7	-173.9	-165.3	-166.9	-167.4	-164.7
3.4	-93.8	-95.1	-84.5	-79.4	-79.6	-76.4	-75.4

Таблица 3.9: Расчитанная зависимость упругой постоянной третьего порядка  $c_{456}$  ОЦК ниобия как функция параметра решётки при фиксированной энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ и разных параметрах генерации сетки интегрирования по зоне Бриллюэна. Заголовок kpYY соответствует параметрам генерации YYxYYxYY. Точное число точек интегрирования по зоне Бриллюэна зависит от используемых матриц деформации.

точек интегрирования и от степени сжатия. Между данными наблюдается большой разброс, который сглаживается только вблизи самых высоких использованных параметров.

Для изучения упругих постоянных четвёртого порядка под давлением необходимо использовать максимально доступное число точек интегрирования по зоне Бриллюэна, но даже это не гарантирует высокой точности результата.

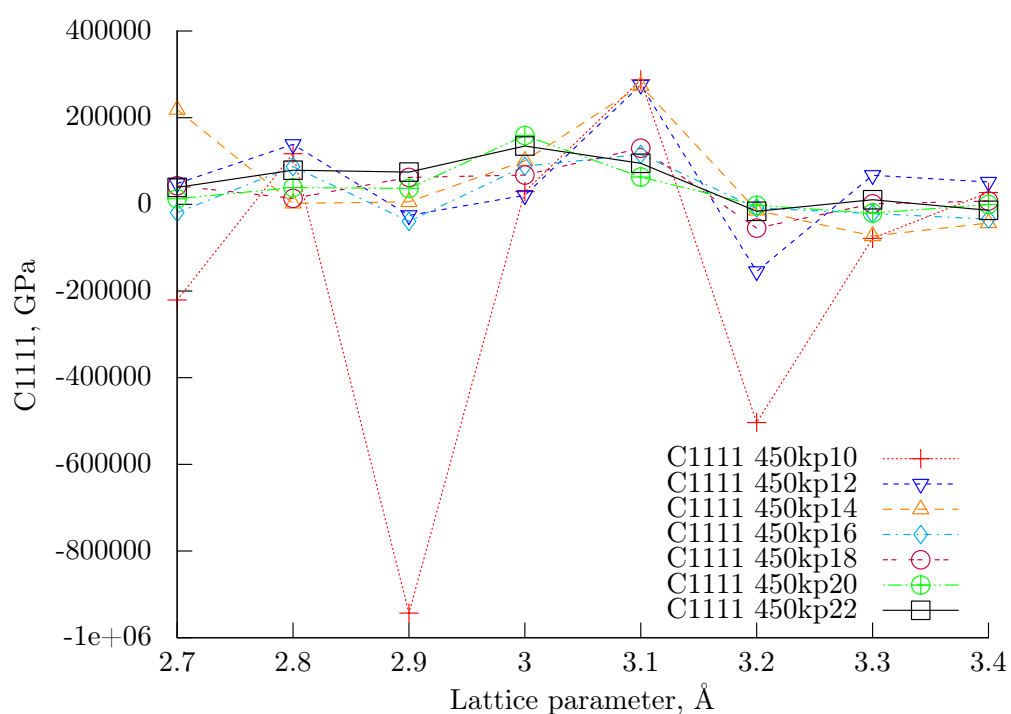


Рис. 3.14: Расчитанная упругая постоянная четвёртого порядка ОЦК ниобия  $c_{1111}$  как функция параметра решётки при фиксированной энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ и различном параметре генерации сетки точек интегрирования по зоне Бриллюэна: 10x10x10 (красные кресты, соединённые точками), 12x12x12 (синие треугольники, обращённые вниз, соединённые частым пунктиром), 14x14x14 (оранжевые треугольники, обращённые вверх, соединённые пунктиром), 16x16x16 (голубые ромбы, соединённые штрих-пунктиром), 18x18x18 (малиновые круги, соединённые пунктиром со смещением), 20x20x20 (зелёные круги с крестом, соединённые пунктиром с двойной точкой) и 22x22x22 (чёрные квадраты, соединённые сплошной линией).

a, Å	$c_{1111}$ , ГПа						
	kp10	kp12	kp14	kp16	kp18	kp20	kp22
2.7	-220656	47913.7	218512	-19118.8	42729.1	12907.2	39105.3
2.8	116877	138395	2282.9	87156.5	13680.6	38715.3	78680.9
2.9	-943297	-25579.6	5783.1	-39143.4	62106	36661.8	74326.8
3.0	29350.8	20884.3	100585	87964.6	67599.1	158825	134626
3.1	287230	275587	273990	115295	129463	63154.5	94742.2
3.2	-503498	-154806	-13939.2	-8347.7	-54898.8	-2335.8	-15988.4
3.3	-78546.5	66966	-73011.1	-21350.6	1231	-20278.3	10659
3.4	27218.7	51593.8	-43151.4	-34022.1	7667	-285.1	-13749.1

Таблица 3.10: Расчитанная зависимость упругой постоянной четвёртого порядка  $c_{1111}$  ОЦК ниобия как функция параметра решётки при фиксированной энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ и разных параметрах генерации сетки интегрирования по зоне Бриллюэна. Заголовок kpYY соответствует параметрам генерации YYxYYxYY. Точное число точек интегрирования по зоне Бриллюэна зависит от используемых матриц деформации.

## Глава 4

# Результаты расчёта упругих постоянных для молибдена, тантала и ниобия

В этой главе приводится результат применения методики изучения упругих постоянных второго и более высоких порядков, изложенной в разделе 2, с учётом выводов о том, какие параметры необходимо использовать при проведении первопринципных расчётов энергии деформированной системы, изложенных в разделе 3. Для изучения упругих свойств использовались схемы 1–8, приведённые в таблице 2.2. Использования этих восьми схем достаточно, чтобы в результате расчёта были найдены все упругие постоянные второго порядка, все упругие постоянные третьего порядка, а также часть упругих постоянных четвёртого порядка в искомом диапазоне давлений 0–600 ГПа. Исследовались материалы: молибден, тантал и ниобий. Все три структуры рассматривались в ОЦК фазе.

Раздел организован следующим образом. Сначала приведены данные для ОЦК молибдена, его эффективные упругие постоянные второго и третьего порядков в диапазоне давлений 0–600 ГПа. Помимо этого, для эффективных упругих постоянных проводится сравнение результатов расчёта с общепринятым методом бесконечно-малых деформаций в диапазоне давлений 0–250 ГПа. Затем приведены расчётные упругие постоянные ОЦК тантала второго, третьего и четвёртого порядка и ОЦК ниобия. Расчитанные эффективные упругие постоянные второго порядка ОЦК ниобия также сравниваются с общепринятым методом расчёта упругих постоянных с помощью бесконечно-малых деформаций в диапазоне давлений 0–200 ГПа.

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [1–4].

Изначальное сжатие исследуемого кристалла достигалось путём выбора соответствующего атомарного объёма в интересующем диапазоне сжатий, известных из расчёта уравнения состояния исследуемого материала. Для каждого из объёмов последовательно использовались схемы нагрузки системы в диапазоне изменения параметра тензора конечных деформаций Лагранжа  $\eta$  от -0.045 до 0.045 с шагом 0.003, если не сказано иначе. Расчёты полной энергии при различных объёмах и нагрузках были проведены с использованием пакета первопринципных расчётов VASP [22]. Все расчёты производились с использованием полуустовных псевдопотенциалов с повышенными параметрами, сгенерированными методом PAW [21], с

учётом обменно-корреляционных эффектов в приближении GGA-PBE [42,43]. Поиск давлений и соответствующих упругих постоянных производился с помощью минимизации методом наименьших квадратов Левенберга-Маркварта (31 точка по  $\eta$  с шагом в 0.003) для соответствующих используемым схемам нагрузки уравнений регрессии.

## 4.1 Молибден

На рис. 4.1, 4.2 и 4.3 изображены зависимости эффективных упругих постоянных молибдена от давления в диапазоне давлений 0–600 ГПа. В расчёте использовалась энергия обрезания 600 эВ и сетка интегрирования по k-пространству, сгенерированная модифицированным методом Монхост-Пака с параметрами 28x28x28. Обменно-корреляционное взаимодействие описывается в приближении обобщённого градиента, разработанного Дж. Пердью и коллегами [42], деформационные схемы 1–6 с 31 точкой для диапазона параметра бесконечно-малой деформации  $\eta$  с шагом 0.003. Результаты расчёта опубликованы в статье [3].

В разделе 4.1.3 приведены сравнения упругих постоянных второго порядка, полученных стандартным методом расчёта с применением бесконечно-малых деформаций и методом расчёта, предлагаемым в данной работе.

### 4.1.1 Упругие постоянные второго порядка

На рисунке 4.1 изображены эффективные упругие постоянные второго порядка для ОЦК молибдена в диапазоне давлений 0–600 ГПа при  $T = 0$  К. Красными полыми треугольниками, обращёнными вниз обозначены данные для эффективной упругой постоянной второго порядка  $\tilde{c}_{11}$ , данные для эффективной упругой постоянной второго порядка  $\tilde{c}_{12}$  приведены как зелёные полые треугольники, обращённые вверх и соединённые пунктиром. Значения эффективной упругой постоянной второго порядка  $\tilde{c}_{44}$  отложены как полые синие квадраты, соединённые пунктиром с точкой. Соотношения Коши для упругих постоянных второго порядка ( $c_{12} = c_{44}$ ) начинают выполняться на высоких давлениях, вблизи границы исследуемого диапазона: При ( $P \approx 0$ )  $c_{12}/c_{44} = 1.65$ , но при  $P \approx 543$  ГПа  $c_{12}/c_{44} = 1.08$ . В целом, значения упругих постоянных второго порядка ОЦК молибдена растут с увеличением давления.

Известно, что для металлов с ОЦК-решёткой при равновесном давлении характерна высокая степень упругой анизотропии  $A = 2\tilde{c}_{44}/(\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{12}) > 1$ . На рисунке 4.2 изображены эффективные упругие постоянные второго порядка  $\tilde{c}_{44}$  и  $\tilde{c}' = (\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{12})/2$  ОЦК молибдена в том же диапазоне давлений 0–600 ГПа. Полыми синими квадратами, соединёнными пунктирами обозначается  $\tilde{c}_{44}$ , а упругая постоянная  $\tilde{c}'$  изображена залитыми голубыми треугольниками, обращёнными вверх, соединённые пунктиром. На этом графике заметно смягчение упругой постоянной  $\tilde{c}'$  в районе 150–200 ГПа. При равновесном давлении  $P \approx 0$  ГПа параметр анизотропии  $A = \tilde{c}_{44}/\tilde{c}' = 0.77$ , но в области смягчения  $\tilde{c}'$  наблюдается переход в анизотропное состояние (При  $P \approx 144$  ГПа,  $A \approx 1$ ). При дальнейшем увеличении давления параметр ани-

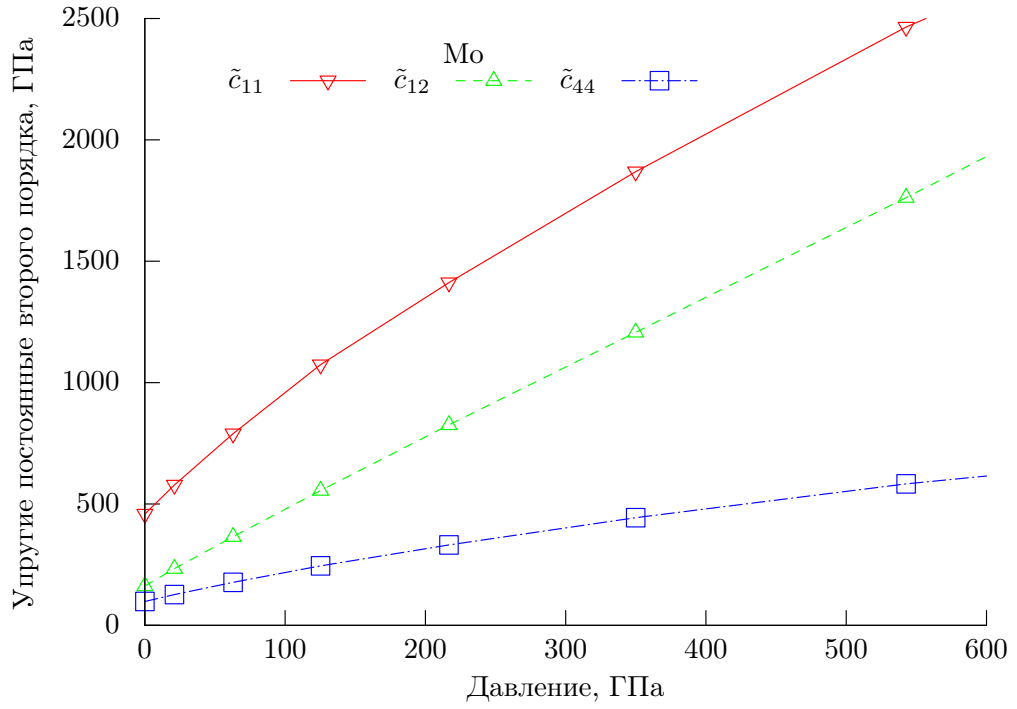


Рис. 4.1: Расчитанные эффективные упругие постоянные второго порядка ОЦК молибдена  $\tilde{c}_{11}$  (красные треугольники, обращённые вниз, соединённые линией),  $\tilde{c}_{12}$  (зелёные треугольники, обращённые вверх, соединённые пунктиром) и  $\tilde{c}_{44}$  (синие квадраты, соединённые штрих-пунктирной линией) как функции давления в диапазоне  $P = 0\text{--}600$  ГПа.

зотропии продолжает расти, достигая  $A \approx 1.66$  при  $P \approx 543$  ГПа, так как упругая постоянная  $\tilde{c}_{44}$  продолжает расти, а  $\tilde{c}'$  продолжает падать.

Данные по эффективным упругим постоянным второго порядка в ОЦК молибдене приведены в таблице 4.1.

#### 4.1.2 Упругие постоянные третьего порядка

В таблице 4.2 приведены результаты расчёта эффективных упругих постоянных третьего порядка ОЦК молибдена в диапазоне давлений 0–600 ГПа, вместе с доступными экспериментальными данными для равновесного давления. На рисунке 4.3 данные для эффективной упругой постоянной  $\tilde{c}_{111}$  приведены в левом подграфике как красные полые треугольники, обращённые вниз. Точки соединены сплошной синей линией. В правом подграфике на рисунке 4.3 приведены данные для эффективных упругих постоянных  $\tilde{c}_{155}$  (изображены как полые зелёные треугольники, обращённые вверх и соединённые редким пунктиром),  $\tilde{c}_{112}$  (полые синие квадраты, соединённые частым пунктиром),  $\tilde{c}_{123}$  (полые малиновые ромбы, соединённые мелким пунктиром) и  $\tilde{c}_{456}$  (полые голубые круги, соединённые пунктиром с точкой). На обоих подграфиках по оси ОУ отложены значения  $10^{-1}$  ГПа, и для всех упругих постоянных  $c_{\alpha\beta\gamma}$ , за исключением  $c_{456}$ , откладываются их отражённые значения  $-c_{\alpha\beta\gamma}$ .

В отличие от упругих постоянных второго порядка ОЦК молибдена, соотношения Коши для упругих постоянных третьего порядка ( $c_{112} = c_{155}$ , и  $c_{123} = c_{144} = c_{456}$ ) выполняются практически во всём исследуемом диапазоне давлений: при  $P \approx 0$ ,  $c_{112}/c_{115} = 1.15$ , и  $c_{123}/c_{456} = 1.08$ , а при  $P \approx 543$  ГПа  $c_{112}/c_{115} = 1.1$ , и  $c_{123}/c_{456} = 0.98$ . Упругие постоянные третьего порядка ОЦК молибдена увеличиваются по модулю с ростом давления.

### 4.1.3 Сравнение разных способов расчёта упругих постоянных

Стандартный методы бесконечно малых деформаций позволяет находить упругие постоянные второго порядка, при этом можно изучать зависимость упругих постоянных от объёма, если не выходить за линейный режим деформаций. В этом разделе используется метод, предложенный в данной работе (схемы 1,3 и 8) для получения упругих постоянных второго порядка в ОЦК молибдена и сравнение упругих постоянных как функций объёма ячейки исследуемой системы с аналогичным расчётом с применением стандартного метода бесконечно-малых деформаций. Для расчёта с помощью метода конечно малых деформаций применялись моноклинная и орторомбическая деформации, параметризованные деформационным параметром  $\delta$ , взятым при значениях 0.0, 0.1, 0.2, 0.4. При использовании метода конечно-малых деформаций использовались схемы 1,3 и 8, параметризованные  $\eta$  с шагом 0.0003 и 15 точек слева и справа от нуля (итого 31).

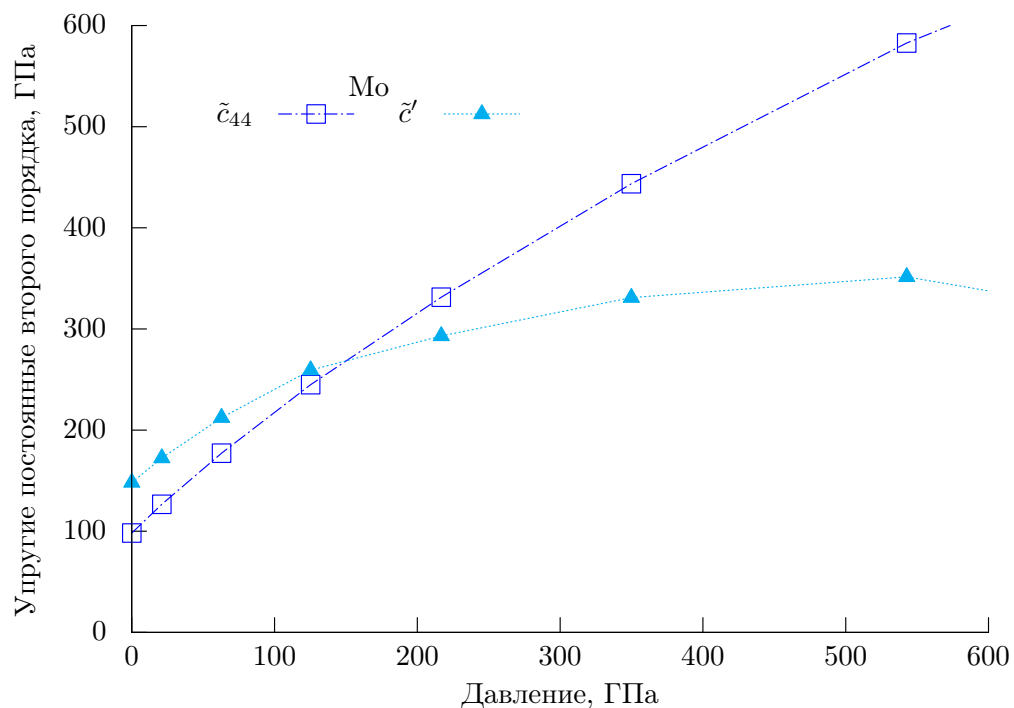


Рис. 4.2: Расчитанные эффективные упругие постоянные второго порядка ОЦК молибдена  $\tilde{c}_{44}$  (синии полые квадраты, соединённые штрих-пунктиром) и  $\tilde{c}'$  (голубые заливные треугольники, соединённые точками) как функция давления в диапазоне  $P = 0\text{--}600$  ГПа.

$V_0, \text{\AA}^3$	$P, \text{ГПа}$	$\tilde{c}_{11}, \text{ГПа}$	$\tilde{c}_{12}, \text{ГПа}$	$\tilde{c}_{44}, \text{ГПа}$
15.96	0.08	458.7	162.2	98.23
14.9	21.1	578.5	233.7	126.6
13.5	62.94	789.6	365	177.2
12.19	125.3	1074	555.4	244.9
10.98	216.8	1412	825.8	331.4
9.84	349.9	1869	1207	443.6
8.79	542.7	2465	1762	582.7
7.81	821.3	3154	2586	741.4

Таблица 4.1: Расчитанные зависимости давления  $P$  и эффективных упругие постоянных второго порядка  $\tilde{c}_{11}$ ,  $\tilde{c}_{12}$ ,  $\tilde{c}_{44}$  для ОЦК молибдена как функции объёма примитивной ячейки.

$V_0, \text{\AA}^3$	$P$	$-\tilde{C}_{111}$	$-\tilde{C}_{112}$	$-\tilde{C}_{123}$	$-\tilde{C}_{144}$	$-\tilde{C}_{155}$	$-\tilde{C}_{456}$
15.96	0.08	446.4	82.17	53.93	959.2	71.08	49.81
Эксперимент		359.8 <sup>a</sup>	131.1 <sup>a</sup>	57.2 <sup>a</sup>	22.1 <sup>a</sup>	86.8 <sup>a</sup>	55.4 <sup>a</sup>
14.9	21.1	533.6	102.8	65.09	75.46	87.85	63.2
13.5	62.94	685	141.4	85.74	193	117.7	86.86
12.19	125.3	841.8	195.2	118.6	139.6	158.3	117.4
10.98	216.8	1039	266.3	157.4	186.2	211.6	156
9.84	349.9	1294	362.9	230.9	251.1	284.3	204.9
8.79	542.7	1405	545.8	266.3	359.4	393.5	271.6
7.81	821.3	1494	740.8	436.6	543.7	538.1	375.1

Таблица 4.2: Расчитанные зависимости давления  $P$  и эффективных упругие постоянных третьего порядка  $-\tilde{C}_{111}$ ,  $-\tilde{C}_{112}$ ,  $-\tilde{C}_{123}$ ,  $-\tilde{C}_{144}$ ,  $-\tilde{C}_{155}$ ,  $-\tilde{C}_{456}$  для ОЦК молибдена как функции объёма примитивной ячейки. Давление указано в ГПа, а упругие постоянные указаны в  $10^{-1}$  ГПа. Экспериментальные данные указаны для равновесного давления [44].



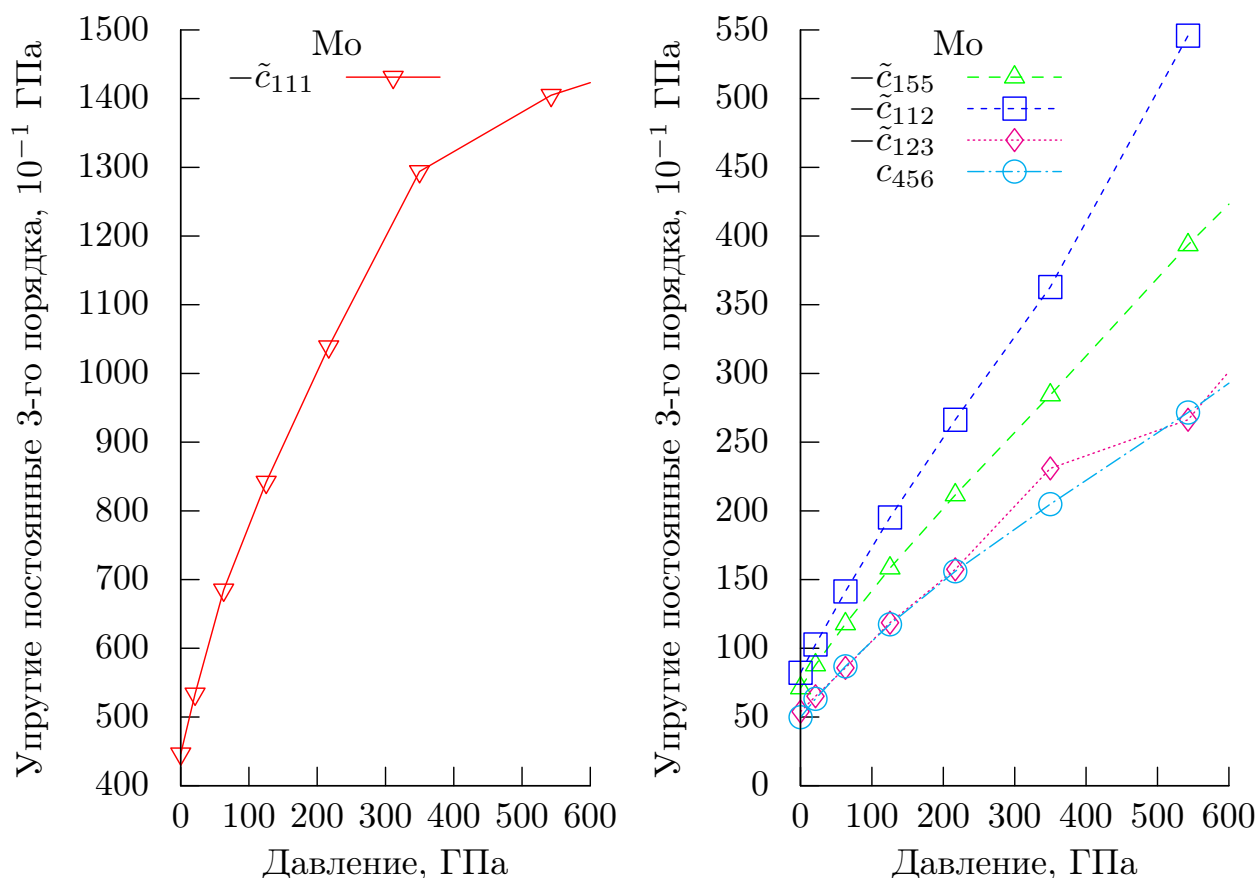


Рис. 4.3: Рассчитанные эффективные упругие постоянные третьего порядка ОЦК молибдена  $\tilde{c}_{111}$  (левый подграфик, красные полые треугольники, обращённые вниз, соединённые сплошной линией),  $\tilde{c}_{155}$  (правый подграфик, зелёные треугольники, обращённые вверх, соединённые пунктиром),  $\tilde{c}_{112}$  (правый подграфик, синие квадраты, соединённые коротким пунктиром),  $\tilde{c}_{123}$  (правый подграфик, малиновые ромбы, соединённые точками),  $\tilde{c}_{456}$  (голубые круги, соединённые пунктиром с точкой). Все упругие постоянные третьего порядка  $\tilde{c}_{\alpha\beta\gamma}$  (кроме  $\tilde{c}_{456}$ ) на графике отражены относительно нуля и откладываются как  $-\tilde{c}_{\alpha\beta\gamma}$ ; при этом по вертикальной оси отложены  $10^{-1}$  ГПа.

Чтобы исключить ошибку определения давления в исследуемой системе, рассматривается зависимость упругих постоянных от объёма с диапазоном изменения примерно соответствующим диапазону давлений 0–250 ГПа, чтобы не выходить сильно за давления, превышающие модуль упругости исследуемого материала. За исключением используемых деформаций, остальные параметры вычисления были идентичны.

На рис. 4.4 и 4.5 и в таблицах 4.4 и 4.3 приведены зависимости упругих постоянных второго порядка  $c'(V)$  и  $c_{44}(V)$ , соответственно, полученные методом, изложенным в данной работе и стандартным методом расчёта с использованием бесконечно-малых деформаций. Для зависимости упругой постоянной второго порядка  $c'(V)$ , данные, полученные методом конечно-малых деформаций обозначены зелёными залитыми кругами, соединёнными сплошной линией, а данные, полученные методом бесконечно-малых деформаций приводятся как

залитые красные круги, соединённые сплошной линией. Видно, что значения, полученные методом конечных деформаций, изложенном в данной работе в среднем на 10–20 ГПа выше, чем значения, полученные стандартным методом бесконечно-малых деформаций. Такое различие между значениями может говорить о том, что часть деформационной энергии переходит в члены более высоких порядков. Более того, заметно смягчение упругих постоянных, полученных стандартными методами на высоких степенях сжатия (левый край графика соответствует примерно 242 ГПа, что превышает модуль упругости молибдена на 20%). Аналогичное сравнение методов для зависимости упругой постоянной второго порядка  $c_{44}(V)$  показывают, что там такой существенной разницы нет, а значения отличаются друг от друга на 1-2 ГПа.

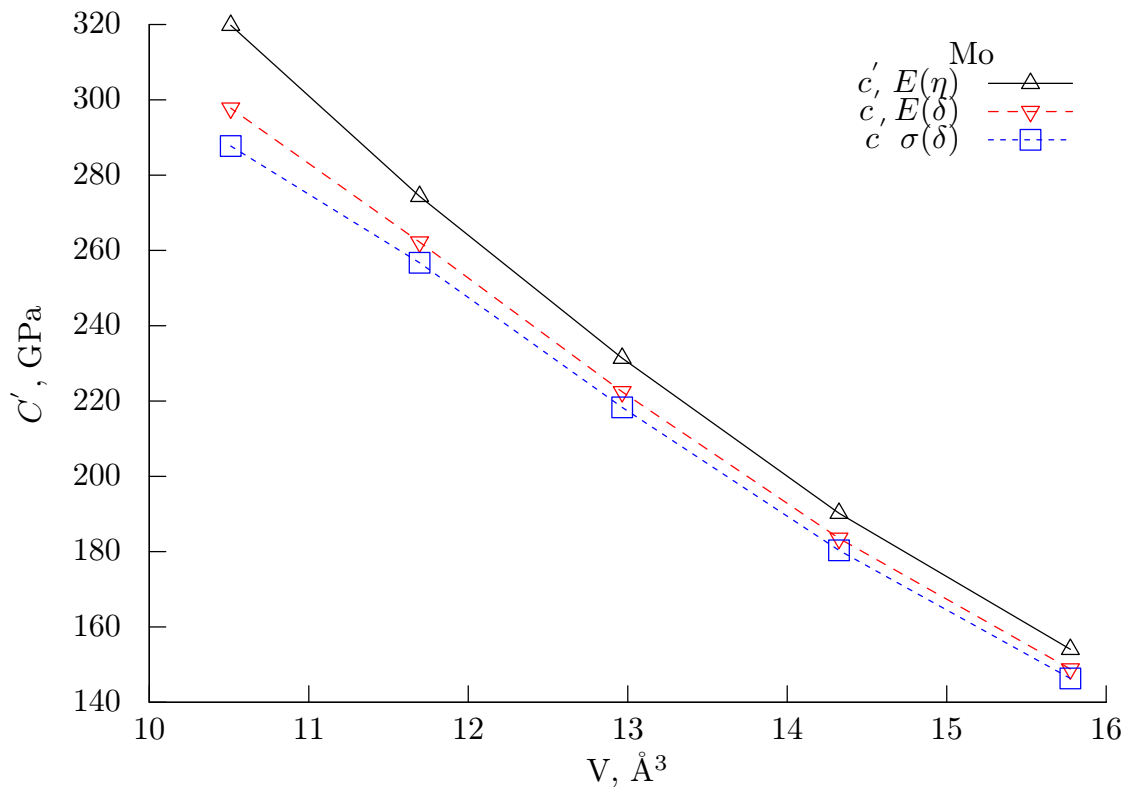


Рис. 4.4: Расчитанные упругие постоянные второго порядка ОЦК молибдена  $c'$  как функции объёма, посчитанные различными методами: с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей энергии деформированной системы от параметра деформации (красные треугольники  $\nabla$ ); с использованием метода, изложенного в данной работе (чёрные треугольники  $\triangle$ , соединённые сплошной линией) и с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей нагрузка-деформация (синие квадраты  $\square$ , частый пунктир). Значения отличаются в среднем на 10–20 ГПа.

P, ГПа	$V_{at}, \text{\AA}^3$	$C_{44}, \text{ГПа}$		
		$E(\delta)$	$E(\eta)$	$\sigma(\delta)$
0.045	15.7753	101.501	100.639	102.06
30.98	14.3245	140.516	139.378	141.171
77.266	12.9655	189.627	188.327	190.378
144.916	11.6952	251.409	250.758	252.204
242.267	10.5108	332.898	333.612	332.745

Таблица 4.3: Расчитанная упругая постоянная второго порядка  $c_{44}$  ОЦК молибдена как функция объёма (давления), полученная с применением различных методов: с помощью бесконечно-малых деформаций и энергетических зависимостей от параметра деформации ( $E(\delta)$ ), с помощью бесконечно-малых деформаций и зависимостей напряжение-деформация ( $\sigma(\delta)$ ), и с помощью метода малых конечных деформаций Лагранжа ( $E(\eta)$ ).

P, ГПа	$V_{at}, \text{\AA}^3$	$C', \text{ГПа}$		
		$E(\delta)$	$E(\eta)$	$\sigma(\delta)$
0.159018	15.7753	148.842	154.078	146.332
31.1412	14.3245	183.545	190.22	180.345
77.4532	12.9655	222.461	231.378	218.324
145.106	11.6952	262.22	274.376	256.725
242.454	10.5108	297.774	319.81	287.719

Таблица 4.4: Расчитанная упругая постоянная второго порядка  $c' = (c_{11} - c_{12})/2$  для ОЦК молибдена как функция объёма (давления), полученная с применением различных методов: с помощью бесконечно-малых деформаций и энергетических зависимостей от параметра деформации ( $E(\delta)$ ), с помощью бесконечно-малых деформаций и зависимостей напряжение-деформация ( $\sigma(\delta)$ ), и с помощью метода малых конечных деформаций Лагранжа ( $E(\eta)$ ).

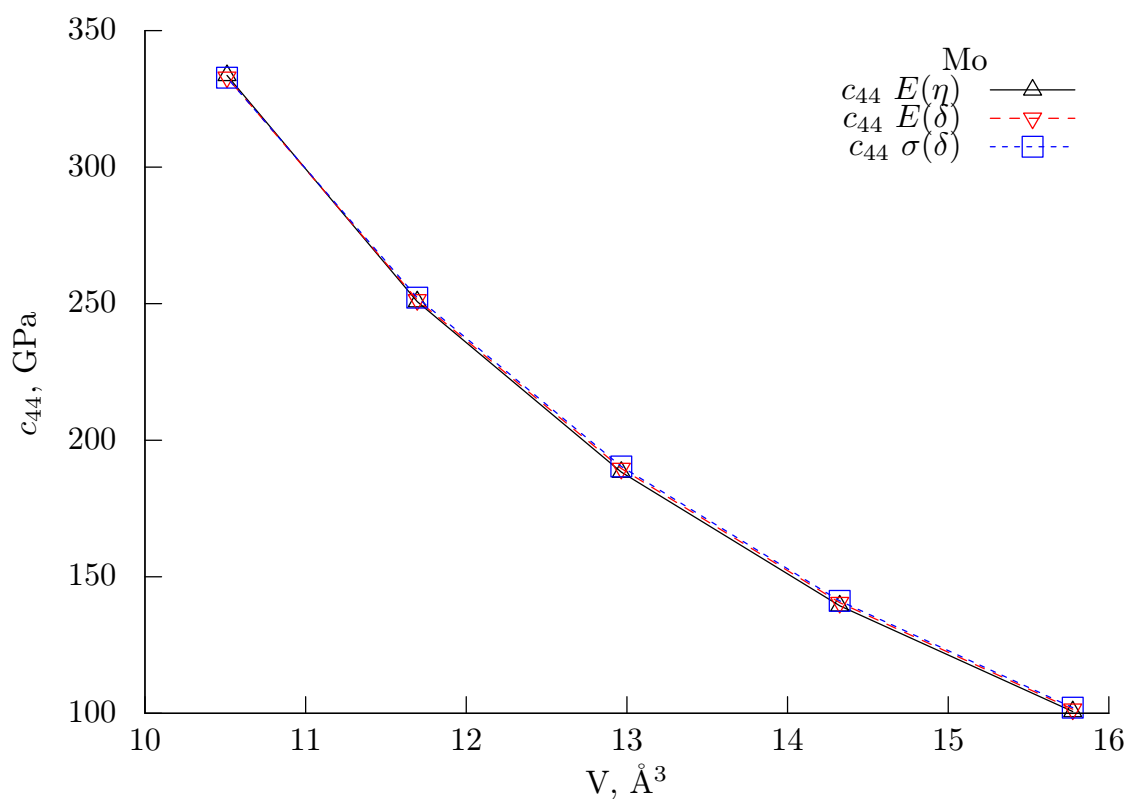


Рис. 4.5: Расчитанные упругие постоянные второго порядка ОЦК молибдена  $c_{44}$  как функции объема ячейки, посчитанные различными методами: с помощью зависимостей энергии деформированной системы от параметра бесконечно-малой деформации (красные треугольники  $\nabla$ ); с использованием метода, изложенного в данной работе (чёрные треугольники  $\triangle$ , соединённые сплошной линией) и с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей нагрузка-деформация (синие квадраты  $\square$ , частый пунктир). Значения отличаются в среднем на 1–2 ГПа.

## 4.2 Тантал

Существует несколько похожих работ, где рассчитывались или измерялись экспериментально уравнения состояния и упругие постоянные второго порядка ОЦК тантала [45–50].

### 4.2.1 Упругие постоянные второго порядка

На рисунке 4.6 представлены упругие постоянные второго порядка для ОЦК тантала в диапазоне давлений 0–600 ГПа при  $T=0\text{K}$ . Красными треугольниками, обращёнными вниз обозначены данные для упругой постоянной второго порядка  $c_{11}$ , данные для упругой постоянной второго порядка  $c_{12}$  приведены как зелёные треугольники, обращённые вверх, соединённые пунктиром, а значения упругой постоянной  $c_{44}$  отложены на графике 4.6 как полые синие квадраты, соединённые пунктиром с точкой.

Полученные значения всех упругих постоянных второго порядка в отсутствии внешней нагрузки находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными путём измерения звуковых скоростей при комнатной температуре, описанных в работе [51]. При сравнении с экспериментом или с расчётными работами, в которых использовался метод бесконечно-малых деформаций, необходимо использовать эффективные упругие постоянные. Эффективные упругие постоянные ОЦК тантала, полученные с помощью методики, изложенной в разделе 2, изображены на рисунке 4.7. Здесь используются обозначения для эффективных упругих постоянных  $\tilde{c}' = (c_{11} - c_{12})/2 - P$ , и  $\tilde{c}_{44} = c_{44} - P$ , при этом данные для  $\tilde{c}'$  изображены как закрашенные голубые треугольники, обращённые вверх и соединённые точками, а данные для  $\tilde{c}_{44}$  изображены как полые синие квадраты, соединённые пунктиром с точкой. Смягчение упругих постоянных второго порядка в диапазоне давлений 0–100 ГПа отмечалось также в экспериментальной работе [51]. Данные для упругих постоянных второго порядка тантала приведены также в таблице 4.5. Приведённая в таблице зависимость  $P(V)$  находится в согласии с уравнением состояния, приведённом в той же работе [51]. Можно также заметить, что соотношения Коши для упругих постоянных второго порядка, полученных методом, изложенным в данной работе, не выполняются для  $P = 0$ :  $c_{11}/c_{44} = 2.4$ , тогда как при  $P \approx 600$  ГПа мы наблюдаем  $c_{11}/c_{44} = 0.98$ , что может говорить о возможности деформационного перехода при данном давлении.

### 4.2.2 Упругие постоянные третьего порядка

На рисунке 4.8 представлены упругие постоянные третьего порядка для ОЦК тантала в диапазоне давлений 0–600 ГПа. Можно наблюдать аналогичный скачок в значениях упругой постоянной  $c_{111}$  и  $c_{123}$ , отображаённых, соответственно, красными полыми треугольниками, обращёнными вниз и соединёнными сплошной линией на левом подрисунке и фиолетовыми ромбами, соединёнными точками на правом подрисунке. Экспериментальные данные по упругим постоянным третьего порядка для ОЦК тантала отсутствуют. Соотношения Коши,

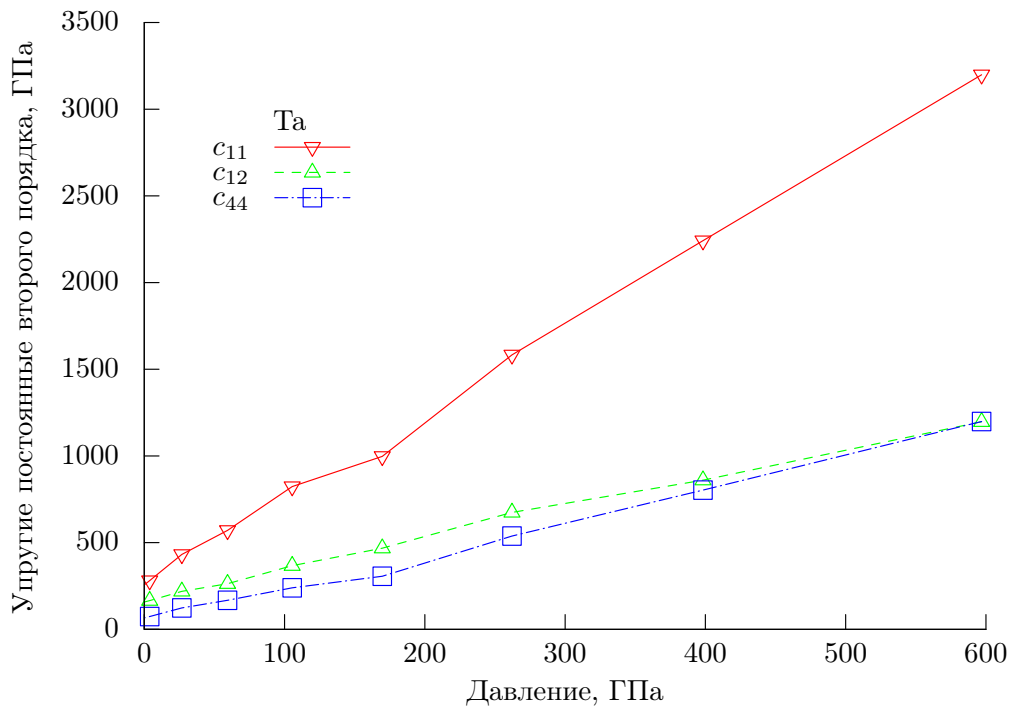


Рис. 4.6: Расчитанные упругие постоянные второго порядка ОЦК тантала  $c_{44}$  (красные треугольники, обращённые вниз, соединённые сплошной линией),  $c_{12}$  (зелёные треугольники, обращённые вверх, соединённые пунктиром) и  $c_{44}$  (синие квадраты, соединённые штрих-пунктиром) как функции давления  $P$  в диапазоне 0–600 ГПа.

a, Å	V, Å <sup>3</sup>	P, ГПа	$C_{11}$ , ГПа	$C_{12}$ , ГПа	$C_{44}$ , ГПа	$C_{11} + 4C_{44}$ , ГПа	
2.60	17.576	597.30	3281.16	1182.73	1233.76	8207.92	(-8.28)
2.70	19.683	398.31	2332.54	848.00	831.09	5649.91	(-6.99)
2.80	21.952	262.03	1629.83	639.073	546.00	3793.28	(-20.55)
2.90	24.389	169.56	1049.51	460.26	318.76	2336.28	(11.73)
3.00	27.0	105.25	826.24	366.90	238.26	1750.49	(-28.79)
3.10	29.791	59.44	595.82	267.87	171.57	1282.73	(0.63)
3.20	32.768	26.77	416.10	211.66	117.05	892.00	(7.7)
3.30	35.937	3.89	287.90	168.93	74.94	603.14	(15.48)
3.35	37.595375	-4.81	231.08	148.14	57.55	476.21	(14.93)

Таблица 4.5: Расчитанные упругие постоянные второго порядка  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$  для ОЦК тантала как функции сжатия ячейки. При этом с используемыми матрицами деформации также получалось отдельно определить комбинацию упругих постоянных второго порядка  $c_{11} + 4c_{44}$ , невязка между этими значениями и явными подстановками из других колонок указана в скобках.

опять же, не выполняются при  $P = 0$ :  $c_{112}/c_{155} = 2.2$  и  $c_{144}/c_{456} = 2.8$ , но при  $P = 600$  ГПа  $c_{112}/c_{155} = 0.92$  и  $c_{144}/c_{456} = 0.76$ . Данные по упругим постоянным третьего порядка ОЦК тантала приведены в таблицах 4.6 и 4.7.

### 4.2.3 Упругие постоянные четвёртого порядка

На рисунке 4.9 представлены упругие постоянные четвёртого порядка для ОЦК тантала в диапазоне давлений 0–600 ГПа. Совсем. Как показано в предыдущем разделе, для расчёта зависимостей упругих постоянных четвёртого порядка, необходимо использовать очень высокую точность для генерации числа точек интегрирования по зоне Бриллюэна и полноте используемого базиса. Поведение упругих постоянных четвёртого порядка хаотично и содержит большое количество биений, что может быть объяснено недостаточной точностью расчёта.

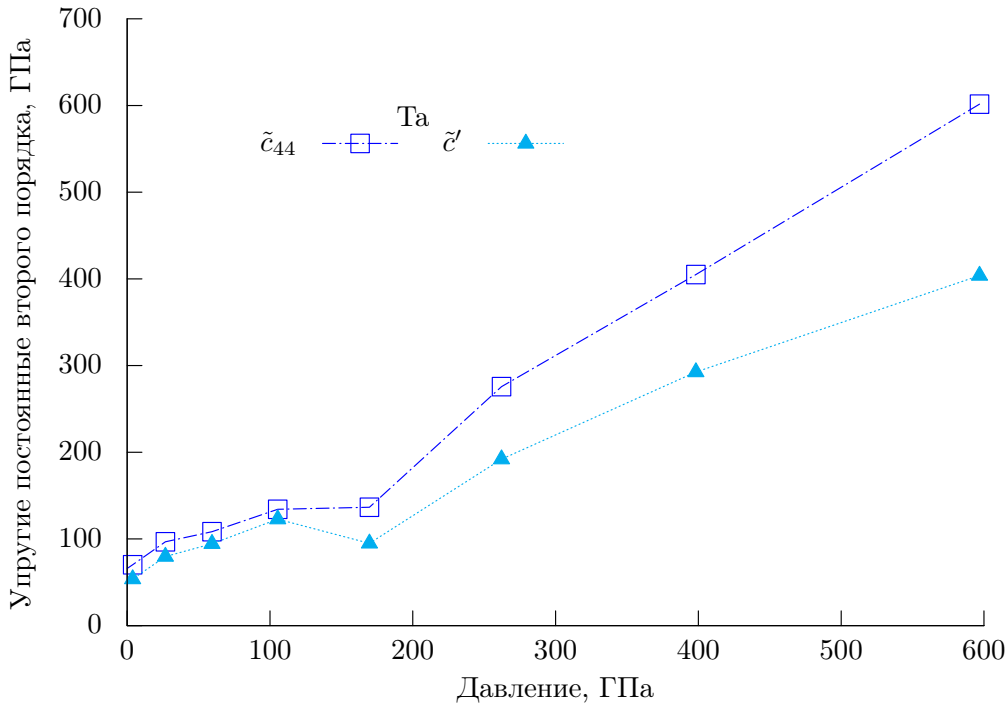


Рис. 4.7: Расчитанные эффективные упругие постоянные второго порядка ОЦК тантала  $\tilde{c}_{44} = c_{44} - P$  (синие квадраты, соединённые штрих-пунктиром) и  $\tilde{c}' = (c_{11} - c_{12})/2 - P$  (голубые заливные треугольники, обращённые вверх и соединённые точками) как функции давления  $P$  в диапазоне 0–600 ГПа.

a, Å	P, ГПа	$C_{111}$ , ГПа	$C_{155}$ , ГПа
2.6	597.30	-22059.94	-4956.99
2.7	398.31	-17866.31	-3612.06
2.8	262.03	-13629.18	-2525.35
2.9	169.56	-7311.27	-1901.14
3.0	105.25	-4904.99	-1113.71
3.1	59.44	-3664.51	-709.94
3.2	26.77	-3553.90	-423.35
3.3	3.89	-2668.56	-328.10
3.35	-4.81	-2277.80	-302.31

Таблица 4.6: Расчитанные упругие постоянные третьего порядка  $C_{111}$  и  $C_{456}$  для ОЦК тантала как функция сжатия ячейки.

a, Å	$C_{112}$ , ГПа	$C_{123}$ , ГПа	$C_{456}$ , ГПа
2.6	-4908.37	-2525.95	-4795.27
2.7	-3224.26	-1867.05	-3431.16
2.8	-2792.75	-592.86	-2378.51
2.9	-2274.74	22.49	-1605.66
3.0	-1679.64	-116.16	-1062.11
3.1	-1394.66	357.86	-660.68
3.2	-920.35	-127.45	-389.44
3.3	-715.06	-42.68	-209.16
3.35	-633.66	-108.47	-145.83

Таблица 4.7: Расчитанные упругие постоянные третьего порядка  $C_{112}$ ,  $C_{123}$  и  $C_{456}$  для ОЦК тантала как функция сжатия ячейки.



$a, \text{\AA}$	$P, \text{ГПа}$	$C_{1111}, \text{ГПа}$	$C_{4444}, \text{ГПа}$	$C_{1155}, \text{ГПа}$
2.6	597.30	101324.39	23823.76	83.97
2.7	398.31	29313.75	19250.17	6052.75
2.8	262.03	20763.92	7405.36	17059.83
2.9	169.56	389081.79	59227.86	4681.25
3.0	105.25	-161961.55	-4748.24	20771.31
3.1	59.44	18603.86	-12285.02	2220.02
3.2	26.77	29263.24	-10208.39	772.18
3.3	3.89	12855.35	-4909.12	-3164.96
3.35	-4.81	46316.93	-4415.40	-2937.66

$a, \text{\AA}$	$C_{4455}, \text{ГПа}$	$C_{1112}, \text{ГПа}$	$C_{1122}, \text{ГПа}$	$C_{1123}, \text{ГПа}$
2.6	109734.80	51256.31	-45851.08	20713.43
2.7	97856.37	49213.28	10869.52	-935.68
2.8	94592.16	14639.67	-17930.07	11368.24
2.9	53077.63	-4192.01	-36282.63	26264.28
3.0	60177.89	23808.47	112566.15	-32667.83
3.1	34183.68	22061.71	-53209.18	10268.18
3.2	15186.05	10260.66	3825.12	682.40
3.3	4025.19	8912.26	-4525.26	-463.71
3.35	2050.86	6279.65	-21066.60	5385.38

Таблица 4.8: Расчитанные давление  $P$  и упругие постоянные четвёртого порядка  $C_{1111}$ ,  $C_{4444}$ ,  $C_{1155}$ ,  $C_{4455}$ ,  $C_{1112}$ ,  $C_{1122}$ ,  $C_{1123}$  для ОЦК тантала как функция сжатия ячейки.

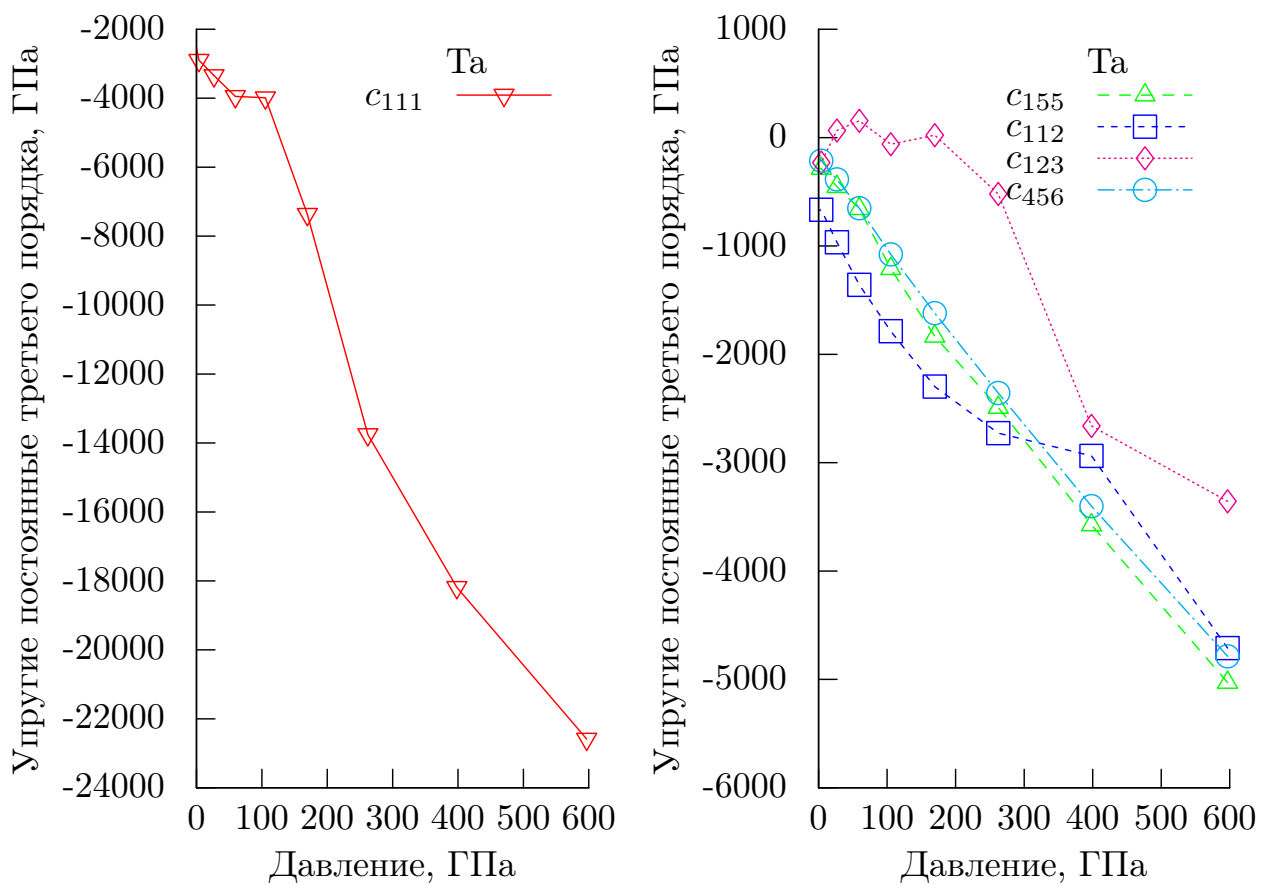


Рис. 4.8: Расчётные упругие постоянные третьего порядка ОЦК тантала  $c_{111}$  (левый подграфик; красные полые треугольники, обращённые вниз),  $c_{155}$  (правый подграфик; зелёные треугольники, соединённые пунктиром),  $c_{112}$  (правый подграфик; синие квадраты, соединённые частым пунктиром),  $c_{123}$  (правый подграфик; малиновые ромбы, соединённые точками) и  $c_{456}$  (правый подграфик; голубые круги, соединённые пунктиром с точкой) как функции давления  $P$  в диапазоне 0-600 ГПа.

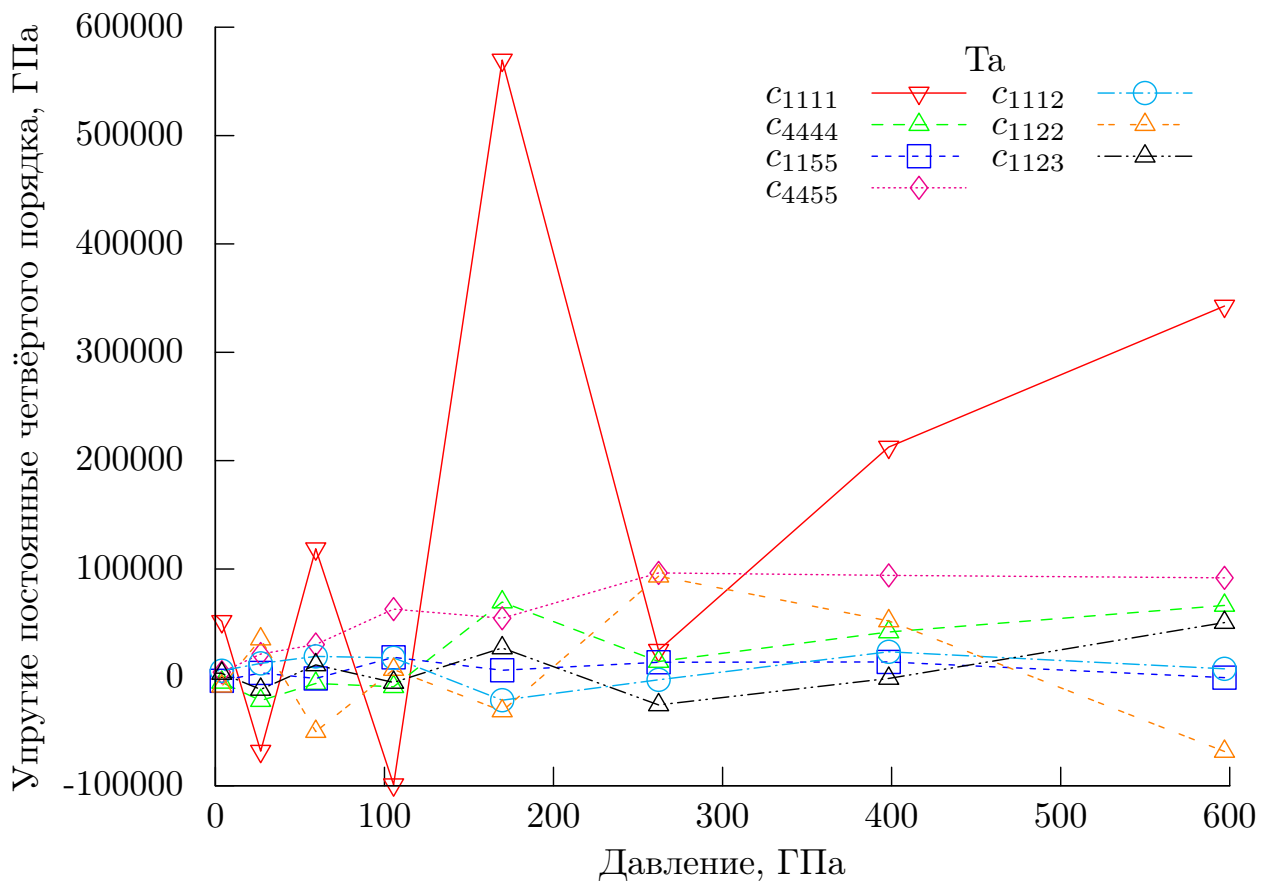


Рис. 4.9: Расчитанные упругие постоянные четвёртого порядка ОЦК тантала  $c_{1111}$  (красные треугольники, обращённые вверх и соединённые сплошной линией),  $c_{4444}$  (зелёные треугольники, обращённые вверх),  $c_{1155}$  (синие квадраты, соединённые частым пунктиром),  $c_{4455}$  (малиновые ромбы, соединённые точками),  $c_{1112}$  (голубые круги, соединённые пунктиром с точкой),  $c_{1122}$  (оранжевые треугольники, обращённые вверх и соединённые двойным пунктиром со смещением) и  $c_{1123}$  (чёрные треугольники, обращённые вверх и соединённые пунктиром с двумя точками) как функции давления  $P$  в диапазоне 0–600 ГПа.

## 4.3 Ниобий

В разделе 4.3.5 приведены сравнения упругих постоянных второго порядка, полученных стандартным методом расчёта с применением бесконечно-малых деформаций и методом расчёта, предлагаемым в данной работе.

### 4.3.1 Уравнение состояния

При исследовании ниобия было принято решение провести более подробное сравнение. В качестве дополнительной верификации, мы провели сравнение уравнений состояния  $P(V)$  для ОЦК ниобия, полученных как с помощью нашего метода, так и с помощью методов, стандартно используемых для изучения уравнений состояния (см. раздел 1.1.1).

Уравнение состояния для ниобия получено различными способами и приводится на 4.10.

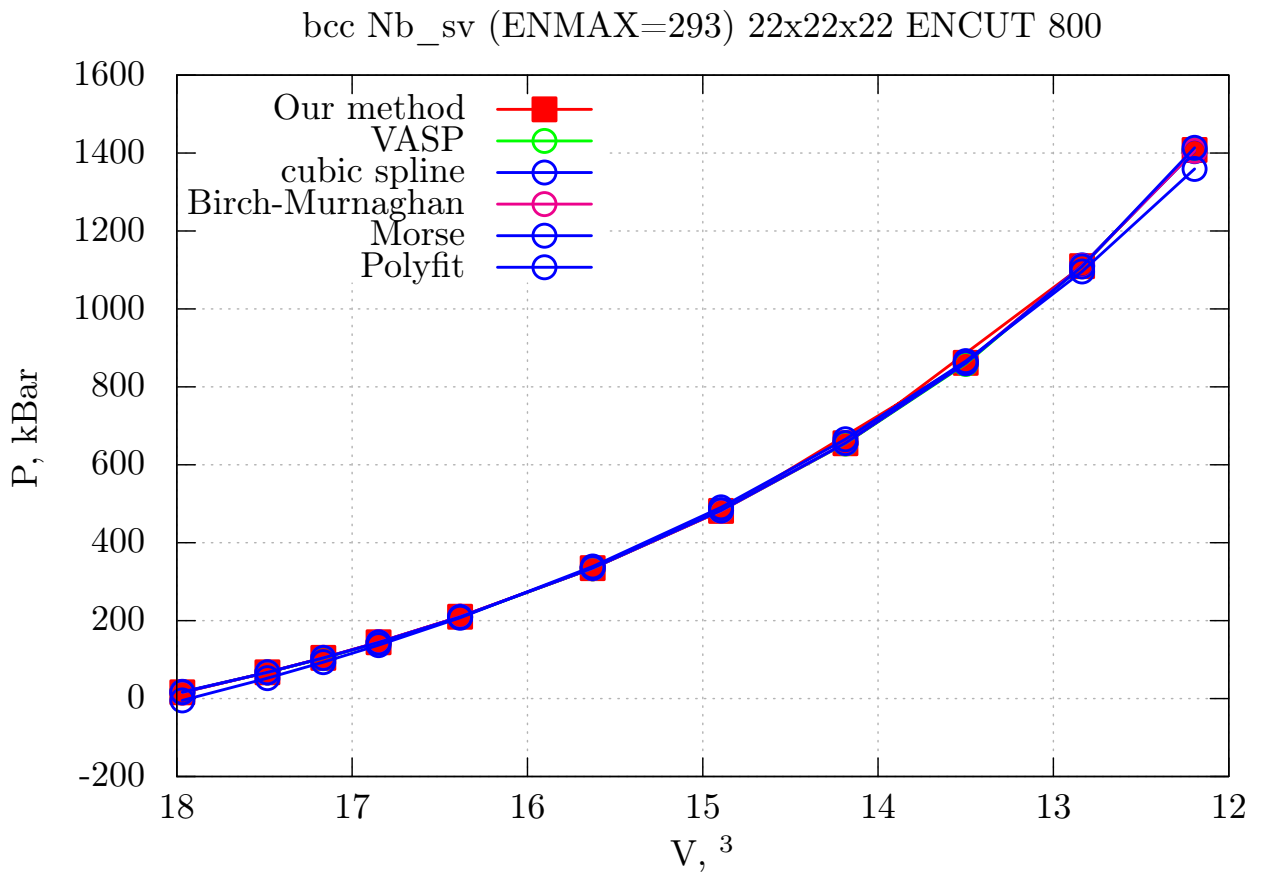


Рис. 4.10: Расчитанное уравнение состояния ОЦК ниобия, полученное различными методами подгонки зависимости  $E(V)$ . Данные, полученные с помощью нашего метода совпадают со значениями, полученными другими методами, за исключением полиномиальной подгонки, про которую известно, что она может плохо описывать уравнение состояния.

Для получения упругих постоянных использовались схемы 1–8, с помощью которых можно получить все постоянные второго и третьего порядка. Шесть постоянных четвёртого порядка, которые получились по пути, тоже приводятся в этих данных, но они тут для справки

и не стоит доверять этим данным (по 4-му порядку в смысле). Про схемы ссылка на соответствующие главы 2.

### 4.3.2 Упругие постоянные второго порядка

На рис. 4.11 изображены упругие постоянные ОЦК ниобия, рассчитанные методом, описанным в данной работе с использованием конечных деформаций Лагранжа. Упругая постоянная второго порядка  $c_{11}$  обозначается красными треугольниками, обращёнными вниз  $\nabla$ , соединёнными сплошной линией. Упругая постоянная второго порядка  $c_{12}$  обозначена зелёным треугольником, обращённым вверх  $\triangle$ , соединёнными пунктиром. Упругая постоянная второго порядка  $c_{44}$  изображена как полые синие квадраты  $\square$ , соединённые пунктиром с точкой. Упругие постоянные второго порядка возрастают с увеличением давления, а при давлении порядка 350 ГПа наблюдается пересечение зависимостей  $c_{12}$  и  $c_{44}$  от объёма. Данные также приводятся в таблице 4.9, где отдельным столбцом приводится значение  $c_{11} + 4c_{44}$ , которое получится как отдельный параметр регрессии и может использоваться как дополнительный метод проверки полученных результатов.

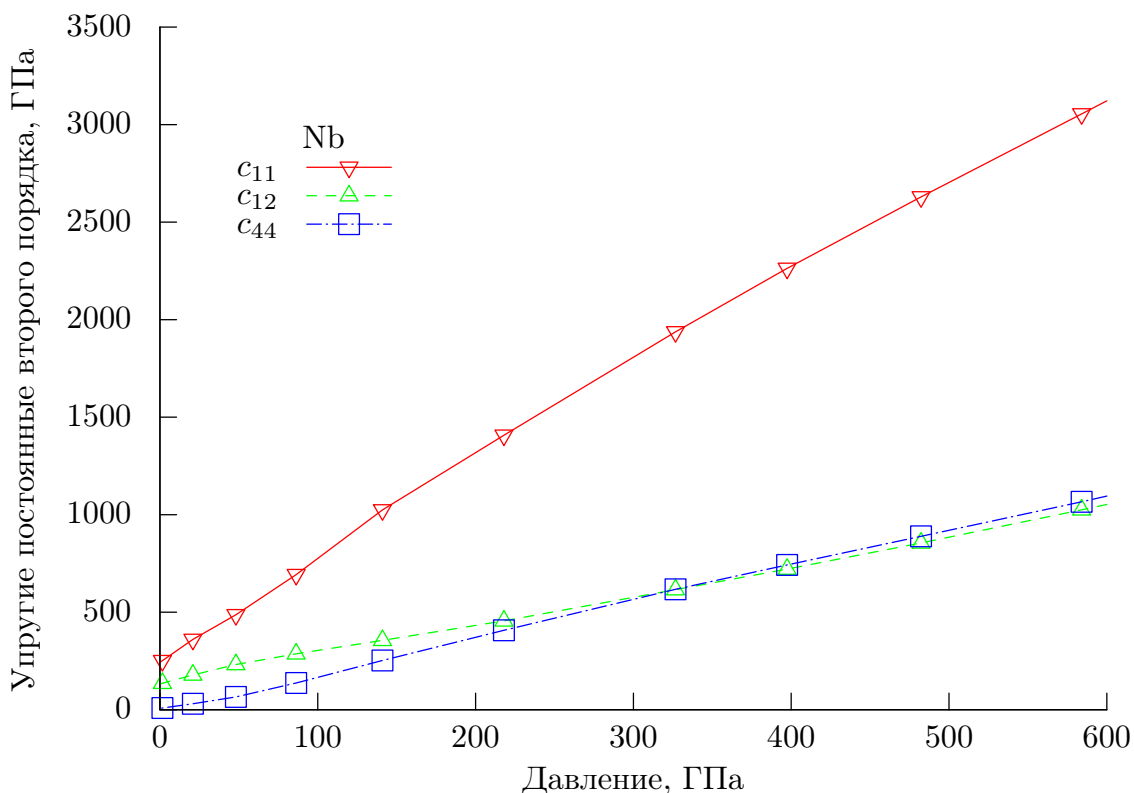


Рис. 4.11: Расчитанные упругие постоянные второго порядка ОЦК ниобия  $c_{11}$  (красные треугольники, обращённые вниз, соединённые сплошной линией),  $c_{12}$  (зелёные треугольники, обращённые вверх и соединённые пунктиром) и  $c_{44}$  (синие квадраты, соединённые пунктиром с точкой) как функции давления  $P$  в диапазоне 0–600 ГПа.

$a, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	$P, \text{ГПа}$	$c_{11}, \text{ГПа}$	$c_{12}, \text{ГПа}$	$c_{44}, \text{ГПа}$	$c_{11} + 4c_{44}, \text{ГПа}$
3.40	39.304	-11.8	174.1	105.6	-6.4	144.5 (-4)
3.32	36.5944	-1.5	234.9	129.3	5.7	251.3 (-6.4)
3.30	35.937	1.6	251.5	135.7	9.0	280.2 (-7.3)
3.20	32.768	20.9	360.6	178.6	30.9	468.0 (-16.2)
3.10	29.791	48.1	486.8	231.7	65.8	745.3 (-4.7)
3.00	27	86.3	693.0	286.8	137.0	1251.9 (10.9)
2.90	24.389	141.0	1024.3	355.8	252.9	2025.1 (-10.8)
2.80	21.952	218.0	1407.6	455.9	407.4	3048.8 (11.6)
2.70	19.683	326.7	1937.5	615.6	617.6	4410.1 (2.2)
2.65	18.6096	397.4	2262.9	721.3	742.4	5219.6 (-12.9)
2.60	17.576	482.3	2629.1	855.2	889.2	6165.7 (-20.2)
2.55	16.5814	584.0	3054.7	1024.9	1066.3	7299.3 (-20.6)
2.50	15.625	707.1	3570.9	1238.6	1290.6	8718.7 (-14.6)
2.45	14.7061	857.0	4196.0	1531.3	1564.2	10442.3 (-10.5)
2.40	13.824	1042.0	4972.6	1920.2	1928.5	12674.4 (-12.2)
2.30	12.167	1572.0	7384.2	3188.9	3084.8	19649.8 (-73.6)
2.20	10.648	2404.1	10623.4	4832.0	4857.3	29957.3 (-95.3)
2.10	9.261	3692.8	15345.3	7221.8	7527.1	45417.5 (-36.2)
2.00	8	5707.7	22804.0	10770.6	11609.5	69321.4 (79.4)

Таблица 4.9: Расчитанные упругие постоянные второго порядка  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$  для ОЦК ниобия как функции сжатия ячейки. При этом с используемыми матрицами деформации также получалось отдельно определить комбинацию упругих постоянных второго порядка  $c_{11} + 4c_{44}$ , невязка между этими значениями и явными подстановками из других колонок указана в скобках.

### 4.3.3 Упругие постоянные третьего порядка

На рисунке 4.12 изображены постоянные третьего порядка в ОЦК ниобии, рассчитанные методом, изложенном в данной работе. На левом подграфике изображена упругая постоянная  $c_{111}$ , обозначенная красными треугольниками, обращёнными вниз  $\nabla$ , а на правом подграфике отображены ещё четыре упругие постоянные третьего порядка,  $c_{155}$ ,  $c_{112}$ ,  $c_{123}$ ,  $c_{456}$  изображённые, соответственно: зелёными полыми треугольниками, обращёнными вверх  $\triangle$ , соединёнными пунктиром; полыми синими квадратами  $\square$ , соединёнными частым пунктиром, полыми малиновыми ромбами  $\diamond$ , соединёнными точками; полыми голубыми кругами  $\circ$ , соединёнными пунктиром с точкой. Почти на всём диапазоне исследуемых давлений все упругие постоянные отрицательны и растут по модулю с увеличением давления. Исключение составляет упругая постоянная третьего порядка  $c_{123}$ , которая является положительной в диапазоне давлений 0–100 ГПа.

Данные зависимостей упругих постоянных третьего порядка в диапазоне давлений 0–600 ГПа приведено в таблице 4.10.

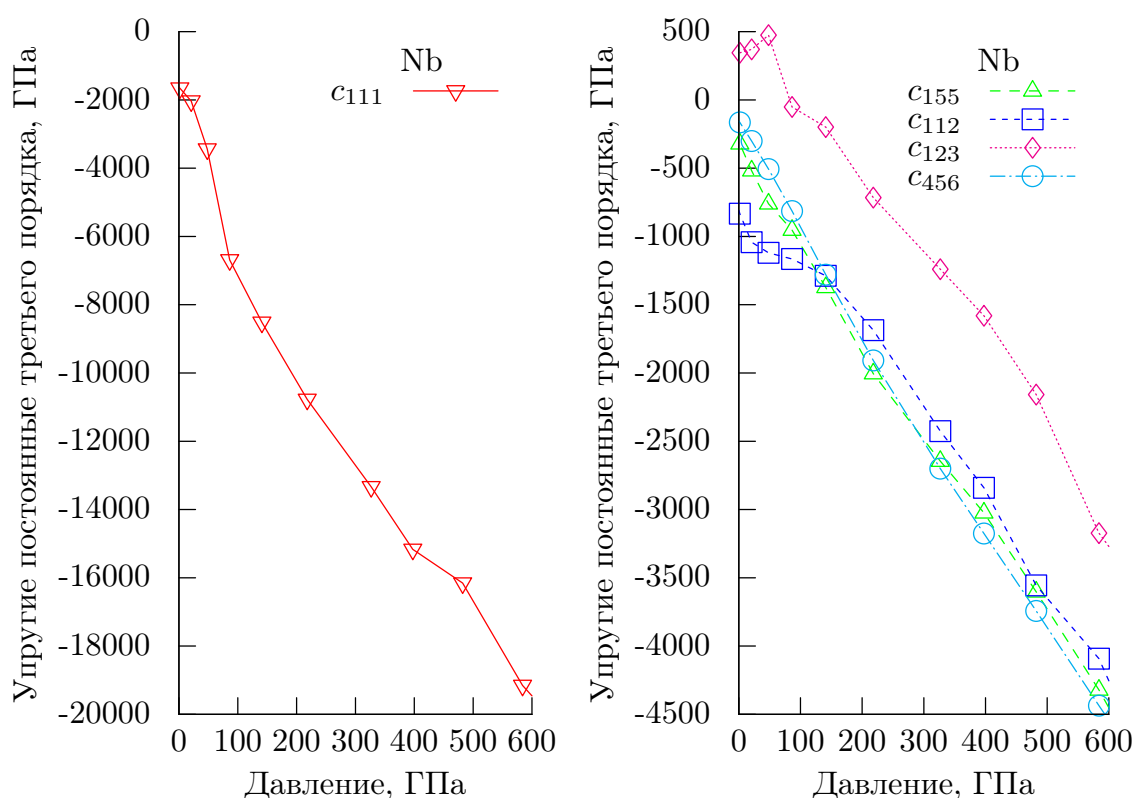


Рис. 4.12: Расчётные упругие постоянные третьего порядка ОЦК ниобия  $c_{111}$  (левый подграфик; красные полые треугольники, обращённые вниз),  $c_{155}$  (правый подграфик; зелёные треугольники, соединённые пунктиром),  $c_{112}$  (правый подграфик; синие квадраты, соединённые частым пунктиром),  $c_{123}$  (правый подграфик; малиновые ромбы, соединённые точками) и  $c_{456}$  (правый подграфик; голубые круги, соединённые пунктиром с точкой) как функции давления  $P$  в диапазоне 0-600 ГПа.

$a$ , Å	$P$ , ГПа	$c_{111}$ , ГПа	$c_{155}$ , ГПа	$c_{112}$ , ГПа	$c_{123}$ , ГПа	$c_{456}$ , ГПа
3.40	-11.7805	-1379.1	-189.6	-629.5	186.6	-75.4
3.32	-1.51305	-1597.2	-289.0	-785.0	311.5	-144.1
3.30	1.57344	-1656.3	-321.4	-832.9	345.1	-164.7
3.20	20.8615	-2034.6	-518.5	-1042.1	370.0	-301.1
3.10	48.1333	-3438.8	-760.5	-1120.1	474.3	-506.9
3.00	86.3156	-6687.7	-953.8	-1165.2	-52.0	-814.3
2.90	141.003	-8514.8	-1373.2	-1287.9	-198.9	-1279.9
2.80	217.99	-10773.1	-2004.7	-1686.3	-715.4	-1908.1
2.70	326.706	-13334.1	-2645.4	-2425.6	-1239.9	-2700.1
2.65	397.432	-15167.4	-3024.1	-2841.0	-1580.9	-3175.9
2.60	482.27	-16154.1	-3602.6	-3555.9	-2158.5	-3742.5
2.55	584.021	-19153.1	-4321.3	-4092.0	-3172.8	-4436.7
2.50	707.077	-21507.2	-5322.6	-5345.4	-3924.9	-5247.0
2.45	856.963	-24778.2	-6795.0	-7170.7	-4707.2	-6137.2
2.40	1041.95	-30252.8	-8661.0	-9664.5	-6686.6	-7105.5
2.30	1572.03	-41385.9	-13722.2	-13937.0	-8784.6	-10326.8
2.20	2404.12	-58663.9	-19330.8	-18879.1	-11143.7	-15692.4
2.10	3692.76	-92684.6	-27261.4	-25012.9	-19539.8	-23901.6
2.00	5707.66	-144112.6	-38224.0	-33246.3	-30569.9	-35741.3

Таблица 4.10: Расчитанные упругие постоянные третьего порядка  $c_{111}$ ,  $c_{155}$ ,  $c_{112}$ ,  $c_{123}$  и  $c_{456}$  для ОЦК ниобия как функция сжатия ячейки.



#### 4.3.4 Упругие постоянные четвёртого порядка

На рис. 4.13 приведены упругие постоянные ОЦК ниобия в диапазоне давлений 0–600 ГПа, рассчитанные методом, изложенном в данной работе. Эти же данные приводятся в таблице 4.11. Видно, что все упругие постоянные четвёртого порядка при использованных параметрах расчёта ведут себя хаотично, что может свидетельствовать о недостаточной точности.

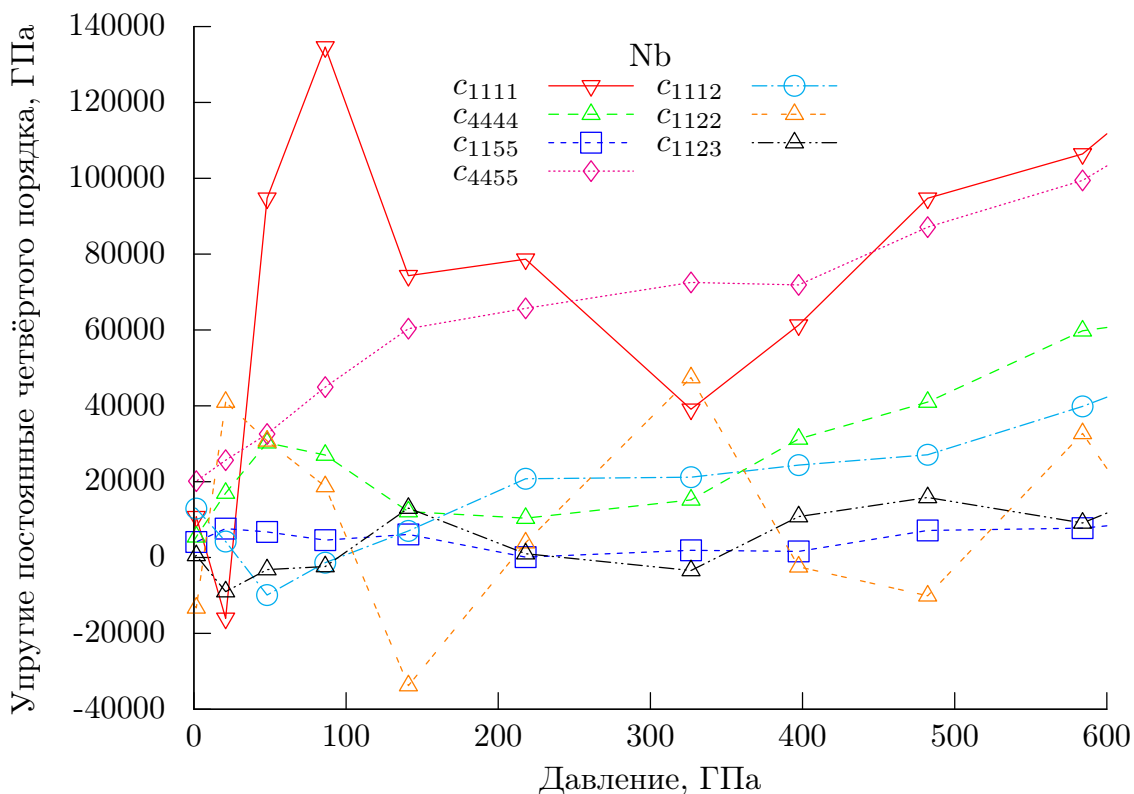


Рис. 4.13: Расчитанные упругие постоянные четвёртого порядка ОЦК ниобия  $c_{1111}$  (красные треугольники, обращённые вверх и соединённые сплошной линией),  $c_{4444}$  (зелёные треугольники, обращённые вверх),  $c_{1155}$  (синие квадраты, соединённые частым пунктиром),  $c_{4455}$  (малиновые ромбы, соединённые точками),  $c_{1112}$  (голубые круги, соединённые пунктиром с точкой),  $c_{1122}$  (оранжевые треугольники, обращённые вверх и соединённые двойным пунктиром со смещением) и  $c_{1123}$  (чёрные треугольники, обращённые вверх и соединённые пунктиром с двумя точками) как функции давления  $P$  в диапазоне 0–600 ГПа.

#### 4.3.5 Сравнение разных способов расчёта упругих постоянных

На рисунке 4.14 изображена расчитанная упругая постоянная второго порядка  $c' = (c_{11} - c_{12})/2$  ОЦК ниобия как функция объёма. На графике изображены зависимости, посчитанные различными методами: с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей энергии деформированной системы от параметра деформации, с помощью метода

$a, \text{\AA}$	$P$	$c_{1111}$	$c_{4444}$	$c_{1155}$	$c_{4455}$	$c_{1112}$	$c_{1122}$	$c_{1123}$
3.40	-11.7805	-13754.3	-2110.3	3230.1	16801.5	11457.1	-6355.4	-502.7
3.32	-1.51305	1220.9	3405.4	3831.2	19421.2	13408.6	-10630.1	-324.7
3.30	1.57344	10756.7	5462.4	4091.6	20135.1	12907.8	-13284.4	549.6
3.20	20.8615	-16029.9	16989.3	7624.3	25674.7	4215.8	40989.5	-8993.9
3.10	48.1333	94727.4	30252.5	6762.3	32580.0	-9895.0	30760.8	-3170.6
3.00	86.3156	134624.4	27022.8	4583.4	44930.3	-1351.3	18715.5	-2376.6
2.90	141.003	74303.2	12118.2	6088.5	60355.0	7012.8	-33767.1	13033.9
2.80	217.99	78660.1	10376.5	115.7	65704.9	20771.9	3916.6	997.8
2.70	326.706	39099.0	15189.5	1915.8	72538.8	21177.4	47440.9	-3418.5
2.65	397.432	61280.7	31267.2	1628.8	71873.1	24376.9	-2437.0	10798.9
2.60	482.27	94737.4	40992.4	7141.5	87125.5	27097.0	-10090.9	15823.1
2.55	584.021	106409.6	59773.9	7762.3	99430.6	39857.4	32732.4	9102.8
2.50	707.077	147259.0	66653.5	12335.6	128879.1	58537.1	-38138.0	29193.0
2.45	856.963	163719.1	94205.3	19723.7	149349.0	85748.6	9678.1	23757.2
2.40	1041.95	316634.7	95896.7	38326.8	210093.1	123620.9	-28178.0	43484.7
2.30	1572.03	-32180.6	75832.5	69163.1	307414.8	104608.6	163280.2	-21301.5
2.20	2404.12	127859.9	75518.7	106986.5	413866.1	72827.5	399258.5	-19668.8
2.10	3692.76	1136134.9	73127.1	137910.7	581867.7	24152.0	278360.8	50886.9
2.00	5707.66	1821313.9	1277.4	166885.7	824987.9	18822.3	243869.0	94412.2

Таблица 4.11: Расчитанные давление  $P$  и упругие постоянные четвёртого порядка  $c_{1111}$ ,  $c_{4444}$ ,  $c_{1155}$ ,  $c_{4455}$ ,  $c_{1112}$ ,  $c_{1122}$ ,  $c_{1123}$  для ОЦК ниобия как функция сжатия ячейки. Давление и упругие постоянные указаны в ГПа.

конечных малых деформаций, изложенного в данной работе и с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей нагрузка-деформация.

Помимо этого, на рис. 4.16 изображена зависимость рассчитанной упругой постоянной второго порядка  $c'$  ОЦК ниобия от давления, рассчитанная теми же различными способами, и в том числе сравнение с экспериментальным значением при ( $P = 0$ ) и методами ЕМТО и ТМТО. Данные ЕМТО расчёта получены из работы А. Ланда [52]. Расхождение в значениях может свидетельствовать о наличии электронного топологического перехода. Подробное изучение эффекта выходит за рамки данной работы. Качественное поведение упругих постоянных совпадает вне зависимости от использованного метода расчёта, а численный разброс составляет 4–6 ГПа. Данные приведены также в таблице 4.14.

На рисунке 4.15 изображена рассчитанная упругая постоянная второго порядка  $c_{44}$  ОЦК ниобия как функция объёма. На графике изображены зависимости, посчитанные различными методами: с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей энергии деформированной системы от параметра деформации, с помощью метода конечных малых деформаций, изложенного в данной работе и с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей нагрузка-деформация. Качественное поведение упругой постоянной второго порядка ОЦК ниобия  $c_{44}$  совпадает вне зависимости от использованного метода расчёта, но численно отличаются друг от друга на 20–40 ГПа.

Помимо этого, на рис. 4.17 изображена зависимость рассчитанной упругой постоянной второго порядка  $c_{44}$  ОЦК ниобия от давления, рассчитанная теми же различными способами, и в том числе методом ЕМТО. Данные ЕМТО расчёта получены из работы А. Ланда [52]. Расхождение в значениях может свидетельствовать о наличии электронного топологического перехода. Подробное изучение эффекта выходит за рамки данной работы.

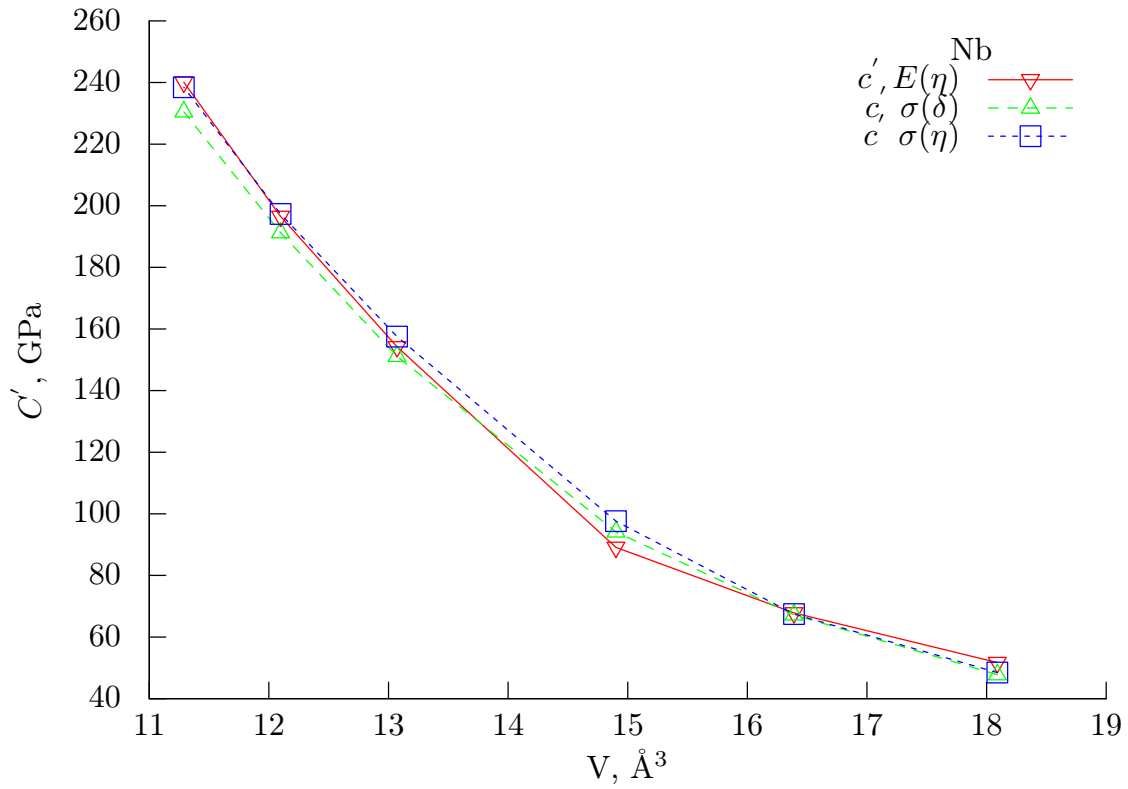


Рис. 4.14: Расчитанные упругие постоянные второго порядка ОЦК ниобия  $c'$  как функции объёма, посчитанные различными методами: с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей энергии деформированной системы от параметра деформации (красные треугольники  $\nabla$ ); с использованием метода, изложенного в данной работе (чёрные треугольники  $\triangle$ , соединённые сплошной линией) и с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей нагрузка-деформация (синие квадраты  $\square$ , частый пунктир).

P, ГПа	$V_{at}, \text{\AA}^3$	$C_{44}, \text{ГПа}$		
		$E(\delta)$	$E(\eta)$	$\sigma(\delta)$
0.04	18.099650264	11.0738	21.9831	14.5486
20.415	16.390144768	20.8428	40.3600	25.3106
47.503	14.901266744	35.6638	63.3290	40.5742
100.858	13.071534561	80.6671	116.7177	85.6661
145.066	12.097873146	122.3465	161.8671	125.9833
194.176	11.288801302	171.6296	210.8476	174.3342

Таблица 4.12: Расчитанная упругая постоянная второго порядка  $c_{44}$  ОЦК ниобия как функция объёма (давления), полученная с применением различных методов: с помощью бесконечно-малых деформаций и энергетических зависимостей от параметра деформации ( $E(\delta)$ ), с помощью бесконечно-малых деформаций и зависимостей напряжение-деформация ( $\sigma(\delta)$ ), и с помощью метода малых конечных деформаций Лагранжа ( $E(\eta)$ ).

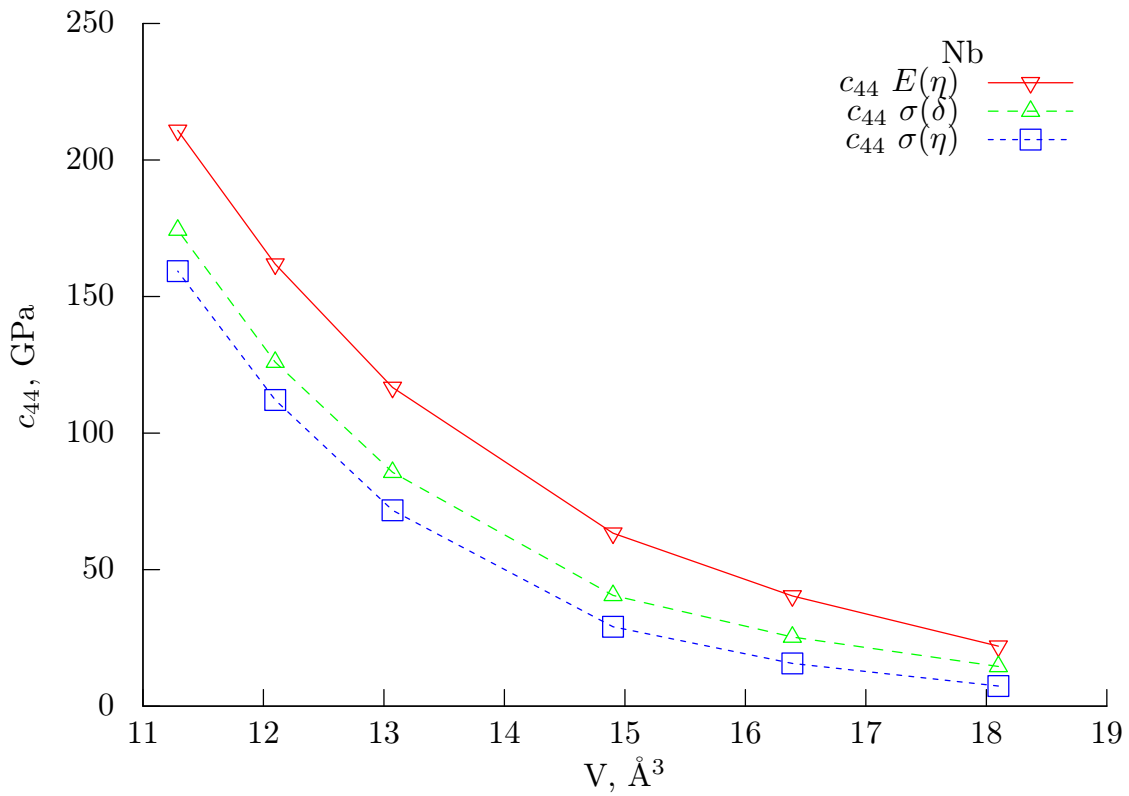


Рис. 4.15: Расчитанная упругая постоянная второго порядка ОЦК ниобия  $c_{44}$  как функция объёма, посчитанная различными методами: с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей энергии деформированной системы от параметра деформации (красные треугольники  $\nabla$ ); с использованием метода, изложенного в данной работе (чёрные треугольники  $\triangle$ , соединённые сплошной линией) и с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей нагрузка-деформация (синие квадраты  $\square$ , частый пунктир).

P, ГПа	$C_{44}$ , ГПа
0.0	35.5212
25.1073	37.8378
49.7854	52.5097
75.3219	98.4556
100.215	132.819
124.893	160.232
150.429	188.031
174.893	211.969
210.8476	174.3342

Таблица 4.13: Расчитанная упругая постоянная второго порядка  $C_{44}$  для ОЦК ниобия как функция давления, посчитанная методом ЕМТО [52].

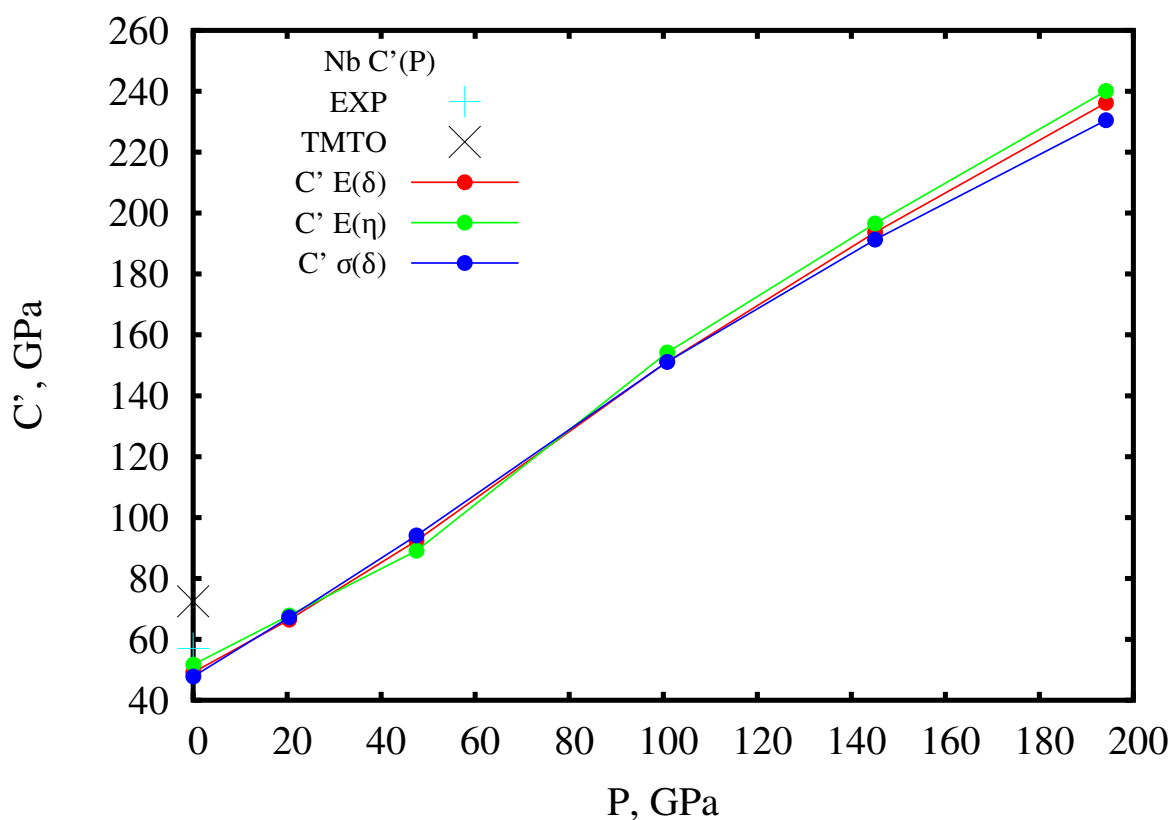


Рис. 4.16: Расчитанная упругая постоянная второго порядка ОЦК ниобия  $c'$  как функция давления, посчитанная различными методами: с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей энергии деформированной системы от параметра деформации (красные круги); с использованием метода, изложенного в данной работе (зелёные круги) и с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей нагрузка-деформация (синие круги). Также приводятся зависимости, полученные другими авторами с помощью метода ТМТО (чёрный крест) и экспериментальное значение (голубой вертикальный крест).

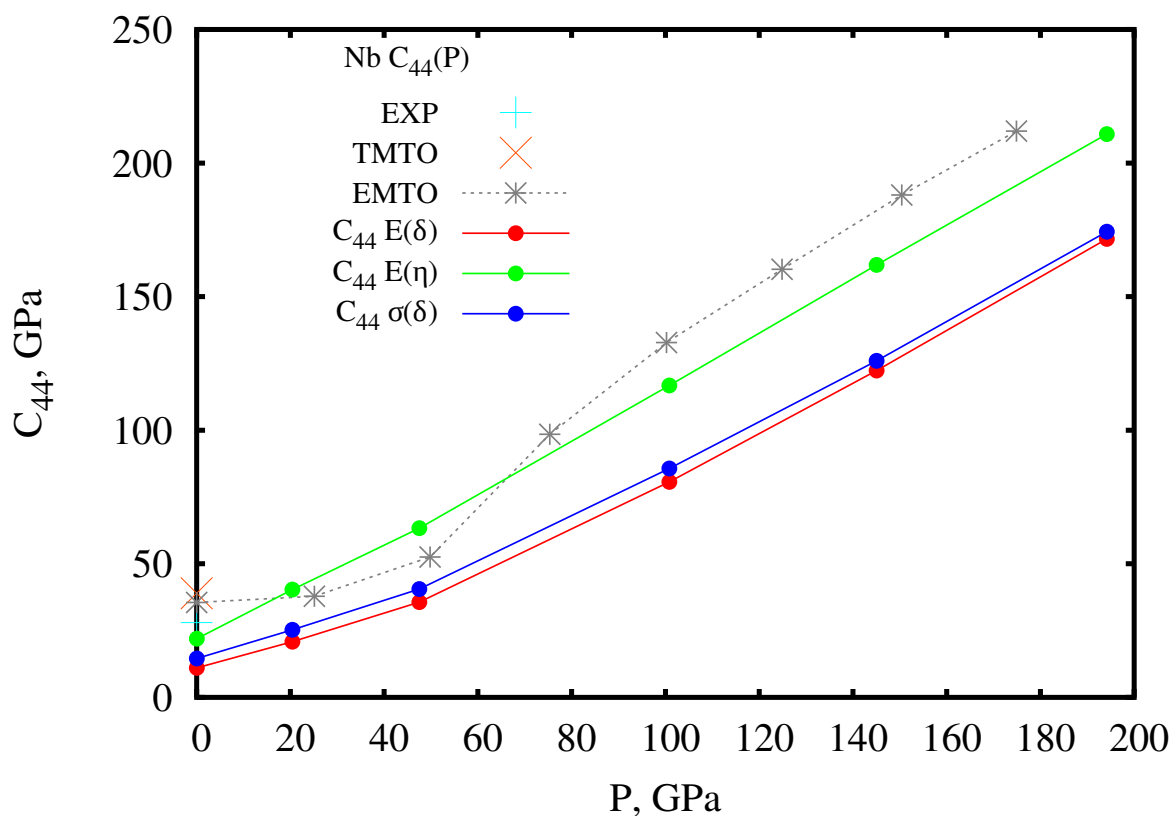


Рис. 4.17: Расчитанная упругая постоянная второго порядка ОЦК ниобия  $c_{44}$  как функция давления, посчитанная различными методами: с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей энергии деформированной системы от параметра деформации (красные круги); с использованием метода, изложенного в данной работе (зелёные круги) и с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей нагрузка-деформация (синие круги). Также приводятся зависимости, полученные другими авторами с помощью методов ЕМТО [52] (серая звёздочка, соединённая пунктиром), ТМТО (оранжевый крест) и экспериментальное значение (голубой вертикальный крест).

P, ГПа	$V_{\text{at}}, \text{\AA}^3$	$C', \text{ГПа}$		
		$E(\delta)$	$E(\eta)$	$\sigma(\delta)$
0.04	18.0896502646	49.176	51.710	47.805
20.415	16.390144768	66.437	67.845	67.231
47.503	14.901266744	92.422	89.119	94.145
100.858	13.0715345616	151.210	154.217	151.122
145.066	12.0978731469	193.649	196.565	191.269
194.176	11.2888013022	236.209	240.099	230.478

Таблица 4.14: Расчитанная упругая постоянная второго порядка  $c' = (c_{11} - c_{12})/2$  для ОЦК молибдена как функция объёма (давления), полученная с применением различных методов: с помощью бесконечно-малых деформаций и энергетических зависимостей от параметра деформации ( $E(\delta)$ ), с помощью бесконечно-малых деформаций и зависимостей напряжение-деформация ( $\sigma(\delta)$ ), и с помощью метода малых конечных деформаций Лагранжа ( $E(\eta)$ ).



## Заключение

1. Разработана методика расчёта упругих постоянных под давлением, величина которого сравнима с модулем упругости исследуемого материала. Методика была реализована на базе расчётов с применением теории функционала плотности для кристаллов с кубической симметрией;
2. Исследованы численные особенности метода и показано, что существующей реализации достаточно, чтобы определять упругие постоянные вплоть до третьего порядка как функции давления в исследуемом материале;
3. Расчитаны зависимости упругих постоянных второго порядка  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$  и упругих постоянных третьего порядка  $c_{111}$ ,  $c_{155}$ ,  $c_{112}$ ,  $c_{123}$  и  $c_{456}$  для ОЦК молибдена, ОЦК тантала и ОЦК ниобия как функции давления в диапазоне 0–600 ГПа.
4. Для ОЦК молибдена и ОЦК ниобия в диапазоне давлений 0–200 ГПа проведено сравнение эффективных упругих постоянных второго порядка  $\tilde{c}'$  и  $\tilde{c}_{44}$ , рассчитанных методом конечных малых деформаций Лагранжа с помощью разработанной в данной работе методики, и с помощью метода бесконечно-малых деформаций, стандартно применяемого для изучения упругих свойств. Расхождение между результатами свидетельствует о наличии нелинейных упругих эффектов и существовании топологического электронного перехода.

## Благодарности

Я выражаю искреннюю признательность и благодарность моему научному руководителю Векилову Юрию Хореновичу за помощь на всех этапах выполнения диссертации и моему научному консультанту Красильникову Олегу Михайловичу за объективные замечания и высококвалифицированную помощь в решении трудных вопросов, возникавших в процессе моей научной работы на кафедре теоретической физики и квантовых технологий МИСиС.

Выражаю большую признательность всему коллективу кафедры теоретической физики за тёплую атмосферу и поддержку. Особую благодарность выражаю Белову Максиму Павловичу и Луговскому Андрею Вячеславовичу, являющихся соавторами большинства моих публикаций по данной теме. Также от души благодарю кафедру теоретической физики Линчёпингско-

го университета, в особенности Абрикосова Игоря Анатольевича за бесценные обсуждения, замечания и идеи развития моих исследований.

В заключении хочу выразить благодарность всему административному аппарату Московского Института Стали и Сплавов, высокий профессионализм и эффективность которых позволили мне всецело сфокусироваться на работе над диссертацией.

# Список иллюстраций

1.1	Сравнение уравнений состояний, полученных разными методами. В середине диапазона линии лежат одна над другой, расхождение происходит в основном на концевых участках. . . . .	10
1.2	Общий смысл теории функционала плотности сводится к замещению одной сложной задачи с большим числом взаимодействий и $3N$ пространственными степенями свободы к большому числу невзаимодействующих задач с 3 степенями свободы во внешнем эффективном потенциале. Теория обеспечивает формальную эквивалентность при переходе от одного формализма к другому и, таким образом, позволяет найти все интересующие нас свойства изучаемой системы. . . . .	13
1.3	Схематическое изображение метода псевдопотенциала. Осцилирующая волновая функция вблизи ядра (верхний график) аппроксимируется гладкой функцией, совпадающей с исходной волновой функцией за пределами радиуса обреза (красная пунктирная линия). Для этого реальный потенциал (нижний график, пунктирная чёрная линия) заменяется на специально сконструированный псевдопотенциал (чёрная сплошная линия, нижний график). . . . .	17
2.1	Расчитанное изменение энергии $\Delta E = E(\delta) - E(\delta = 0)$ как функции параметра деформации в ОЦК ниобии под действием моноклинного (зелёные квадраты, через которые проходит пунктир) и орторомбического (красные круги, через которые проходит сплошная линия) искажений при параметре решётки примитивной ячейки $2.8 \text{ \AA}^3$ . Коэффициент линейной зависимости, проходящей через эти точки, пропорционален соответствующей упругой постоянной. . . . .	31
2.2	Алгоритм расчёта зависимости упругих постоянных от давления с использованием тензора конечных деформаций лагранжа . . . . .	35

- 3.1 Расчитанная упругая постоянная второго порядка ОЦК ванадия  $c_{11}$ , полученная с использованием различных доступных псевдопотенциалов. Полуостовной псевдопотенциал с 11 валентными электронами показан синими полыми квадратами, соединёнными синей линией. Псевдопотенциал с 5 валентными электронами изображён красными заштрихованными квадратами, соединёнными линией. Также изображенные данные для псевдопотенциала с 5 валентными электронами и повышенным числом точек интегрирования по зоне Бриллюэна (зелёные полые квадраты, соединённые линией). . . . . 42
- 3.2 Расчитанная упругая постоянная третьего порядка ОЦК ванадия  $c_{111}$ , полученная с использованием различных доступных псевдопотенциалов. Полуостовной псевдопотенциал с 11 валентными электронами показан синими полыми квадратами, соединёнными синей линией. Псевдопотенциал с 5 валентными электронами изображён красными заштрихованными квадратами, соединёнными линией. Также изображенные данные для псевдопотенциала с 5 валентными электронами и повышенным числом точек интегрирования по зоне Бриллюэна (зелёные полые квадраты, соединённые линией). . . . . 43
- 3.3 Сходимость расчитанной энергии ячейки ОЦК ниобия от энергии обрезания для двух параметров решётки: 2.7 Å (полые зелёные квадраты, соединённые пунктиром) и 3.3 Å (красные полые круги, соединённые сплошной линией), соответствующих  $V/V_0 \approx 0.55$  и  $V/V_0 \approx 1$ . По вертикальной оси отложена разница между энергией, расчитанной при используемой энергии обрезания и максимальной использованной в этом тесте энергии обрезания псевдопотенциала 650 эВ. Во врезке увеличенно показан сегмент 450–650 эВ. Вертикальными пунктирными линиями обозначены стандартные значения энергии обрезания для стандартных настроек расчётного пакета VASP (“DEFAULT”, 293 эВ) и значение для “повышенной” точности (“HIGH”, 380 эВ). . . . . 45
- 3.4 Расчитанная упругая постоянная второго порядка  $c_{11}$  ОЦК ниобия как функция параметра решётки при различных используемых энергиях обрезания псевдопотенциала: 300 эВ (красные вертикальные кресты, соединённые сплошной линией), 350 эВ (повёрнутые зелёные кресты, соединённые пунктиром), 400 эВ (синие звёздочки, соединённые частым пунктиром) и 450 эВ (малиновые полые квадраты, соединённые точками). . . . . 49
- 3.5 Расчитанная упругая постоянная второго порядка  $c_{44}$  ОЦК ниобия как функция параметра решётки при различных используемых энергиях обрезания псевдопотенциала: 300 эВ (красные вертикальные кресты, соединённые сплошной линией), 350 эВ (повёрнутые зелёные кресты, соединённые пунктиром), 400 эВ (синие звёздочки, соединённые частым пунктиром) и 450 эВ (малиновые полые квадраты, соединённые точками). . . . . 50

- 3.6 Расчитанная упругая постоянная третьего порядка  $c_{111}$  ОЦК ниобия как функция параметра решётки при различных используемых энергиях обрезания псевдопотенциала: 300 эВ (красные вертикальные кресты, соединённые сплошной линией), 350 эВ (повёрнутые зелёные кресты, соединённые пунктиром), 400 эВ (синие звёздочки, соединённые частым пунктиром) и 450 эВ (малиновые полые квадраты, соединённые точками). . . . . 51
- 3.7 Расчитанная упругая постоянная третьего порядка  $c_{456}$  ОЦК ниобия как функция параметра решётки при различных используемых энергиях обрезания псевдопотенциала: 300 эВ (красные вертикальные кресты, соединённые сплошной линией), 350 эВ (повёрнутые зелёные кресты, соединённые пунктиром), 400 эВ (синие звёздочки, соединённые частым пунктиром) и 450 эВ (малиновые полые квадраты, соединённые точками). . . . . 52
- 3.8 Расчитанная упругая постоянная четвёртого порядка  $c_{1111}$  ОЦК ниобия как функция параметра решётки при различных используемых энергиях обрезания псевдопотенциала: 300 эВ (красные вертикальные кресты, соединённые сплошной линией), 350 эВ (повёрнутые зелёные кресты, соединённые пунктиром), 400 эВ (синие звёздочки, соединённые частым пунктиром) и 450 эВ (малиновые полые квадраты, соединённые точками). . . . . 54
- 3.9 Сходимость расчитанной энергии ячейки ОЦК ниобия от параметров генерации сетки интегрирования по зоне Бриллюэна: с использованием энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ при параметрах решётки 3.2 Å (красные кресты, соединённые сплошной линией) и 2.7 Å (зелёные полые треугольники, соединённые пунктиром); и с использованием энергии обрезания псевдопотенциала 700 эВ при параметрах решётки 3.3074 Å (малиновые квадраты, соединённые частым пунктиром) и 2.7074 Å (синие круги, соединённые точками). . 57
- 3.10 Расчитанная упругая постоянная второго порядка ОЦК ниобия  $c_{11}$  как функция параметра решётки при фиксированной энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ и различном параметре генерации сетки точек интегрирования по зоне Бриллюэна: 10x10x10 (красные кресты, соединённые точками), 12x12x12 (синие треугольники, обращённые вниз, соединённые частым пунктиром), 14x14x14 (оранжевые треугольники, обращённые вверх, соединённые пунктиром), 16x16x16 (голубые ромбы, соединённые штрих-пунктиром), 18x18x18 (малиновые круги, соединённые пунктиром со смещением), 20x20x20 (зелёные круги с крестом, соединённые пунктиром с двойной точкой) и 22x22x22 (чёрные квадраты, соединённые сплошной линией). . . . . 58

- 3.11 Расчитанная упругая постоянная второго порядка ОЦК ниобия  $c_{44}$  как функция параметра решётки при фиксированной энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ и различном параметре генерации сетки точек интегрирования по зоне Бриллюэна: 10x10x10 (красные кресты, соединённые точками), 12x12x12 (синие треугольники, обращённые вниз, соединённые частым пунктиром), 14x14x14 (оранжевые треугольники, обращённые вверх, соединённые пунктиром), 16x16x16 (голубые ромбы, соединённые штрих-пунктиром), 18x18x18 (малиновые круги, соединённые пунктиром со смещением), 20x20x20 (зелёные круги с крестом, соединённые пунктиром с двойной точкой) и 22x22x22 (чёрные квадраты, соединённые сплошной линией). . . . . 59
- 3.12 Расчитанная упругая постоянная третьего порядка ОЦК ниобия  $c_{111}$  как функция параметра решётки при фиксированной энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ и различном параметре генерации сетки точек интегрирования по зоне Бриллюэна: 10x10x10 (красные кресты, соединённые точками), 12x12x12 (синие треугольники, обращённые вниз, соединённые частым пунктиром), 14x14x14 (оранжевые треугольники, обращённые вверх, соединённые пунктиром), 16x16x16 (голубые ромбы, соединённые штрих-пунктиром), 18x18x18 (малиновые круги, соединённые пунктиром со смещением), 20x20x20 (зелёные круги с крестом, соединённые пунктиром с двойной точкой) и 22x22x22 (чёрные квадраты, соединённые сплошной линией). . . . . 63
- 3.13 Расчитанная упругая постоянная третьего порядка ОЦК ниобия  $c_{456}$  как функция параметра решётки при фиксированной энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ и различном параметре генерации сетки точек интегрирования по зоне Бриллюэна: 10x10x10 (красные кресты, соединённые точками), 12x12x12 (синие треугольники, обращённые вниз, соединённые частым пунктиром), 14x14x14 (оранжевые треугольники, обращённые вверх, соединённые пунктиром), 16x16x16 (голубые ромбы, соединённые штрих-пунктиром), 18x18x18 (малиновые круги, соединённые пунктиром со смещением), 20x20x20 (зелёные круги с крестом, соединённые пунктиром с двойной точкой) и 22x22x22 (чёрные квадраты, соединённые сплошной линией). . . . . 64

- 3.14 Расчитанная упругая постоянная четвёртого порядка ОЦК ниобия  $c_{1111}$  как функция параметра решётки при фиксированной энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ и различном параметре генерации сетки точек интегрирования по зоне Бриллюэна: 10x10x10 (красные кресты, соединённые точками), 12x12x12 (синие треугольники, обращённые вниз, соединённые частым пунктиром), 14x14x14 (оранжевые треугольники, обращённые вверх, соединённые пунктиром), 16x16x16 (голубые ромбы, соединённые штрих-пунктиром), 18x18x18 (малиновые круги, соединённые пунктиром со смещением), 20x20x20 (зелёные круги с крестом, соединённые пунктиром с двойной точкой) и 22x22x22 (чёрные квадраты, соединённые сплошной линией). . . . . 66
- 4.1 Расчитанные эффективные упругие постоянные второго порядка ОЦК молибдена  $\tilde{c}_{11}$  (красные треугольники, обращённые вниз, соединённые линией),  $\tilde{c}_{12}$  (зелёные треугольники, обращённые вверх, соединённые пунктиром) и  $\tilde{c}_{44}$  (синие квадраты, соединённые штрих-пунктирной линией) как функции давления в диапазоне  $P = 0-600$  ГПа. . . . . 70
- 4.2 Расчитанные эффективные упругие постоянные второго порядка ОЦК молибдена  $\tilde{c}_{44}$  (синие полые квадраты, соединённые штрих-пунктиром) и  $\tilde{c}'$  (голубые залитые треугольники, соединённые точками) как функция давления в диапазоне  $P = 0-600$  ГПа. . . . . 71
- 4.3 Рассчитанные эффективные упругие постоянные третьего порядка ОЦК молибдена  $\tilde{c}_{111}$  (левый подграфик, красные полые треугольники, обращённые вниз, соединённые сплошной линией),  $\tilde{c}_{155}$  (правый подграфик, зелёные треугольники, обращённые вверх, соединённые пунктиром),  $\tilde{c}_{112}$  (правый подграфик, синие квадраты, соединённые коротким пунктиром),  $\tilde{c}_{123}$  (правый подграфик, малиновые ромбы, соединённые точками),  $\tilde{c}_{456}$  (голубые круги, соединённые пунктиром с точкой). Все упругие постоянные третьего порядка  $\tilde{c}_{\alpha\beta\gamma}$  (кроме  $\tilde{c}_{456}$ ) на графике отражены относительно нуля и откладываются как  $-\tilde{c}_{\alpha\beta\gamma}$ ; при этом по вертикальной оси отложены  $10^{-1}$  ГПа. . . . . 73
- 4.4 Расчитанные упругие постоянные второго порядка ОЦК молибдена  $c'$  как функции объёма, посчитанные различными методами: с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей энергии деформированной системы от параметра деформации (красные треугольники  $\nabla$ ); с использованием метода, изложенного в данной работе (чёрные треугольники  $\Delta$ , соединённые сплошной линией) и с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей нагрузка-деформация (синие квадраты  $\square$ , частый пунктир). Значения отличаются в среднем на 10–20 ГПа. . . . . 74

- 4.5 Расчитанные упругие постоянные второго порядка ОЦК молибдена  $c_{44}$  как функции объёма ячейки, посчитанные различными методами: с помощью зависимостей энергии деформированной системы от параметра бесконечно-малой деформации (красные треугольники  $\nabla$ ); с использованием метода, изложенного в данной работе (чёрные треугольники  $\triangle$ , соединённые сплошной линией) и с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей нагрузка-деформация (синие квадраты  $\square$ , частый пунктир). Значения отличаются в среднем на 1–2 ГПа. . . . . 76
- 4.6 Расчитанные упругие постоянные второго порядка ОЦК тантала  $c_{44}$  (красные треугольники, обращённые вниз, соединённые сплошной линией),  $c_{12}$  (зелёные треугольники, обращённые вверх, соединённые пунктиром) и  $c_{44}$  (синие квадраты, соединённые штрих-пунктиром) как функции давления  $P$  в диапазоне 0–600 ГПа. . . . . 78
- 4.7 Расчитанные эффективные упругие постоянные второго порядка ОЦК тантала  $\tilde{c}_{44} = c_{44} - P$  (синие квадраты, соединённые штрих-пунктиром) и  $\tilde{c}' = (c_{11} - c_{12})/2 - P$  (голубые залитые треугольники, обращённые вверх и соединённые точками) как функции давления  $P$  в диапазоне 0–600 ГПа. . . . . 79
- 4.8 Расчётные упругие постоянные третьего порядка ОЦК тантала  $c_{111}$  (левый подграфик; красные полые треугольники, обращённые вниз),  $c_{155}$  (правый подграфик; зелёные треугольники, соединённые пунктиром),  $c_{112}$  (правый подграфик; синие квадраты, соединённые частым пунктиром),  $c_{123}$  (правый подграфик; малиновые ромбы, соединённые точками) и  $c_{456}$  (правый подграфик; голубые круги, соединённые пунктиром с точкой) как функции давления  $P$  в диапазоне 0–600 ГПа. . . . . 82
- 4.9 Расчитанные упругие постоянные четвёртого порядка ОЦК тантала  $c_{1111}$  (красные треугольники, обращённые вверх и соединённые сплошной линией),  $c_{4444}$  (зелёные треугольники, обращённые вверх),  $c_{1155}$  (синие квадраты, соединённые частым пунктиром),  $c_{4455}$  (малиновые ромбы, соединённые точками),  $c_{1112}$  (голубые круги, соединённые пунктиром с точкой),  $c_{1122}$  (оранжевые треугольники, обращённые вверх и соединённые двойным пунктиром со смещением) и  $c_{1123}$  (чёрные треугольники, обращённые вверх и соединённые пунктиром с двумя точками) как функции давления  $P$  в диапазоне 0–600 ГПа. . . . . 83
- 4.10 Расчитанное уравнение состояния ОЦК ниобия, полученное различных методов подгонки зависимости  $E(V)$ . Данные, полученные с помощью нашего метода совпадают со значениями, полученными другими методами, за исключением полиномиальной подгонки, про которую известно, что она может плохо описывать уравнение состояния. . . . . 84



- 4.11 Расчитанные упругие постоянные второго порядка ОЦК ниобия  $c_{11}$  (красные треугольники, обращённые вниз, соединённые сплошной линией),  $c_{12}$  (зелёные треугольники, обращённые вверх и соединённые пунктиром) и  $c_{44}$  (синие квадраты, соединённые пунктиром с точкой) как функции давления  $P$  в диапазоне 0–600 ГПа. . . . . 85
- 4.12 Расчётные упругие постоянные третьего порядка ОЦК ниобия  $c_{111}$  (левый подграфик; красные полые треугольники, обращённые вниз),  $c_{155}$  (правый подграфик; зелёные треугольники, соединённые пунктиром),  $c_{112}$  (правый подграфик; синие квадраты, соединённые частым пунктиром),  $c_{123}$  (правый подграфик; малиновые ромбы, соединённые точками) и  $c_{456}$  (правый подграфик; голубые круги, соединённые пунктиром с точкой) как функции давления  $P$  в диапазоне 0–600 ГПа. . . . . 87
- 4.13 Расчитанные упругие постоянные четвёртого порядка ОЦК ниобия  $c_{1111}$  (красные треугольники, обращённые вверх и соединённые сплошной линией),  $c_{4444}$  (зелёные треугольники, обращённые вверх),  $c_{1155}$  (синие квадраты, соединённые частым пунктиром),  $c_{4455}$  (малиновые ромбы, соединённые точками),  $c_{1112}$  (голубые круги, соединённые пунктиром с точкой),  $c_{1122}$  (оранжевые треугольники, обращённые вверх и соединённые двойным пунктиром со смещением) и  $c_{1123}$  (чёрные треугольники, обращённые вверх и соединённые пунктиром с двумя точками) как функции давления  $P$  в диапазоне 0–600 ГПа. . . . . 89
- 4.14 Расчитанные упругие постоянные второго порядка ОЦК ниобия  $c'$  как функции объёма, посчитанные различными методами: с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей энергии деформированной системы от параметра деформации (красные треугольники  $\nabla$ ); с использованием метода, изложенного в данной работе (чёрные треугольники  $\triangle$ , соединённые сплошной линией) и с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей нагрузка-деформация (синие квадраты  $\square$ , частый пунктир). . . . . 92
- 4.15 Расчитанная упругая постоянная второго порядка ОЦК ниобия  $c_{44}$  как функция объёма, посчитанная различными методами: с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей энергии деформированной системы от параметра деформации (красные треугольники  $\nabla$ ); с использованием метода, изложенного в данной работе (чёрные треугольники  $\triangle$ , соединённые сплошной линией) и с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей нагрузка-деформация (синие квадраты  $\square$ , частый пунктир). . . . . 93

- 4.16 Расчитанная упругая постоянная второго порядка ОЦК ниобия  $c'$  как функция давления, посчитанная различными методами: с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей энергии деформированной системы от параметра деформации (красные круги); с использованием метода, изложенного в данной работе (зелёные круги) и с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей нагрузка-деформация (синие круги). Также приводятся зависимости, полученные другими авторами с помощью метода ТМТО (чёрный крест) и экспериментальное значение (голубой вертикальный крест). . . . . 94
- 4.17 Расчитанная упругая постоянная второго порядка ОЦК ниобия  $c_{44}$  как функция давления, посчитанная различными методами: с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей энергии деформированной системы от параметра деформации (красные круги); с использованием метода, изложенного в данной работе (зелёные круги) и с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей нагрузка-деформация (синие круги). Также приводятся зависимости, полученные другими авторами с помощью методов ЕМТО [52] (серая звёздочка, соединённая пунктиром), ТМТО (оранжевый крест) и экспериментальное значение (голубой вертикальный крест). . . . . 95

# Список таблиц

1.1	Соотношения между модами распространения звука и упругими постоянными второго порядка для кристаллов с кубической симметрией [26]. . . . .	21
2.1	Матрицы деформаций, компоненты которых зависят только от одного параметра $\eta$ , задающего степень деформации. Полный набор 11 схем позволяет найти все 11 упругих постоянных четвёртого порядка для кристалла с кубической симметрией. . . . .	36
2.2	Разложения свободной энергии, соответствующие указанным в таблице 2.1 вариантам используемых деформационных схем. Соответствующие матрицы деформаций $\alpha_{ij}$ приведены в приложении А. . . . .	37
3.1	Расчитанная энергия недеформированной ячейки ОЦК ниобия для параметров решётки 3.3 Å (Отношение объёма ячейки к равновесному $V/V_0 \approx 1$ ) и 2.7 Å ( $V/V_0 \approx 0.55$ ) как функция энергии обрезания псевдопотенциала. $E(650)$ соответствует недеформированной энергии ОЦК ниобия, расчитанная с энергией обрезания псевдопотенциала 650 эВ. . . . .	46
3.2	Расчитанные давление $P$ и упругие постоянные второго порядка $c_{11}$ и $c_{44}$ для ОЦК ниобия как функции параметра решётки для различных энергий обрезания псевдопотенциала. . . . .	48
3.3	Расчитанные давление $P$ и упругие постоянные третьего порядка $c_{111}$ и $c_{456}$ для ОЦК ниобия как функции параметра решётки для различных энергий обрезания псевдопотенциала. . . . .	53
3.4	Расчитанные давление $P$ и упругая постоянная четвёртого порядка $c_{1111}$ для ОЦК ниобия как функции параметра решётки при различных энергиях обрезания псевдопотенциала. . . . .	55
3.5	Расчитанная энергия и разница энергии $\Delta E = E - E_{\text{MAX}}$ для недеформированной ячейки ОЦК Ниобия как функции числа точек интегрирования по зоне Бриллюэна для разных энергий обрезания и параметров решётки. $E_{\text{MAX}}$ соответствует энергии недеформированной ячейки при максимальных параметрах. . . . .	60

- 3.6 Расчитанная зависимость упругой постоянной второго порядка  $c_{11}$  ОЦК ниобия как функция параметра решётки при фиксированной энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ и разных параметрах генерации сетки интегрирования по зоне Бриллюэна. Заголовок  $krYU$  соответствует параметрам генерации  $YUxYUxYU$ . Точное число точек интегрирования по зоне Бриллюэна зависит от используемых матриц деформации. . . . . 61
- 3.7 Расчитанная зависимость упругой постоянной второго порядка  $c_{44}$  ОЦК ниобия как функция параметра решётки при фиксированной энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ и разных параметрах генерации сетки интегрирования по зоне Бриллюэна. Заголовок  $krYU$  соответствует параметрам генерации  $YUxYUxYU$ . Точное число точек интегрирования по зоне Бриллюэна зависит от используемых матриц деформации. . . . . 61
- 3.8 Расчитанная зависимость упругой постоянной третьего порядка  $c_{111}$  ОЦК ниобия как функция параметра решётки при фиксированной энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ и разных параметрах генерации сетки интегрирования по зоне Бриллюэна. Заголовок  $krYU$  соответствует параметрам генерации  $YUxYUxYU$ . Точное число точек интегрирования по зоне Бриллюэна зависит от используемых матриц деформации. . . . . 62
- 3.9 Расчитанная зависимость упругой постоянной третьего порядка  $c_{456}$  ОЦК ниобия как функция параметра решётки при фиксированной энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ и разных параметрах генерации сетки интегрирования по зоне Бриллюэна. Заголовок  $krYU$  соответствует параметрам генерации  $YUxYUxYU$ . Точное число точек интегрирования по зоне Бриллюэна зависит от используемых матриц деформации. . . . . 65
- 3.10 Расчитанная зависимость упругой постоянной четвёртого порядка  $c_{1111}$  ОЦК ниобия как функция параметра решётки при фиксированной энергии обрезания псевдопотенциала 450 эВ и разных параметрах генерации сетки интегрирования по зоне Бриллюэна. Заголовок  $krYU$  соответствует параметрам генерации  $YUxYUxYU$ . Точное число точек интегрирования по зоне Бриллюэна зависит от используемых матриц деформации. . . . . 67
- 4.1 Расчитанные зависимости давления  $P$  и эффективных упругие постоянных второго порядка  $\tilde{c}_{11}$ ,  $\tilde{c}_{12}$ ,  $\tilde{c}_{44}$  для ОЦК молибдена как функции объёма примитивной ячейки. . . . . 72
- 4.2 Расчитанные зависимости давления  $P$  и эффективных упругие постоянных третьего порядка  $-\tilde{C}_{111}$ ,  $-\tilde{C}_{112}$ ,  $-\tilde{C}_{123}$ ,  $-\tilde{C}_{144}$ ,  $-\tilde{C}_{155}$ ,  $-\tilde{C}_{456}$  для ОЦК молибдена как функции объёма примитивной ячейки. Давление указано в ГПа, а упругие постоянные указаны в  $10^{-1}$  ГПа. Экспериментальные данные указаны для равновесного давления [44]. . . . . 72

4.3	Расчитанная упругая постоянная второго порядка $c_{44}$ ОЦК молибдена как функция объёма (давления), полученная с применением различных методов: с помощью бесконечно-малых деформаций и энергетических зависимостей от параметра деформации ( $E(\delta)$ ), с помощью бесконечно-малых деформаций и зависимостей напряжение-деформация ( $\sigma(\delta)$ ), и с помощью метода малых конечных деформаций Лагранжа ( $E(\eta)$ ). . . . .	75
4.4	Расчитанная упругая постоянная второго порядка $c' = (c_{11} - c_{12})/2$ для ОЦК молибдена как функция объёма (давления), полученная с применением различных методов: с помощью бесконечно-малых деформаций и энергетических зависимостей от параметра деформации ( $E(\delta)$ ), с помощью бесконечно-малых деформаций и зависимостей напряжение-деформация ( $\sigma(\delta)$ ), и с помощью метода малых конечных деформаций Лагранжа ( $E(\eta)$ ). . . . .	75
4.5	Расчитанные упругие постоянные второго порядка $c_{11}$ , $c_{12}$ и $c_{44}$ для ОЦК тантала как функции сжатия ячейки. При этом с используемыми матрицами деформации также получалось отдельно определить комбинацию упругих постоянных второго порядка $c_{11} + 4c_{44}$ , невязка между этими значениями и явными подстановками из других колонок указана в скобках. . . . .	78
4.6	Расчитанные упругие постоянные третьего порядка $c_{111}$ и $c_{456}$ для ОЦК тантала как функция сжатия ячейки. . . . .	80
4.7	Расчитанные упругие постоянные третьего порядка $c_{112}$ , $c_{123}$ и $c_{456}$ для ОЦК тантала как функция сжатия ячейки. . . . .	80
4.8	Расчитанные давление $P$ и упругие постоянные четвёртого порядка $c_{1111}$ , $c_{4444}$ , $c_{1155}$ , $c_{4455}$ , $c_{1112}$ , $c_{1122}$ , $c_{1123}$ для ОЦК тантала как функция сжатия ячейки. . . .	81
4.9	Расчитанные упругие постоянные второго порядка $c_{11}$ , $c_{12}$ и $c_{44}$ для ОЦК ниобия как функции сжатия ячейки. При этом с используемыми матрицами деформации также получалось отдельно определить комбинацию упругих постоянных второго порядка $c_{11} + 4c_{44}$ , невязка между этими значениями и явными подстановками из других колонок указана в скобках. . . . .	86
4.10	Расчитанные упругие постоянные третьего порядка $c_{111}$ , $c_{155}$ , $c_{112}$ , $c_{123}$ и $c_{456}$ для ОЦК ниобия как функция сжатия ячейки. . . . .	88
4.11	Расчитанные давление $P$ и упругие постоянные четвёртого порядка $c_{1111}$ , $c_{4444}$ , $c_{1155}$ , $c_{4455}$ , $c_{1112}$ , $c_{1122}$ , $c_{1123}$ для ОЦК ниобия как функция сжатия ячейки. Давление и упругие постоянные указаны в ГПа. . . . .	90
4.12	Расчитанная упругая постоянная второго порядка $c_{44}$ ОЦК ниобия как функция объёма (давления), полученная с применением различных методов: с помощью бесконечно-малых деформаций и энергетических зависимостей от параметра деформации ( $E(\delta)$ ), с помощью бесконечно-малых деформаций и зависимостей напряжение-деформация ( $\sigma(\delta)$ ), и с помощью метода малых конечных деформаций Лагранжа ( $E(\eta)$ ). . . . .	92

4.13	Расчитанная упругая постоянная второго порядка $C_{44}$ для ОЦК ниобия как функция давления, посчитанная методом ЕМТО [52]. . . . .	93
4.14	Расчитанная упругая постоянная второго порядка $c' = (c_{11} - c_{12})/2$ для ОЦК молибдена как функция объёма (давления), полученная с применением различных методов: с помощью бесконечно-малых деформаций и энергетических зависимостей от параметра деформации ( $E(\delta)$ ), с помощью бесконечно-малых деформаций и зависимостей напряжение-деформация ( $\sigma(\delta)$ ), и с помощью метода малых конечных деформаций Лагранжа ( $E(\eta)$ ). . . . .	96

# Литература

1. Krasil'nikov O. M., Vekilov Yu. Kh., Mosyagin I. Yu. Elastic constants of solids at high pressures // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2012. . Т. 115, № 2. С. 237–241. URL: <http://link.springer.com/10.1134/S1063776112070096>.
2. Elastic phase transitions in metals at high pressures. / O M Krasilnikov, Yu Kh Vekilov, I Yu Mosyagin [и др.] // Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal. 2012. . Т. 24, № 19. С. 195402. URL: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22517052>.
3. Elastic properties, lattice dynamics and structural transitions in molybdenum at high pressures / O.M. Krasilnikov, M.P. Belov, A.V. Lugovskoy [и др.] // Computational Materials Science. 2014. . Т. 81. С. 313–318. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025613004916>.
4. Structural transformations at high pressure in the refractory metals (Ta, Mo, V) / O.M. Krasilnikov, Yu.Kh. Vekilov, A.V. Lugovskoy [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. 2014. . Т. 586. С. S242–S245. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092583881301311X>.
5. Упругие постоянные ванадия при высоком давлении / О.М. Красильников, Ю.Х. Векилов, И. Ю. Мосягин [и др.] // Первый междисциплинарный, международный симпозиум “Кристаллография фазовых переходов при высоких давлениях и температурах (СРТ НР&Т) - 2011”. Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2011. . С. 124.
6. Упругие постоянные ванадия при высоких давлениях / О.М. Красильников, Н.Г. Бондаренко, И. Ю. Мосягин [и др.] // Четырнадцатая Национальная конференция по росту кристаллов и IV Международная конференция “Кристаллофизика XXI века”, посвящённая памяти М.П. Шаскольской. Т. 1. Изд-во М.: ИК РАН, 2010. . С. 450.
7. Красильников О.М., Мосягин И. Ю., Векилов Ю.Х. Особенности расчёта упругих постоянных при высоких давлениях // IV международная конференция “Деформация и разрушение материалов и наноматериалов”. Сборник материалов. Изд-во М.: ИМЕТ РАН, 2011. . С. 915.

8. Mechanical and Structural Stability Of Solids Under High Pressures From First Principles / A.V. Lugovskoy, I.Y. Mosyagin, M.P. Belov [и др.] // Первая международная научная конференция “Наука Будущего”. 2014. .
9. Murnaghan F. D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures // Proceedings of the National Academy of Sciences. 1944. . Т. 30, № 9. С. 244–247. URL: <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.30.9.244>.
10. Birch Francis. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals // Physical Review. 1947. . Т. 71, № 11. С. 809–824. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.809>.
11. Compressibility of solids / P. Vinet, J. Ferrante, J. H. Rose [и др.] // Journal of Geophysical Research. 1987. Т. 92, № B9. С. 9319. URL: <http://doi.wiley.com/10.1029/JB092iB09p09319>.
12. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas // Physical Review. 1964. . Т. 136, № 3B. С. B864–B871. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
13. Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Physical Review. 1965. . Т. 140, № 4A. С. A1133–A1138. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
14. Martin R.M. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press, 2004.
15. Kohanoff J. Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods. Cambridge books online. Cambridge University Press, 2006.
16. Wang C., Klein B., Krakauer H. Theory of Magnetic and Structural Ordering in Iron // Physical Review Letters. 1985. . Т. 54, № 16. С. 1852–1855. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.54.1852>.
17. А.А. Абрикосов. Основы теории металлов / под ред. Михалина Н.А. Издательство “Наука”, 1987.
18. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid State Physics. Philadelphia: Saunders College, 1976.
19. Blakemore J.S. Solid state physics. 2nd изд. Cambridge, Great Britain: Cambridge University Press, 1985.
20. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1994. Т. 50. С. 17953.
21. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. Т. 59. С. 1758. (PAW).
22. Vienna Ab initio Simulation Package. <http://www.vasp.at/>.



23. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B.* 1996. T. 54. C. 11169.
24. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Comput. Mat. Sci.* 1996. T. 6. C. 15.
25. Ландау, Лифшиц. Теория упругости. Москва: Наука, 1987.
26. Gerlich D., Fisher E.S. The high temperature elastic moduli of aluminum // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 1969. . T. 30, № 5. C. 1197–1205. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022369769903771>.
27. Every A. General closed-form expressions for acoustic waves in elastically anisotropic solids // *Physical Review B.* 1980. . T. 22, № 4. C. 1746–1760. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.22.1746>.
28. Zener Clarence M., Siegel Sidney. Elasticity and Anelasticity of Metals. // *The Journal of Physical and Colloid Chemistry.* 1949. . T. 53, № 9. C. 1468–1468. URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150474a017>.
29. Radovic M., Lara-Curzio E., Riester L. Comparison of different experimental techniques for determination of elastic properties of solids // *Materials Science and Engineering: A.* 2004. . T. 368, № 1-2. C. 56–70. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509303009766>.
30. Ledbetter H. M., Reed R. P. Elastic Properties of Metals and Alloys, I. Iron, Nickel, and Iron-Nickel Alloys // *Journal of Physical and Chemical Reference Data.* 1973. T. 2, № 3. C. 531. URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jpcrd/2/3/10.1063/1.3253127>.
31. Vitos Levente. Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers: The EMT0 Method and Applications. Springer London Ltd, 2007. C. 235.
32. Hiki Y. Higher Order Elastic Constants of Solids // *Annual Review of Materials Science.* 1981. T. 11, № 1. C. 51–73. URL: <http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.ms.11.080181.000411>.
33. Cunningham S. Special points in the two-dimensional Brillouin zone // *Physical Review B.* 1974. . T. 10, № 12. C. 4988–4994. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.10.4988>.
34. Chadi D., Cohen Marvin. Special Points in the Brillouin Zone // *Physical Review B.* 1973. . T. 8, № 12. C. 5747–5753. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.8.5747>.
35. Blöchl Peter E. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations // *Physical Review B.* 1994. . T. 49, № 23. C. 16223–16233. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.16223>.

36. Lehmann G., Taut M. On the Numerical Calculation of the Density of States and Related Properties // *Physica Status Solidi (b)*. 1972. . T. 54, № 2. C. 469–477. URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssb.2220540211>.
37. Jepson O., Anderson O.K. The electronic structure of h.c.p. Ytterbium // *Solid State Communications*. 1971. . T. 9, № 20. C. 1763–1767. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0038109871903139>.
38. Bolef D., Smith R., Miller J. Elastic Properties of Vanadium. I. Temperature Dependence of the Elastic Constants and the Thermal Expansion // *Physical Review B*. 1971. . T. 3, № 12. C. 4100–4108. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.3.4100>.
39. Designing meaningful density functional theory calculations in materials science—a primer / Ann E Mattsson, Peter A Schultz, Michael P Desjarlais [и др.] // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2005. . T. 13, № 1. C. R1–R31. URL: <http://iopscience.iop.org/0965-0393/13/1/R01>.
40. VASP the GUIDE. <http://cms.mpi.univie.ac.at/VASP/>.
41. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients / M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan [и др.] // *Reviews of Modern Physics*. 1992. . T. 64, № 4. C. 1045–1097. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.64.1045> [http://rmp.aps.org/abstract/RMP/v64/i4/p1045\\_1](http://rmp.aps.org/abstract/RMP/v64/i4/p1045_1) [http://rmp.aps.org/pdf/RMP/v64/i4/p1045\\_1](http://rmp.aps.org/pdf/RMP/v64/i4/p1045_1).
42. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. T. 77. C. 3865.
43. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Erratum: Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1997. T. 78. C. 1396.
44. Модули упругости 2-го и 3-го порядка монокристалла Молибдена / Ф.Ф. Воронов, В.М. Прохоров, Е.Л. Громницкая [и др.] // *Физика Металлов и Металловедение*. 1978. T. 1978.
45. Bercegeay C., Bernard S. First-principles equations of state and elastic properties of seven metals // *Physical Review B*. 2005. . T. 72, № 21. C. 214101. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.214101>.
46. Cohen R E. High Pressure Thermoelasticity of Body-centered Cubic Tantalum // *Physical Review B*. 2008. T. 0, № 3. C. 1–5.
47. Cynn Hyunchae, Yoo Choong-Shik. Equation of state of tantalum to 174 GPa // *Physical Review B*. 1999. . T. 59, № 13. C. 8526–8529. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.8526>.

48. Dewaele Agnès, Loubeyre Paul, Mezouar Mohamed. Equations of state of six metals above 94GPa // *Physical Review B*. 2004. . T. 70, № 9. C. 094112. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.094112>.
49. Dewaele Agnès, Loubeyre Paul, Mezouar Mohamed. Refinement of the equation of state of tantalum // *Physical Review B*. 2004. . T. 69, № 9. C. 092106. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.092106>.
50. Molecular dynamics simulations of the melting curve of tantalum under pressure / Zhong-Li Liu, Ling-Cang Cai, Xiang-Rong Chen [и др.] // *Physical Review B*. 2008. . T. 77, № 2. C. 024103. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.024103>.
51. First-principles study of the relations between the elastic constants, phonon dispersion curves, and melting temperatures of bcc Ta at pressures up to 1000GPa / Michel Foata-Prestavoine, Grégory Robert, Marie-Hélène Nadal [и др.] // *Physical Review B*. 2007. . T. 76, № 10. C. 104104. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.104104>.
52. Fermi surface nesting and pre-martensitic softening in V and Nb at high pressures / a Landa, J Klepeis, P Söderlind [и др.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006. . T. 18, № 22. C. 5079–5085. URL: <http://stacks.iop.org/0953-8984/18/i=22/a=008?key=crossref.b8f9bda98f1ed444825debce4c678b3b>.

# Приложение А

## Матрицы деформаций

Ниже приведены коэффициенты в матрице деформаций, задаваемые формулой (2.29) для кристаллов кубической симметрии. Для обозначения различных используемых тензоров конечных деформаций используются те же индексы, что и в таблице 2.2. Для справки рядом с каждым индексом приводится краткая форма тензора конечных деформаций в нотации Фойгта ( $\eta_{11} = \eta_1, \eta_{22} = \eta_2, \eta_{33} = \eta_3, \eta_{23} = \eta_{32} = \eta_4/2, \eta_{13} = \eta_{31} = \eta_5/2, \eta_{12} = \eta_{21} = \eta_6/2$ ).

1.  $\eta_{11} = \eta$  ( $\eta, 0, 0, 0, 0, 0$ )

$$\alpha_{11} = 1 + \eta - 0.5\eta^2 + 0.5\eta^3 - 0.625\eta^4$$

$$\alpha_{22} = \alpha_{33} = 1$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = 0$$

2.  $\eta_{11} = \eta_{22} = \eta$  ( $\eta, \eta, 0, 0, 0, 0$ )

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} = 1 + \eta - 0.5\eta^2 + 0.5\eta^3 - 0.625\eta^4$$

$$\alpha_{33} = 1$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = 0$$

3.  $\eta_{11} = \eta; \eta_{22} = -\eta$  ( $\eta, -\eta, 0, 0, 0, 0$ )

$$\alpha_{11} = 1 + \eta - 0.5\eta^2 + 0.5\eta^3 - 0.625\eta^4$$

$$\alpha_{22} = 1 - \eta - 0.5\eta^2 - 0.5\eta^3 - 0.625\eta^4$$

$$\alpha_{33} = 1$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = 0$$

4.  $\eta_{11} = \eta_{22} = \eta_{33} = \eta$  ( $\eta, \eta, \eta, 0, 0, 0$ )

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33} = 1 + \eta - 0.5\eta^2 + 0.5\eta^3 - 0.625\eta^4$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = 0$$

$$5. \eta_{12} = \eta_{21} = \eta \ (0, 0, 0, 0, 0, \eta)$$

$$\alpha_{11} = 1 - 0.5\eta^2 - 0.625\eta^4.$$

$$\alpha_{22} = \alpha_{11}$$

$$\alpha_{33} = 1$$

$$\alpha_{12} = \eta + 0.5\eta^3$$

$$\alpha_{13} = \alpha_{23} = 0$$

$$6. \eta_{11} = \eta; \eta_{12} = \eta_{21} = \eta \ (\eta, 0, 0, 0, 0, \eta)$$

$$\alpha_{11} = 1 + \eta - \eta^2 + 1.5\eta^3 - 3.125\eta^4$$

$$\alpha_{22} = 1 - 0.5\eta^2 + 0.5\eta^3 - 1.25\eta^4$$

$$\alpha_{33} = 1$$

$$\alpha_{12} = \eta - 0.5\eta^2 + \eta^3 - 1.875\eta^4$$

$$\alpha_{13} = \alpha_{23} = 0$$

$$7. \eta_{11} = \eta; \eta_{23} = \eta_{32} = \eta \ (\eta, 0, 0, \eta, 0, 0)$$

$$\alpha_{11} = 1 + \eta - 0.5\eta^2 + 0.5\eta^3 - 0.625\eta^4$$

$$\alpha_{22} = \alpha_{33} = 1 - 0.5\eta^2 - 0.625\eta^4$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{13} = 0$$

$$\alpha_{23} = \eta + 0.5\eta^3$$

$$8. \eta_{23} = \eta_{32} = \eta_{13} = \eta_{31} = \eta_{12} = \eta_{21} \ (0, 0, 0, \eta, \eta, \eta)$$

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33} = 1 - \eta^2 + \eta^3 - 3.75\eta^4$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = \eta - 0.5\eta^2 + 1.5\eta^3 - 3.125\eta^4$$

$$9. \eta_{11} = -\eta_{22} = \eta; \eta_{12} = \eta_{21} = \eta \ (\eta, \eta, 0, 0, 0, \eta)$$

$$\alpha_{11} = 1 + \eta - \eta^2 - \eta^3 - 2.5\eta^4$$

$$\alpha_{22} = 1 - \eta - \eta^2 - \eta^3 - 2.5\eta^4$$

$$\alpha_{33} = 1$$

$$\alpha_{12} = \eta + \eta^3$$

$$\alpha_{13} = \alpha_{23} = 0$$

$$10. \eta_{11} = -\eta_{22} = \eta; \eta_{23} = \eta \ (\eta, -\eta, 0, \eta, 0, 0)$$

$$\alpha_{11} = 1 + \eta - 0.5\eta^2 + 0.5\eta^3 - 0.625\eta^4$$

$$\alpha_{22} = 1 - \eta - \eta^2 - 1.5\eta^3 - 3.125\eta^4$$

$$\alpha_{33} = 1 - 0.5\eta^2 - 0.5\eta^3 - 1.25\eta^4$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{13} = 0$$

$$\alpha_{23} = \eta + 0.5\eta^2 + \eta^3 + 1.875\eta^4$$

$$11. \quad \eta_{11} = \eta; \eta_{23} = \eta_{32} = \eta_{13} = \eta_{31} = \eta_{12} = \eta_{21} = \eta \quad (\eta, 0, 0, \eta, \eta, \eta)$$

$$\alpha_{11} = 1 + \eta - 1.5\eta^2 + 3.5\eta^3 - 10.625\eta^4$$

$$\alpha_{22} = \alpha_{33} = 1 - \eta^2 + 1.5\eta^3 - 5.625\eta^4$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \eta - \eta^2 + 2.5\eta^3 - 7.5\eta^4$$

$$\alpha_{23} = \eta - 0.5\eta^2 + 2\eta^3 - 5\eta^4$$