

На правах рукописи

Мосягин Игорь Юрьевич

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

Специальность 01.04.07 — “физика конденсированного состояния”

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2014

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

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

Научный консультант: доктор физико-математических наук, с.н.с.
Красильников Олег Михайлович

Официальные оппоненты: **Блантер Михаил Соломонович,**
доктор физико-математических наук, профессор,
Московский государственный университет приборостроения и информатики,
Александр Иванович Потеряев,
кандидат физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник,
Институт физики металлов УрО РАН

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

Защита состоится 26 марта 2015 г. в 15:30 на заседании диссертационного совета Д. 212.132.08 при НИТУ «МИСИС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, д.4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСИС».

Автореферат разослан _____ 201__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

д.ф.-м.н., профессор

С.И. Мухин

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Изучение материалов при экстремальных условиях является в настоящее время исключительно важной темой. Технологии получения высоких давлений только в последние несколько лет развились до такой степени, что давления, сравнимые с объёмным модулем изучаемых материалов стало доступно в эксперименте. Подобные исследования до сих пор остаются трудозатратными и доступны только малому числу исследователей, поэтому в этой области чрезвычайно актуально применение теоретических методов как т.н. «дорожной карты» для экспериментаторов.

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 ангармоничности 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.

Изучение нелинейных упругих свойств может дать важный вклад в понимание природы ангармонических эффектов и бездиффузионных переходов.

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. Применённый 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.
3. Для определения упругих постоянных второго и третьего порядка как функции давления в искомом диапазоне 0–600 ГПа были определены оптимальные параметры расчёта.
4. Численные ограничения реализации не позволяют получить с достаточной точностью упругие постоянные четвёртого порядка в исследуемом диапазоне давлений.
5. 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;
6. Развитые 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 функции 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.

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”.

Достоверность 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.

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

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 [9–12], 4 — в тезисах докладов [13–16]. Список публикаций автора по теме диссертации приведён в конце автореферата.

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.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель и ставятся задачи работы, сформулированы научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

Первая глава посвящена обзору литературы по упругим свойствам материалов и первопринципным расчётам. В разделе 1.1 проводится краткое описание важности использования теории для фундаментального исследования материалов. В разделе 1.2 описывается, как проводятся “первопринципные” расчёты и проводится краткий обзор теории функционала плотности. В подразделе 1.3 объясняется метод псевдопотенциала, и важность параметров его генерации для изучения упругих свойств материалов. В разделе 1.4 приводится обзор упругих

свойств твёрдых тел и связь различных характеристик твёрдого тела с компонентами тензора упругих постоянных.

Внешняя сила, приложенная к кристаллу, создаёт в нём деформацию, приводящую к изменению положения точек в теле. Пусть в результате деформации точка P перешла в точку P' , с соответствующими радиус-векторами \mathbf{r} и \mathbf{r}' . Тогда можно записать для смещения \mathbf{u} следующее соотношение:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{u} \quad (1)$$

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

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

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

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

где через u_{ij} обозначается тензор деформации, для малых деформаций связанный со смещением следующим образом [2]:

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right) \quad (4)$$

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

$$\sigma_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 c_{ijkl} u_{kl}, \quad (5)$$

где σ_{ij} это тензор напряжений, а c_{ijkl} это тензор упругих постоянных. С учётом того, что в уравнении (5) все индексы пробегает значения от 1 до 3, существует 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 (5) следующим образом:

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

7

в обозначениях Фойгта, согласно которой для симметричного тензора 4-го ранга можно установить следующее соотношение между индексами:

$$\begin{pmatrix} u_1 & u_6 & u_5 \\ u_6 & u_2 & u_4 \\ u_5 & u_4 & u_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{11} & 2u_{12} & 2u_{13} \\ 2u_{21} & u_{22} & 2u_{23} \\ 2u_{31} & 2u_{32} & u_{33} \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Раздел 1.5 освещает теоретические методы определения упругих постоянных второго порядка с помощью метода бесконечно-малых деформаций, стандартно используемого для нахождения компонент тензора упругих постоянных в отсутствии сильных нелинейных эффектов. В последнем разделе первой главы приводится обзор нелинейных эффектов в теории упругости.

Во второй главе разобраны теоретические методы определения упругих постоянных. В разделе 2.1 подробно рассматривается метод расчёта упругих постоянных второго порядка в приближении бесконечно-малых деформаций. Данное приближение стандартно применяется для определения компонент тензора упругих постоянных [1] и использует тензор бесконечно малых деформаций Эйлера. Описанный метод основывается на вычислении изменения энергии деформированного состояния при наличии заданного напряжения как функцию от величины этого напряжения. Так как эффект изменения энергии при изменении объёма гораздо сильнее, чем от приложения бесконечно малой деформации, прикладываемое напряжение принято выбирать объёмосохраняющее. Таким образом, выбирая напряжение, сохраняющее объём, мы оставляем вклад в изменение энергии только под воздействием бесконечно-малых деформаций. Обозначим тензор напряжений как $\mathcal{D}(e)$:

$$\mathcal{D}(e) = \begin{pmatrix} e_1 & \frac{1}{2}e_6 & \frac{1}{2}e_5 \\ \frac{1}{2}e_6 & e_2 & \frac{1}{2}e_4 \\ \frac{1}{2}e_5 & \frac{1}{2}e_4 & e_3 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

Тогда, изменение энергии кристалла под нагрузкой (8) можно записать следующим образом:

$$E(e_1, e_2, \dots, e_6) = E(0) + \frac{1}{2}V \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 c_{ij} e_i e_j + \mathcal{O}(e^3), \quad (9)$$

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 (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, приведёнными выше, произвольная точка в кристалле с радиус-вектором $\mathbf{r} = (x, y, z)$ под нагрузкой (8) переходит в точку с радиус-вектором $\mathbf{r}' = (x', y', z')$, между которыми выполняется следующее соотношение:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = (\mathcal{D}(e) + \mathcal{I}) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1 + e_1)x + \frac{1}{2}e_6y + \frac{1}{2}e_5z \\ \frac{1}{2}e_6x + (1 + e_2)y + \frac{1}{2}e_4z \\ \frac{1}{2}e_5x + \frac{1}{2}e_4y + (1 + e_3)z \end{pmatrix}, \quad (10)$$

где \mathcal{I} это единичная матрица 3×3 . 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 (9) под воздействием напряжения (8) имеет следующий вид:

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

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

$$\Delta E \approx A \cdot V \cdot c \cdot \delta^2, \quad (12)$$

где через A обозначена некоторая численная константа, которая зависит от конкретной деформации, а c — соответствующая приложенной деформации упругая постоянная или линейная комбинация упругих постоянных. Пример такого расчёта показан на Рис. 1.

В разделе 2.2 рассматривается методика расчёта упругих постоянных второго и более высоких порядков с помощью приближения малых конечных деформаций Лагранжа. На рис. 2 приводится алгоритм расчёта упругих постоянных для разработанной методики.

Чтобы включить в рассмотрение упругих свойств нелинейные эффекты, используется тензор конечных деформаций Лагранжа η_{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:

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial r_i}{\partial R_j}, \quad (13)$$

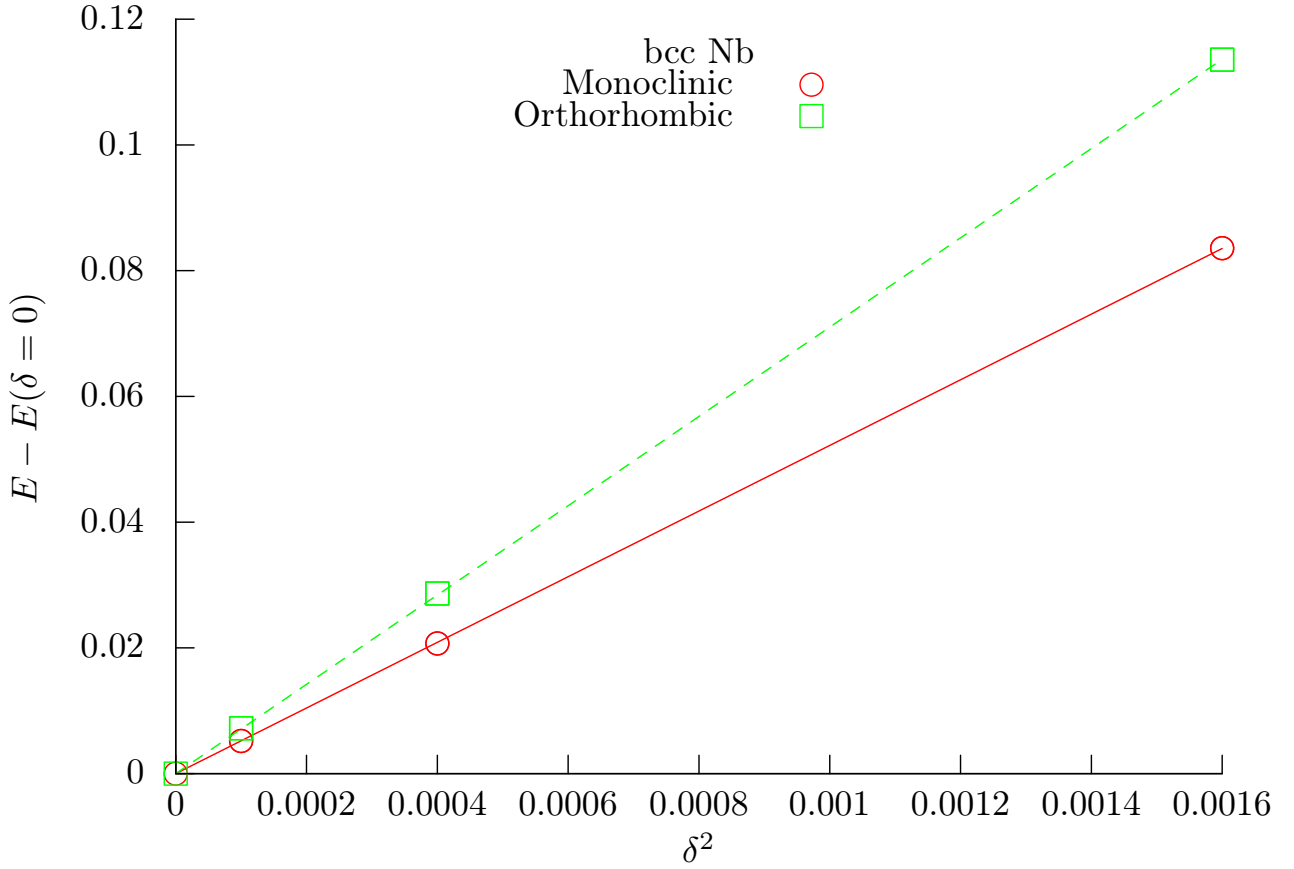


Рис. 1: Расчитанное изменение энергии деформированного кристалла $\Delta E = E(\delta) - E(\delta = 0)$ как функции параметра деформации δ в ОЦК ниобии под действием двух видов искажений: моноклинного (квадраты, соединённые пунктиром) и орторомбического (круги, соединённые сплошной линией). Параметр решётки примитивной ячейки составляет 2.8 \AA^3 . Коэффициент линейной зависимости, проходящей через эти точки, пропорционален соответствующим выбранным искажениям упругой постоянной.

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

С учётом (13), тензор конечных деформаций Лагранжа определяется следующим образом:

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} (\alpha_{ki} \alpha_{kj} - \delta_{ij}), \quad (14)$$

где δ_{ij} обозначает символ Кронекера.

Соответственно, в согласии с нелинейной теорией упругости [2], внутренняя энергия и свободная энергия могут быть разложены в ряд по компонен-

там тензора конечных деформаций Лагранжа:

$$U(\mathbf{R}, \eta_{ij}, S) = U(\mathbf{R}, S) + V \frac{1}{2!} \sum_{ijkl} C_{ijkl}^S \eta_{ij} \eta_{kl} + V \frac{1}{3!} \sum_{ijklmn} C_{ijklmn}^S \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} + V \frac{1}{4!} \sum_{ijklmnpq} C_{ijklmnpq}^S \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \eta_{pq} + \dots \quad (15)$$

$$F(\mathbf{R}, \eta_{ij}, T) = F(\mathbf{R}, T) + V \frac{1}{2!} \sum_{ijkl} C_{ijkl}^T \eta_{ij} \eta_{kl} + V \frac{1}{3!} \sum_{ijklmn} C_{ijklmn}^T \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} + V \frac{1}{4!} \sum_{ijklmnpq} C_{ijklmnpq}^T \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \eta_{pq} + \dots \quad (16)$$

В выражениях (15) и (16), $C_{ijkl\dots}^T$ и $C_{ijkl\dots}^S$ обозначают, соответственно, изотермические и изоэнтروпийные упругие постоянные. С помощью выражений (15) и (16), можно ввести термодинамическое определение упругих постоянных n -го порядка ($n \geq 2$):

$$C_{ijkl\dots}^T = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^n F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \dots} \right), \quad C_{ijkl\dots}^S = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^n U}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \dots} \right). \quad (17)$$

Аналогично можно ввести 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, после адаптирования (17) для учёта внешней нагрузки:

$$\tilde{C}_{ijkl\dots}^T = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^n G}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \dots} \right), \quad \tilde{C}_{ijkl\dots}^S = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^n H}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \dots} \right) \quad (18)$$

Определённые таким образом упругие постоянные учитывают работу против гидростатического давления силами, обусловленными этой деформацией. В условии отсутствия внешней нагрузки ($P = 0$), определение (18) совпадает с полученным ранее (17). Более того, в случае 0 К, свободная энергия совпадает с внутренней $F = U - TS = U$, и таким образом $C_{ijkl\dots}^T$ и $C_{ijkl\dots}^S$ равны. Для упрощения нотации в дальнейшем мы не будем использовать верхний индекс и дальше не различать эти два определения.

По аналогии с (15) и (16), распишем изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G = G(P, T, \eta) - G(P, T, \eta)$, отнесённое к единице объёма:

$$\frac{\Delta G}{V} = \frac{1}{2!} \sum_{ijkl} \tilde{C}_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} + \frac{1}{3!} \sum_{ijklmn} \tilde{C}_{ijklmn} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} + \frac{1}{4!} \sum_{ijklmnpq} \tilde{C}_{ijklmnpq} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \eta_{pq} + \dots \quad (19)$$

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

В случае $P \neq 0$, 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:

$$\frac{\Delta G}{V_0} = \frac{\Delta F}{V_0} + P \frac{\Delta V}{V_0}, \quad (20)$$

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

Подставляя выражения для (14) в (20), с учётом (19) и (16) можно получить связь между α_{ij} , η_{ij} и выражений для внутренней энергии вплоть до четвёртого порядка малости по η_{ij} :

$$\alpha_{ij} = \delta_{ij} + \eta_{ij} - \frac{1}{2}\eta_{ki}\eta_{kj} + \frac{1}{2}\eta_{rk}\eta_{ri}\eta_{kj} - \frac{5}{8}\eta_{kj}\eta_{mk}\eta_{mn}\eta_{ni} \quad (21)$$

Прикладывая заданную деформацию к кристаллу, мы определяем полностью тензор конечных деформаций Лагранжа. По аналогии с (12) из раздела , если все ненулевые компоненты тензора конечных деформаций выражаются через одну переменную η , мы можем получить разложение энергии на единицу объёма в ряд по степеням η вплоть до 4-го порядка:

$$U(\eta_{ij}) = \nu_1\eta + \nu_2\eta^2 + \nu_3\eta^3 + \nu_4\eta^4 + o(\eta^4), \quad (22)$$

где коэффициент ν_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. В виду общего характера задачи, конкретные выражения для тензора конечных деформаций могут быть определены несколькими способами.

Третья глава посвящена техническим деталям реализации расчёта упругих постоянных второго и более высоких порядков под давлением. В разделе 1 рассматривается влияние выбора псевдопотенциала на расчёт уравнения состояния и упругих постоянных второго, третьего и четвёртого порядка на примере ОЦК ванадия. В разделе 3.2 рассматривается влияние выбора энергии обрезания псевдопотенциала, регулирующую число участвующих в расчёте плоских волн, на энергию недеформированной системы и расчёт упругих постоянных на примере ОЦК ниобия.

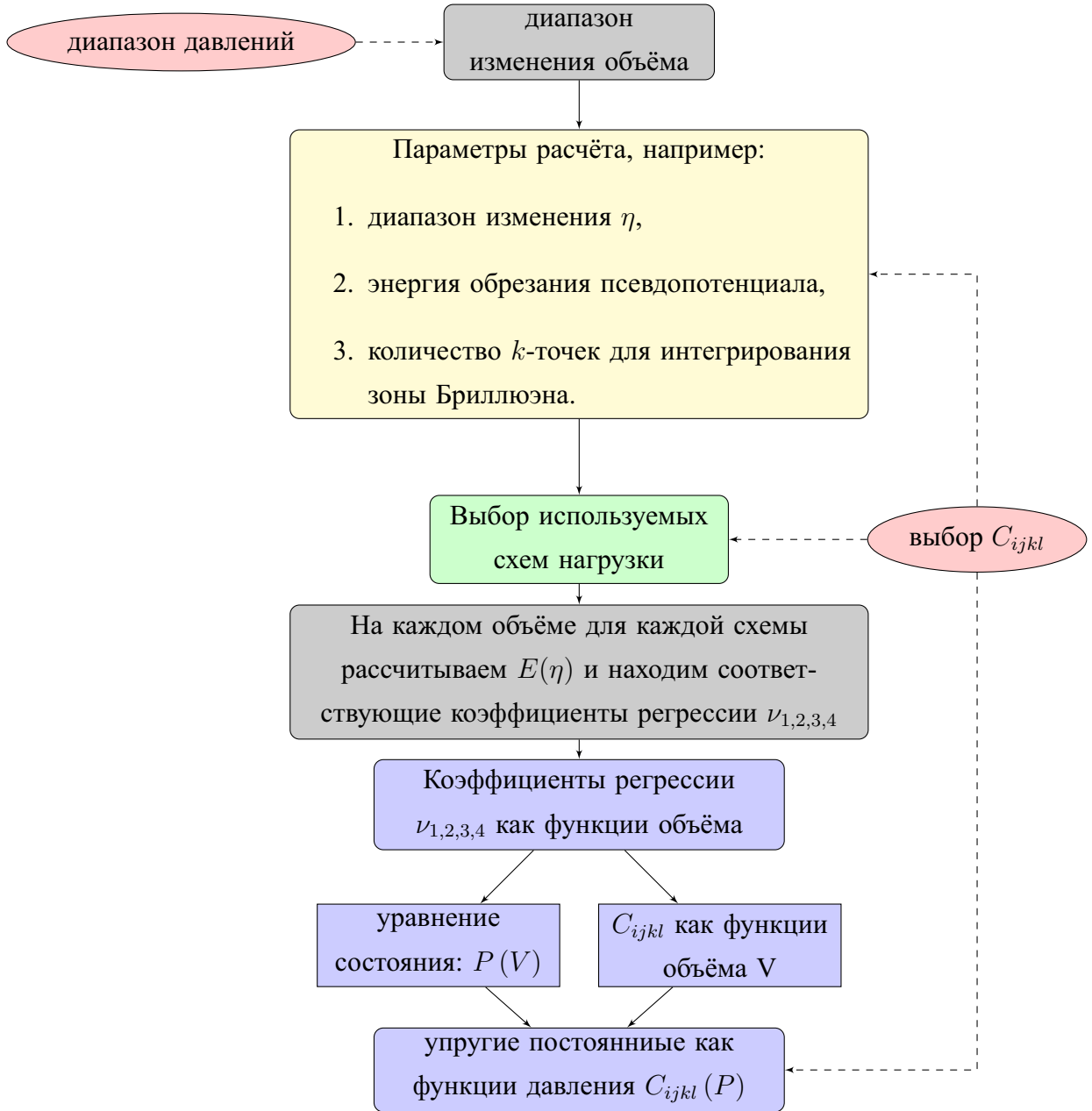


Рис. 2: Алгоритм расчёта зависимости упругих постоянных от давления с использованием тензора конечных деформаций лагранжа

На рис. 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 использованного для этого материала псевдопотенциала, значение по умолчанию соответствует 293 эВ, а значение “повышенная точность” соответствует 380 эВ, то есть в 1.3 раза больше стандартного [3]. Для

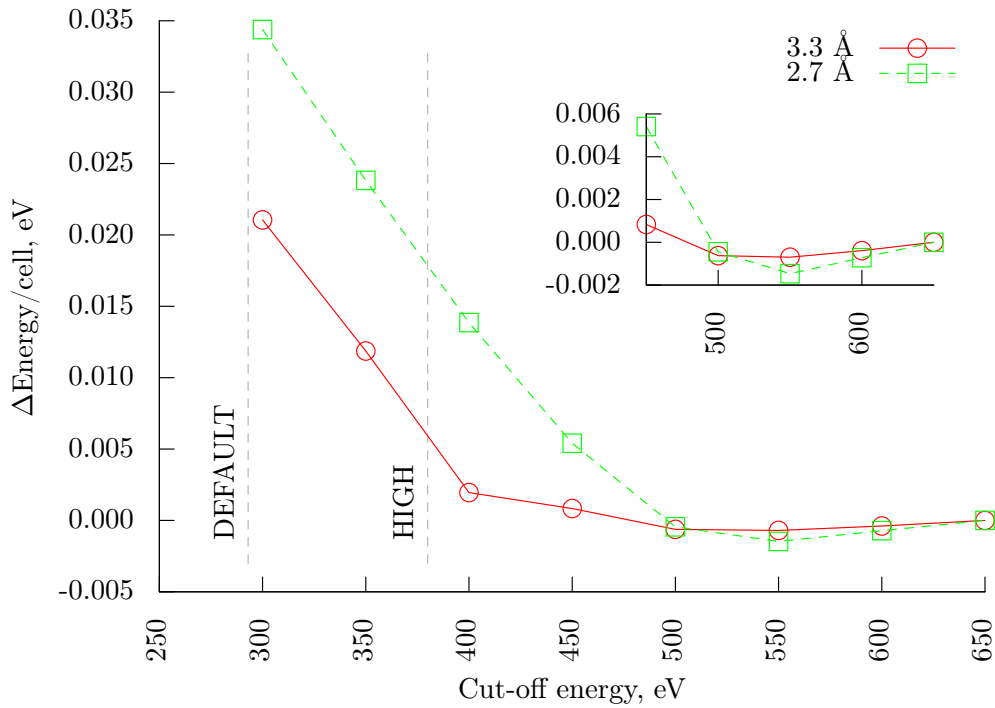


Рис. 3: Сходимость рассчитанной энергии недеформированной ячейки ОЦК ниобия от энергии обрезания для двух параметров решётки: 2.7 Å ($V/V_0 \approx 0.55$) и 3.3 Å ($V/V_0 \approx 1$).

параметра решётки 3.3 Å, близкого к равновесному, невязка значения энергии не превышает 2 мэВ уже при энергии обрезания 400 эВ, тогда как для сжатой системы при этом значении энергии обрезания невязка составляет 14 мэВ, и 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, сжатой до $V/V_0 \approx 0.55$ необходимо использовать энергию обрезания в два раза превышающую стандартную, чтобы добиться сходимости по энергии, не превышающую 1 мэВ.

В разделе 3.3 исследуются оптимальные параметры генерации сетки интегрирования по зоне Бриллюэна для расчёта упругих постоянных второго, третьего и четвёртого порядка с помощью разработанной методики на примере ОЦК ниобия.

В четвёртой главе приведено сравнение полученных результатов для кубических кристаллов ниобия, ванадия, и тантала с экспериментом и другими расчётными работами. В разделе 4.1 приведены результаты расчёта упругих постоянных второго и третьего порядка для ОЦК молибдена и сравнение полученных упругих постоянных второго порядка как функций давления с аналогичным расчётом в приближении бесконечно-малых деформаций, в области применимо-

сти последнего. Изначальное сжатие исследуемого кристалла достигалось путём выбора соответствующего атомарного объёма в интересующем диапазоне сжатий, известных из расчёта уравнения состояния исследуемого материала и литературы. Для каждого из объёмов последовательно использовались схемы нагрузки системы в диапазоне изменения параметра тензора конечных деформаций Лагранжа η от -0.045 до 0.045 с шагом 0.003 (суммарно 31 значение). Расчёты полной энергии при различных объёмах и нагрузках были проведены с использованием пакета первопринципных расчётов VASP. Все расчёты производились с использованием полуустовных псевдопотенциалов с повышенными параметрами, сгенерированными методом PAW [4], с учётом обменно-корреляционных эффектов в приближении GGA-PBE [5,6]. Поиск давлений и соответствующих упругих постоянных производился с помощью минимизации методом наименьших квадратов Левенберга-Маркварта для соответствующих используемым схемам нагрузки уравнений регрессии.

На рис. 4 и 5 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 Монхорст-Пака [7] с параметрами 28x28x28. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в приближении обобщённого градиента, разработанного Дж. Пердью и коллегами [5], деформационные схемы 1–6 с 31 точкой для диапазона параметра бесконечно-малой деформации η с шагом 0.003. Результаты расчёта опубликованы в статье [10].

На рисунке 4 изображены эффективные упругие постоянные второго порядка для ОЦК молибдена в диапазоне давлений 0–600 ГПа при $T = 0$ К. В целом, значения упругих постоянных второго порядка ОЦК молибдена растут с увеличением давления.

На рисунке 4 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. Квадратами, соединёнными пунктирами \tilde{c}_{44} , а упругая постоянная \tilde{c}' изображена треугольниками, соединёнными 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 анизотропии 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.

В таблице 1 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 5 данные для эффективной упругой постоянной \tilde{c}_{111} , в правом подграфике на рисунке 5 приведены данные для эффективных упругих постоянных \tilde{c}_{155} , \tilde{c}_{112} , \tilde{c}_{123} и \tilde{c}_{456} . В 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 $-c_{\alpha\beta\gamma}$. Упругие постоянные третьего порядка ОЦК молибдена увеличиваются по модулю с ростом давления.

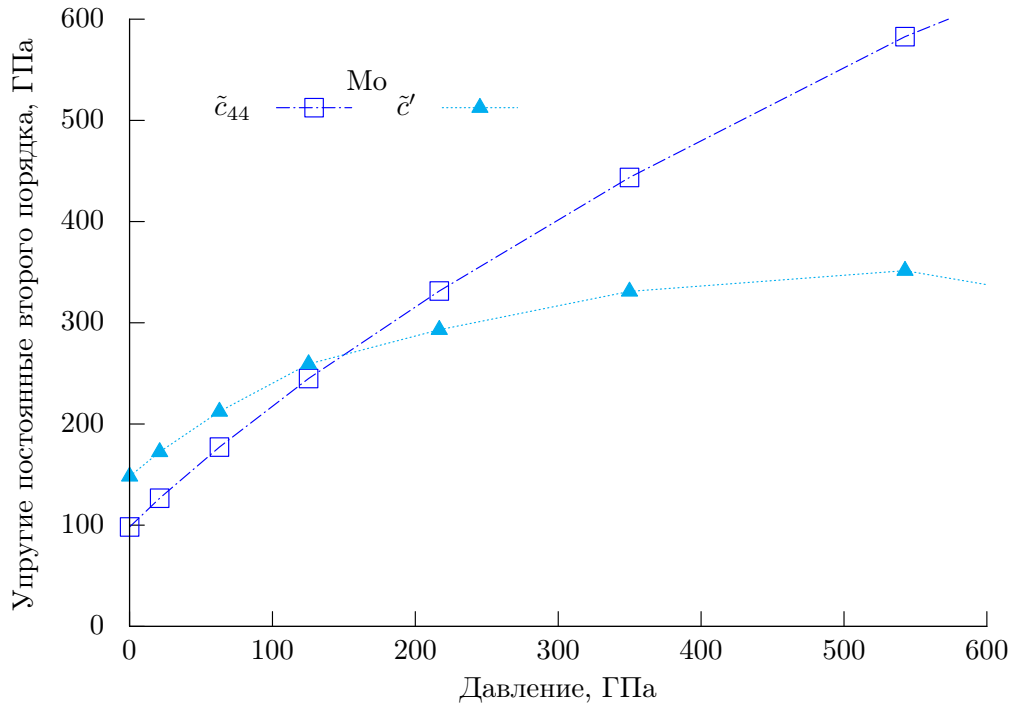


Рис. 4: Расчитанные эффективные упругие постоянные второго порядка ОЦК молибдена \tilde{c}_{44} и \tilde{c}' как функция давления в диапазоне $P = 0-600$ ГПа.

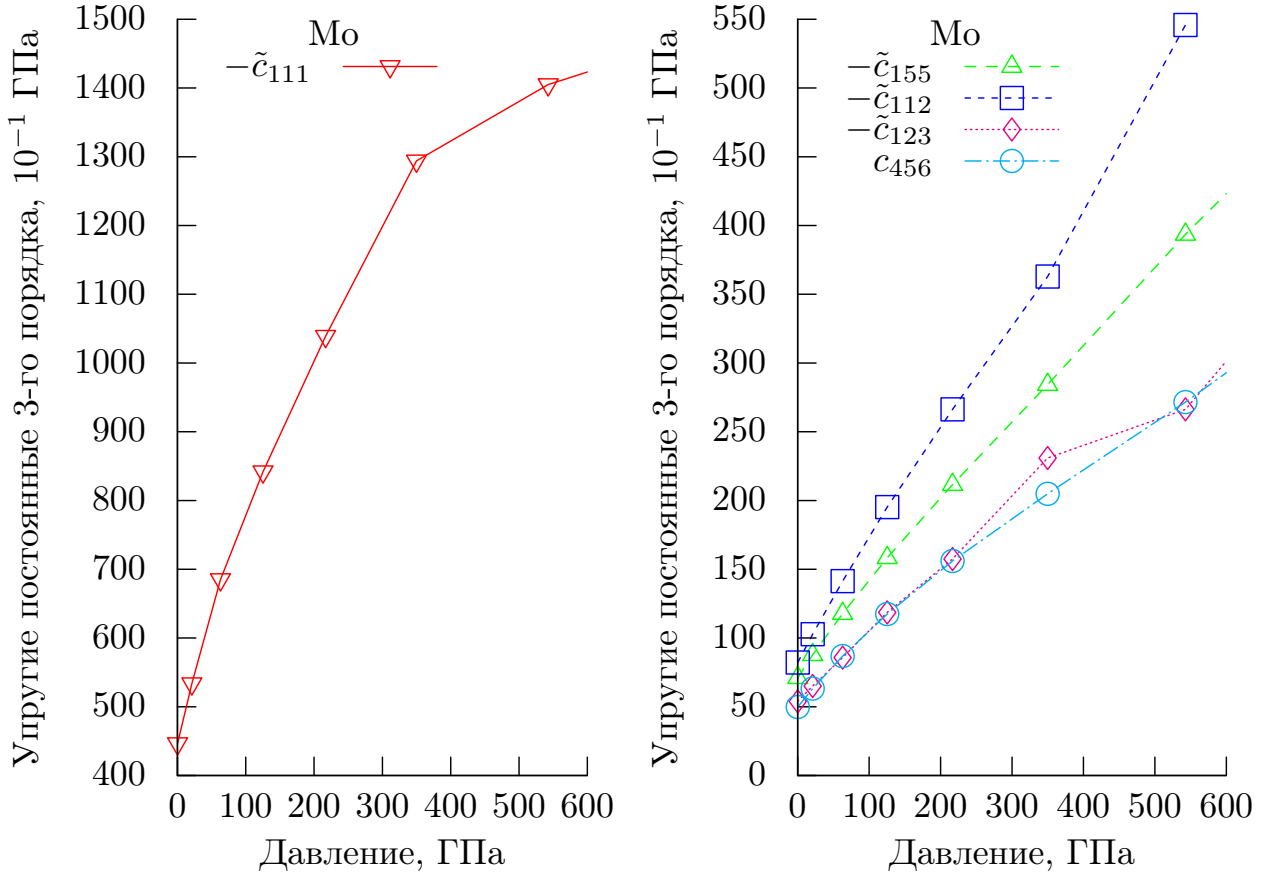


Рис. 5: Рассчитанные эффективные упругие постоянные третьего порядка ОЦК молибдена

| $V_0, \text{\AA}^3$ | 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 ^a | 131.1 ^a | 57.2 ^a | 22.1 ^a | 86.8 ^a | 55.4 ^a |
| 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 |

Таблица 1: Рассчитанные зависимости давления P и эффективных упругих 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 [8].

Стандартный метод бесконечно малых деформаций позволяет находить упругие постоянные второго порядка, при этом можно изучать зависимость упругих постоянных от объёма, если не выходить за линейный режим деформа-

ций. 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 δ , взятым при значениях 0.0, 0.1, 0.2, 0.4. При использовании метода конечно-малых деформаций использовались схемы 1,3 и 8, параметризованные η с шагом 0.0003 и 15 точек слева и справа от нуля (итого 31).

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. 6 и 7 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 сплошными кругами, соединёнными сплошной линией, а данные, полученные методом бесконечно-малых деформаций приводятся как сплошные 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 $c_{44}(V)$ показывает, что там такой существенной разницы нет, а значения отличаются друг от друга на 1-2 ГПа.

В разделе 4.2 приводятся рассчитанные упругие постоянные второго, третьего и четвёртого порядка для ОЦК тантала. В разделе 4.3 приводятся рассчитанные уравнение состояния, и упругие постоянные второго, третьего и чет-

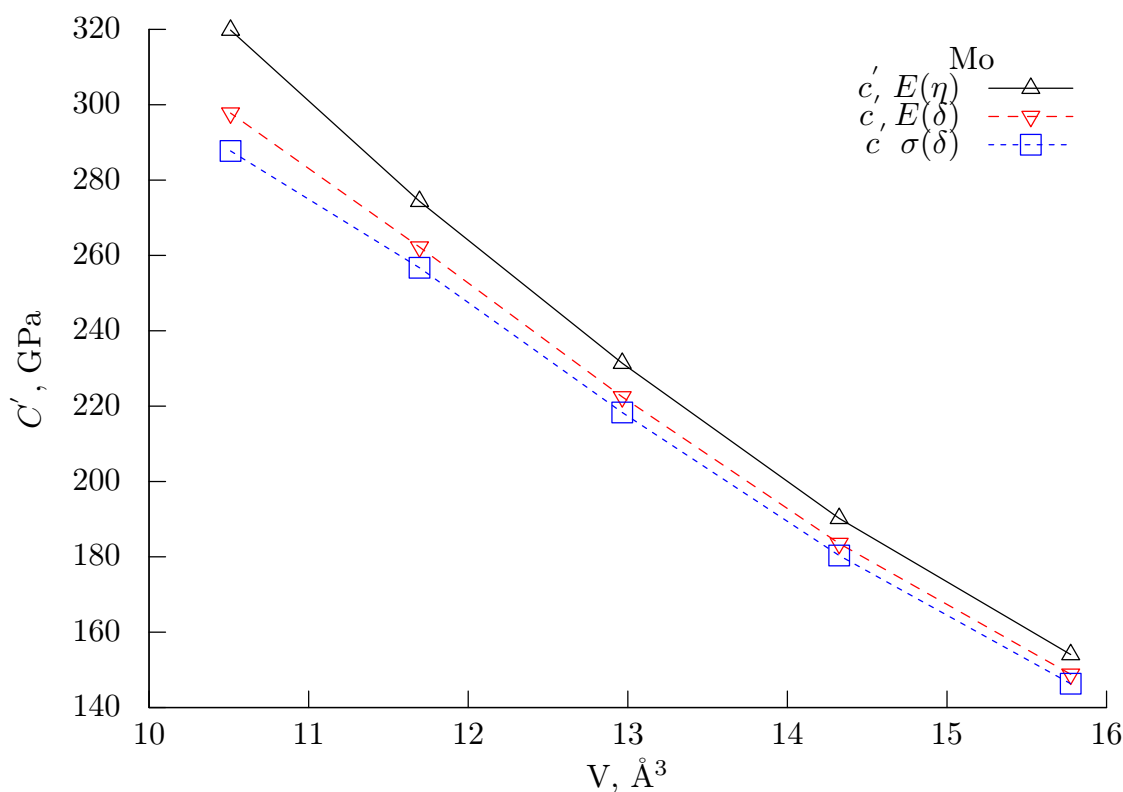


Рис. 6: Расчитанные упругие постоянные второго порядка ОЦК молибдена c' как функции объёма, посчитанные различными методами: с использованием бесконечно-малых деформаций и зависимостей энергии деформированной системы от параметра деформации (красные треугольники ∇); с использованием метода, изложенного в данной работе (чёрные треугольники Δ , 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.

вёртого порядка для ОЦК ниобия. Также приводится сравнение расчитанных упругих постоянных второго порядка с аналогичным расчётом в приближении бесконечно-малых деформаций, в области применимости последнего.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

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;

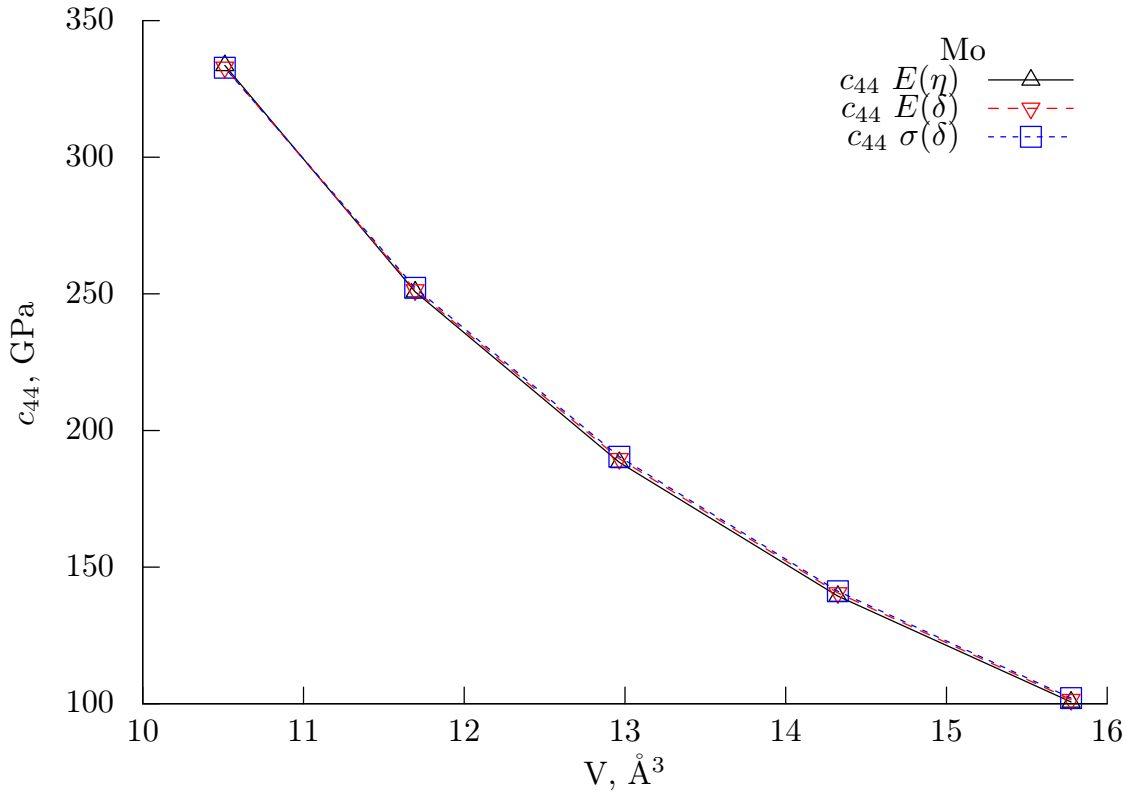


Рис. 7: Расчитанные упругие постоянные второго порядка ОЦК молибдена c_{44} как функции объема ячейки, посчитанные различными методами: с помощью зависимостей энергии деформированной системы от параметра бесконечно-малой деформации (красные треугольники ∇); с использованием метода, изложенного в данной 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.

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} , расчитанных 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.

Список литературы

1. Vitos Levente. Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers: The EMTO Method and Applications. Springer London Ltd, 2007. С. 235.
2. Ландау, Лифшиц. Теория упругости Москва: Наука, 1987.
3. VASP the GUIDE. <http://cms.mpi.univie.ac.at/VASP/>.
4. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. Т. 59. С. 1758. (PAW).
5. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. Т. 77. С. 3865.
6. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Erratum: Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1997. Т. 78. С. 1396.
7. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B 1976 Т. 13 С. 5188.
8. Воронов Ф. Ф., Прохоров В.М., Громницкая Е.Л. [и др.] Модули упругости 2-го и 3-го порядка монокристалла Молибдена. // Физика Металлов и Металловедение. ISSN 00153230 1978.
9. Structural transformations at high pressure in the refractory metals (Ta, Mo, V) / O.M. Krasilnikov, Yu.Kh. Vekilov, A.V. Lugovskoy, **I.Yu. Mosyagin**, M.P. Belov, N.G. Bondarenko // Journal of Alloys and Compounds. 2014. Т. 586. С. 242–245.
10. Elastic properties, lattice dynamics and structural transitions in molybdenum at high pressures / O.M. Krasilnikov, M.P. Belov, A.V. Lugovskoy, **I.Yu. Mosyagin**, Yu.Kh. Vekilov // Computational Materials Science. 2014. Т. 81. С. 313–318.
11. Elastic phase transitions in metals at high pressures. / O.M. Krasilnikov, Yu.Kh. Vekilov, **I.Yu. Mosyagin**, E.I. Isaev, N.G. Bondarenko // Journal of physics. Condensed matter: an Institute of Physics journal. 2012. Т. 24, № 19. С. 195402.
12. Красильников О. М., Векилов Ю. Х., **Мосягин И. Ю.** Упругие постоянные твёрдых тел при высоких давлениях // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики (ЖЭТФ). 2012. Т. 115, № 2. С. 237–241.
13. Упругие постоянные ванадия при высоком давлении / О.М. Красильников, Ю.Х. Векилов, **И. Ю. Мосягин**, А.В. Луговской // Первый междисциплинарный, международный симпозиум “Кристаллография фазовых переходов при

высоких давлениях и температурах (СРТ HP&T) - 2011". Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2011. С. 124.

14. Упругие постоянные ванадия при высоких давлениях / О.М. Красильников, Н.Г. Бондаренко, **И.Ю. Мосягин**, Ю.Х. Векилов, А.В. Луговской, Т.Р. Ташпулатов // 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.
15. 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.
16. Mechanical and Structural Stability Of Solids Under High Pressures From First Principles / A.V. Lugovskoy, **I.Y. Mosyagin**, M.P. Belov, O.M. Krasilnikov, Yu.Kh. Vekilov // Первая международная научная конференция "Наука Будущего". 2014.