

ТЕОРИЯ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В МЕТАЛЛАХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ С ПРИЛОЖЕНИЕМ К ВАНАДИЮ

О. М. Красильников, Ю. Х. Векилов, Э. И. Исаев, Н. Г. Бондаренко*

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
119049, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 6 июня 2010 г.

Структурные превращения в элементарных металлах при высоких давлениях рассмотрены в рамках теории фазовых переходов Ландау, где параметром порядка служат компоненты тензора конечных деформаций. В качестве примера исследован фазовый переход в ванадии, наблюдаемый при давлении 69 ГПа. Показано, что он представляет собой деформационный фазовый переход первого рода, близкий ко второму.

1. ВВЕДЕНИЕ

Структурные фазовые превращения в металлах при больших степенях сжатия вызывают в настоящее время повышенный интерес [1–4]. Как следует из экспериментальных данных [1–3], эти превращения происходят при давлениях, сравнимых с величиной упругих постоянных этих веществ. Для большинства металлов такие давления лежат в мегабарном диапазоне. При этом фазы, возникающие при таких сверхвысоких давлениях, часто оказываются менее симметричными с меньшей плотностью упаковки, чем фазы, наблюдающиеся при нормальных условиях. Эти результаты противоречат существующим кристаллохимическим представлениям, согласно которым кристаллическая решетка фаз высокого давления должна обладать более высокой симметрией и более плотной упаковкой атомов, что обычно наблюдается при небольших степенях сжатия, когда давление существенно меньше величины упругих постоянных материала.

При давлениях, сравнимых с величиной упругих постоянных, причиной структурных превращений может являться потеря устойчивости кристаллической решетки по отношению к однородным деформациям. В результате произойдет переход в спонтанно-деформированное состояние, симметрия которого может оказаться ниже симметрии исходной фазы.

Такие переходы получили название деформационных фазовых переходов [5] (elastic phase transitions). Стабильность фаз высокого давления обеспечивается нелинейной упругостью вещества [4]. В работах [5, 6] показано, что критические явления при деформационных переходах сильно подавлены. Это позволяет использовать при анализе таких структурных превращений теорию фазовых переходов Ландау [7], где параметром порядка являются компоненты тензора деформаций. Такой анализ для деформационных фазовых переходов при изменении температуры сделан в работах [6, 8, 9].

Экспериментальные исследования элементов при больших степенях сжатия, когда величина давления сопоставима с упругими постоянными этих веществ, показали явное снижение симметрии и плотности упаковки в рядах полиморфных превращений [1–3]. Так, в рубидии, цезии и калии объемно-центрированная кубическая (ОЦК) структура превращается в кубическую гранецентрированную (ГЦК), координационное число при этом повышается с 8 до 12. Однако при дальнейшем увеличении давления (степень сжатия $V/V(0) = 0.3–0.4$, где $V(0)$ — атомный объем при атмосферном давлении, V — объем при давлении P) были обнаружены фазы с объемно-центрированной тетрагональной (ОЦТ) структурой с координационным числом равным 8. В висмуте происходит переход с понижением симметрии из ромбоэдрической структуры в моноклинную.

*E-mail: omkras@mail.ru

В недавних экспериментах по исследованию структуры ванадия под давлением [10] обнаружен фазовый переход из ОЦК-фазы в ромбоэдрическую при $P = 69$ ГПа при комнатной температуре. Переход не сопровождается скачкообразным изменением объема и является, по мнению авторов [10], фазовым переходом второго рода. Его причину они связывают со смягчением упругой постоянной \tilde{C}_{44} , которое было обнаружено в [11]. Расчеты *ab initio* показали [11], что при давлениях 120–180 ГПа эта упругая постоянная обращается в нуль.

Возможность появления ромбоэдрической фазы в ванадии под давлением подтверждена в работах [12–15] расчетами в рамках теории функционала плотности. В частности, расчеты энтальпии показали [12], что в ванадии при $P \approx 84$ ГПа стабильной становится ромбоэдрическая структура. При этом имеются две фазы, различающиеся знаком ромбоэдрической деформации. В области давлений $P > 280$ ГПа ОЦК-решетка ванадия снова становится энергетически выгодной.

Расчеты электронной структуры и динамики решетки последовательности фаз, индуцированных давлением, выполнены в работе [13]. Найдено, что ОЦК-решетка ванадия становится нестабильной при $P = 62$ ГПа ($V/V(0) = 0.78$). Стабильной же оказывается фаза с ромбоэдрическим углом $\alpha = 110.5^\circ$ (для ОЦК-решетки этот угол составляет $\alpha_0 = 109.47^\circ$). При давлении $P = 130$ ГПа ($V/V(0) = 0.67$) стабильной становится ромбоэдрическая фаза с углом $\alpha = 108.2^\circ$. И, наконец, при $P = 250$ ГПа ($V/V(0) = 0.57$) ОЦК-структура снова оказывается стабильной.

Аналогичные результаты получены в работе [14]. Упругие постоянные второго порядка ванадия рассчитаны в работе [15] в интервале давлений 0–400 ГПа. Получено, что ОЦК-решетка становится механически неустойчивой при $P = 80$ ГПа вследствие обращения в нуль постоянной \tilde{C}_{44} . Найденные в этих работах упругие постоянные второго порядка $\tilde{C}_{\alpha\beta}$ (обозначения Фойгта) представляют собой постоянные Бирча [16].

В напряженном кристалле различают три вида упругих постоянных [16], которые при $P = 0$ равны между собой: коэффициенты разложения свободной или внутренней энергии по компонентам тензора конечных деформаций Лагранжа C_{ijkl} (упругие постоянные Браггера), коэффициенты пропорциональности в законе Гука \tilde{C}_{ijkl} (постоянные Бирча) и коэффициенты распространения звука A_{ijkl} . Для кубического кристалла при гидростатическом давлении соотношения между этими величинами имеют вид

$$\tilde{C}_{11} = C_{11} - P, \quad \tilde{C}_{12} = C_{12} + P, \quad \tilde{C}_{44} = C_{44} - P$$

и

$$A_{ijkl} = C_{ijkl} - P\delta_{jl}\delta_{ik},$$

где δ_{ik} — символ Кронекера.

В настоящей работе рассмотрен вопрос о механической устойчивости кристаллов с кубической решеткой под давлением. В рамках теории фазовых переходов Ландау проанализированы различные случаи деформационных переходов под давлением в кристаллах с кубической симметрией. С помощью полученных соотношений рассмотрен фазовый переход в ванадии из ОЦК-фазы в ромбоэдрическую. Необходимые для проведения анализа браггеровские упругие постоянные второго и третьего порядков ванадия рассчитаны методом функционала плотности в широком интервале давлений (до 1000 ГПа). Определены области механической устойчивости ОЦК-решетки ванадия под давлением. Предварительные результаты для ванадия опубликованы в работе [17].

2. БРАГГЕРОВСКИЕ УПРУГИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Для описания деформированного состояния кристалла используем тензор конечных деформаций Лагранжа [16]

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

где $\alpha_{ki} = \partial r_k / \partial R_i$ — градиент деформации, r_k и R_i — координаты выбранной точки тела в деформированном и исходном состояниях. Тензор η_{ij} может быть выражен через градиенты перемещений $u_{ij} = \partial u_i / \partial R_j$ ($u_i = r_i - R_i$):

$$\eta_{ij} = u_{ij} + \frac{1}{2} u_{ki}u_{kj}. \quad (2)$$

Если компоненты u_{ij} малы по сравнению с единицей, то вторым слагаемым в формуле (2) можно пренебречь. В результате получим тензор бесконечно малых деформаций.

Разложение свободной энергии, приходящейся на единицу объема недеформированного кристалла, при заданном давлении P и температуре T в ряд по компонентам лагранжева тензора конечных деформаций η_{ij} имеет вид [16]

$$\begin{aligned} \frac{F(\eta)}{V_0} = & \frac{F(0)}{V_0} + \sigma_{ij}\eta_{ij} + \frac{1}{2}C_{ijkl}\eta_{ij}\eta_{kl} + \\ & + \frac{1}{6}C_{ijklmn}\eta_{ij}\eta_{kl}\eta_{mn} + \\ & + \frac{1}{24}C_{ijklmnpq}\eta_{ij}\eta_{kl}\eta_{mn}\eta_{pq} + \dots, \quad (3) \end{aligned}$$

Таблица. Деформационные фазовые переходы в кубических кристаллах под давлением

№№ п/п	Спонтанная деформация	q	v	w	Изменение симметрии при переходе
1	$-\eta_{11} = -\eta_{22} = 0.5\eta_{33} = \eta$	$3(C_{11} - C_{12} - 2P)$	$C_{111} - 3C_{112} + 2C_{123} + 8P$	$3(C_{1111} - 4C_{1112} + 3C_{1122} - 24P)/4$	$\Gamma_c \rightarrow \Gamma_q$ $\Gamma_c^f, \Gamma_c^v \rightarrow \Gamma_q^v$
2	$\eta_{11} = -\eta_{22} = \eta$	$C_{11} - C_{12} - 2P$	$v\eta^3 = 0^*$	$(C_{1111} - 4C_{1112} + 3C_{1122} - 24P)/12$	$\Gamma_c \rightarrow \Gamma_0$ $\Gamma_c^f, \Gamma_c^v \rightarrow \Gamma_0^v$
3	$\eta_{12} = \eta_{13} = \eta_{23} = \eta/2$	$3(C_{44} - P)/2$	$C_{456} + P$	$(C_{4444} + 6C_{4455} - 9P)/8$	$\Gamma_c, \Gamma_c^f, \Gamma_c^v \rightarrow \Gamma_{rh}$

*Вследствие симметрии деформации.

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial F}{\partial \eta_{ij}} \right)_0$$

— тензор напряжений,

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right)_{0,T},$$

$$C_{ijklmn} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^3 F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \partial \eta_{mn}} \right)_{0,T},$$

$$C_{ijklmnpq} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^4 F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \partial \eta_{mn} \partial \eta_{pq}} \right)_{0,T}$$

— изотермические браггеровские упругие постоянные второго, третьего и четвертого порядков.

3. УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ДЛЯ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Термодинамическим потенциалом при заданной температуре и напряженном состоянии, описываемом тензором σ_{ij} , является потенциал Гиббса G . Поскольку деформация определяется по отношению к первоначальному недеформированному состоянию тела, а напряжение вычисляется на единицу площади деформированного, дифференциал произведенной напряжением работы, отнесенный к единице первоначального объема, равен не компонентам напряжения σ_{ij} на соответствующие компоненты деформации, а произведению $t_{ij}d\eta_{ij}$ [18], где $t_{ij} = J\sigma_{kl}\gamma_{ik}\gamma_{jl}$ — термодинамические напряжения. Здесь $J = \det[\alpha_{ij}]$ — якобиан переменных r_i по переменным R_j , γ_{ik} — матрица, обратная α_{ki} . Поскольку величины α_{ki} и γ_{ik} выражаются через компоненты тензора конечных деформаций η_{ij} , t_{ij} будет зависеть от σ_{kl} и η_{ij} . Поэтому в выражении для потенциала Гиббса (см. [19]) слагаемое $\sigma_{ij}u_{ij}$ следует

заменить на $\int_0^\eta t_{ij}d\eta_{ij}$. В случае адиабатического и изотермического деформирования кристалла величина интеграла не зависит от пути интегрирования [20]. Тогда изменение потенциала Гиббса G вследствие деформации на единицу объема в исходном состоянии

$$\frac{\Delta G(\sigma, \eta, T)}{V_0} = \frac{\Delta F(\sigma, \eta, T)}{V_0} - \int_0^\eta t_{ij}d\eta_{ij}. \quad (4)$$

Разложим $G(\sigma, \eta, T)$ по компонентам лагранжева тензора конечных деформаций вблизи равновесного состояния, отвечающего $\eta_{ij} = 0$. При заданных σ_{ij} и T состояние равновесия будет устойчивым, если линейный член разложения равен нулю, а квадратичная форма будет положительно определенной. В результате для кубического кристалла при гидростатическом давлении P получаем условия устойчивости относительно однородных деформаций всестороннего сжатия или двух типов сдвига, указанных в таблице,

$$C_{11} + 2C_{12} + P > 0, \quad (5)$$

$$C_{11} - C_{12} - 2P > 0, \quad (6)$$

$$C_{44} - P > 0. \quad (7)$$

Соотношения (5)–(7) совпадают с условиями устойчивости кубического кристалла, полученными ранее [21, 22].

4. ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

При изменении давления и температуры условия (5)–(7) могут нарушаться, вследствие чего произойдет фазовый переход в спонтанно деформиро-

ванное состояние, устойчивость которого обеспечивается ангармоническими членами разложения (третьего, четвертого и т. д. порядков). Расчеты упругих постоянных золота [21], алюминия [23], щелочных металлов [24] показали, что условие устойчивости (5), отвечающее нулевому наклону изотермы $P(V)$, нарушается только при отрицательных давлениях ($V/V(0) > 1$), поэтому ниже мы обсуждаем только условия (6) и (7). В таблице указаны различные случаи спонтанной деформации, соответствующие потере устойчивости кристаллической решетки при нарушении этих условий. В рассматриваемых случаях разложение термодинамического потенциала (4) имеет вид

$$\frac{\Delta G(P, \eta, T)}{V_0} = q\eta^2 + v\eta^3 + w\eta^4 + \dots \quad (8)$$

Значения коэффициентов q , v и w для каждого случая даны в таблице, где $G_{\alpha\beta}$ — изотермические упругие постоянные Браггера соответствующего порядка при давлении P в обозначениях Фойгта. Там же приведены возможные варианты структурных превращений кубической решетки при потере устойчивости к сдвиговым деформациям, полученные при использовании результатов теоретико-группового анализа симметрии решеток Браве [25]. Объем элементарной ячейки при таких переходах изменяется лишь во втором порядке по η .

Равновесное значение параметра порядка η определяется из условия минимума $\Delta G/V_0$ как функции η :

$$\frac{1}{V_0} \frac{\partial \Delta G}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \eta^2} > 0. \quad (9)$$

Будем полагать [7, 26], что в окрестности перехода коэффициент w положителен, а q меняет знак. В этом случае становится термодинамически выгодным появление конечного значения параметра порядка η . Равновесное значение η и характер фазового перехода зависят от величины коэффициента v . Если слагаемое третьей степени равно нулю (вариант 2), то имеет место фазовый переход второго рода. Из условия минимума термодинамического потенциала (9) для ненулевого значения параметра порядка получаем

$$\eta = \left(-\frac{q}{2w}\right)^{1/2}, \quad q < 0. \quad (10)$$

В точке перехода $q = 0$, а в ее окрестности, по аналогии с [7, 26], полагаем, что q линейно изменяется с давлением, т. е. $q = q'_0(P - P_0)$. Здесь P_0 — давление, при котором происходит фазовый переход второго рода, его величина определяется из условия

$C_{44} - P_0 = 0$. Коэффициент $q'_0 < 0$, и его можно выразить через упругие постоянные второго и третьего порядка:

$$q'_0(1) = 3 \left[\frac{d}{dP} (C_{11} - C_{12}) - 2 \right]_0 \quad \text{— вариант 1,}$$

$$q'_0(2) = q'_0(1)/3 \quad \text{— вариант 2,}$$

$$q'_0(3) = \frac{3}{2} \left(\frac{dC_{44}}{dP} - 1 \right)_0 \quad \text{— вариант 3,}$$

где [16]

$$\frac{d}{dP} (C_{11} - C_{12}) = -\frac{1}{3B} (C_{11} - C_{12} + C_{111} - C_{123}),$$

$$\frac{dC_{44}}{dP} = -\frac{1}{3B} (C_{44} + C_{144} + 2C_{166}),$$

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}),$$

индекс «0» указывает на то, что соответствующие величины взяты при $P = P_0$. Параметр порядка при давлениях $P \leq P_0$ (высокосимметричная фаза) равен нулю, а при $P > P_0$ (низкосимметричная фаза) изменяется с давлением по закону

$$\eta = \left[\frac{q'_0}{2w_0} (P - P_0) \right]^{1/2}. \quad (11)$$

Если слагаемое $v\eta^3 \neq 0$ (варианты 1 и 3), то фазовый переход будет переходом первого рода. Из условия минимума термодинамического потенциала (9) имеем два ненулевых, отвечающих низкосимметричной фазе решения для параметра порядка:

$$\eta_{\pm} = -\frac{3v}{8w} \pm \left[\left(\frac{3v}{8w} \right)^2 - \frac{q}{2w} \right]^{1/2}. \quad (12)$$

Равновесное значение параметра порядка η_c в точке перехода и давление перехода P_c находятся из совместного решения системы уравнений: условий минимума ΔG (9) и условия равенства G в высоко- и низкосимметричной фазах ($\Delta G/V_0 = 0$) [26]. В результате получим

$$\eta_c = -\frac{v_0}{2w_0}, \quad P_c = P_0 + \frac{v_0^2}{4w_0 q'_0}. \quad (13)$$

При этом должно выполняться условие $q > 0$. Таким образом, параметр порядка в точке перехода испытывает скачок, а переход в этом случае происходит при давлениях меньших P_0 ($P_c < P_0$, так как $q'_0 < 0$, а w_0 — величина положительная). Отсюда следует, что в точке деформационного фазового перехода первого рода величина $C_{44} - P > 0$. Из выражений (10)–(13) видно, что если $v_0 \ll w_0$, то $P_c \approx P_0$,

$\eta_c \rightarrow 0$ и имеет место фазовый переход первого рода, близкий к переходу второго рода.

Изменение симметрии в случае фазовых переходов при высоком давлении в Rb, Cs и K ($\Gamma_c^f \rightarrow \Gamma_q^v$) отвечает варианту 1 таблицы ($\Gamma_{ЦК} \rightarrow \Gamma_{ОЦТ}$). Структурное превращение в ванадии ($\Gamma_c^v \rightarrow \Gamma_{rh}$) соответствует варианту 3 ($\Gamma_{ОЦК} \rightarrow$ ромбоэдрическая фаза). Поскольку экспериментально этот переход исследован достаточно подробно, используем приведенные выше соотношения для его анализа.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Давление и упругие постоянные второго и третьего порядков ванадия при $T = 0$ определялись в соответствии с разложением (3) как первая, вторая и третья производные от энергии по η_{ij} . Для расчета полной энергии $\Gamma_{ОЦК}$ -ванадия при различных значениях атомного объема использовался метод функционала электронной плотности (реализация с помощью пакета VASP) [27]. Вычисления проводились с использованием PAW-потенциалов [28], обменно-корреляционные эффекты учитывались в приближении GGA-PBE [29]. Интегрирование по неприводимой части зоны Бриллюэна проводилось с использованием k -точек из набора $32 \times 32 \times 32$ [30]. Искомые величины находились из уравнения регрессии по методу наименьших квадратов по 21 точке с шагом ± 0.005 .

Исходное напряженное состояние кристалла задавалось величиной атомного объема в интервале $V/V(0) = 1-0.2$. Для каждого такого состояния рассматривались различные варианты деформирования элементарной ячейки. Векторы решетки в деформированном состоянии определяются соотношением $r_i = \alpha_{ij} R_j$, где градиент деформации α_{ij} выражается через компоненты тензора конечных деформаций Лагранжа с помощью (1)

$$\alpha_{ij} = \delta_{ij} + \eta_{ij} - \frac{1}{2} \eta_{ki} \eta_{kj} + \frac{1}{2} \eta_{rk} \eta_{ri} \eta_{kj}.$$

Для нахождения трех упругих постоянных второго и шести упругих постоянных третьего порядков были выбраны схемы деформирования А1-А6, рассмотренные в работе [31]. Там же (табл. 1) приведены комбинации упругих постоянных кубического кристалла, соответствующие каждому случаю деформирования. Результаты расчета представлены на рис. 1–3.

На рис. 1 приведено уравнение состояния ванадия. Отметим, что при низких давлениях наблюда-

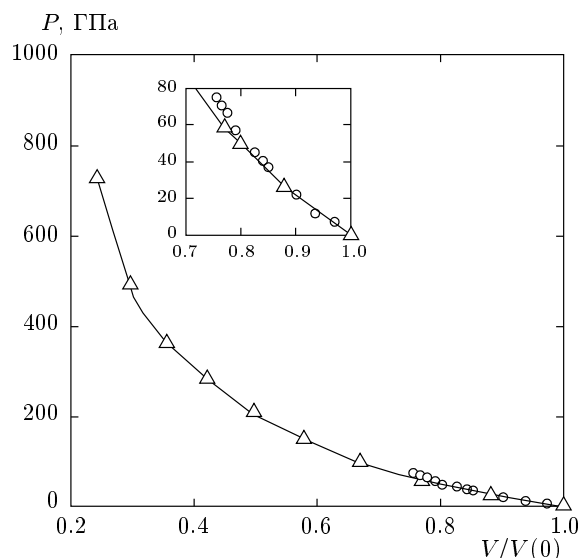


Рис. 1. Уравнение состояния ванадия, экспериментальные данные (o) взяты из работы [10]

ется хорошее согласие с экспериментом [10] и с работой [11], где зависимость давления от объема рассчитывалась другим методом. При давлениях выше 70 ГПа отклонение результатов расчета от экспериментальных данных можно объяснить тем, что при таких давлениях ванадий имеет ромбоэдрическую структуру, а расчет проведен для $\Gamma_{ОЦК}$ -решетки.

Из результатов расчета упругих постоянных следует, что в ванадии при атмосферном давлении соотношения Коши [16] $C_{12} = C_{44}$; $C_{112} = C_{155}$; $C_{123} = C_{144} = C_{456}$ не выполняются ($C_{12}/C_{44} = 4.78$, C_{123} имеет по сравнению с C_{144} и C_{456} даже другой знак). Но с увеличением давления ситуация меняется: при $V/V(0) \approx 0.25$ ($P \approx 1000$ ГПа) $C_{12}/C_{44} = 0.90$, а для упругих постоянных третьего порядка соответствующие соотношения Коши выполняются с погрешностью, не превышающей 7%. С увеличением давления значения браггеровских упругих постоянных в целом достаточно монотонно возрастают по модулю.

На рис. 2 и 3 представлены результаты расчета коэффициентов при слагаемых второй и третьей степени в разложении (8). Как следует из рис. 2 величина $C_{44} - P$ проходит через нуль при $P = 60-70$ ГПа. Следовательно, в этом интервале давлений $\Gamma_{ОЦК}$ -структура (решетка Браве Γ_c^v) ванадия становится неустойчивой по отношению к сдвиговой деформации $\eta_{12} = \eta_{13} = \eta_{23}$ и, как следует из таблицы (вариант 3), может перейти в ромбоэдрическую фазу (решетка Браве Γ_{rh}). Однако оценить

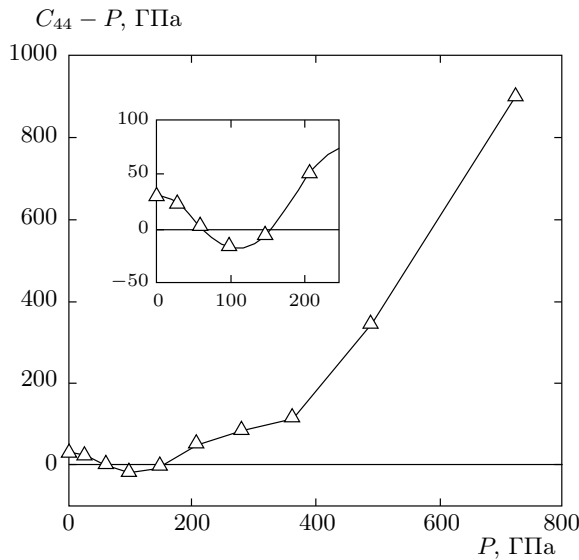


Рис. 2. Зависимость $C_{44} - P$ от давления для ванадия

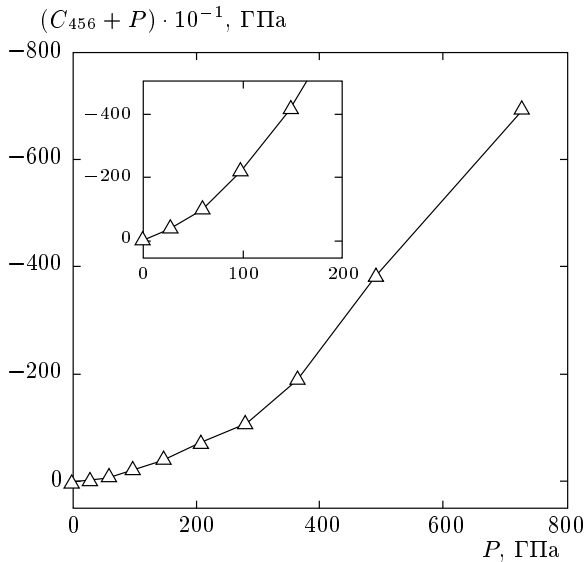


Рис. 3. Зависимость $C_{456} + P$ от давления для ванадия

равновесное значение η не удалось из-за отсутствия данных по упругим постоянным четвертого порядка. Объем элементарной ячейки при переходе изменяется во втором порядке по η ($\Delta V/V_0 \sim \eta^2$, так как $\Delta V/V_0 = -2(\eta_{12}^2 + \eta_{13}^2 + \eta_{23}^2) + 8\eta_{12}\eta_{13}\eta_{23}$). Согласно экспериментальным данным [10], параметр порядка составляет примерно 10^{-3} во всей области существования ромбоэдрической фазы (в качестве параметра порядка взята величина $(\alpha/\alpha_0 - 1) \sim \eta$), поэтому изменение объема, обусловленное перестройкой решет-

ки, $\Delta V/V_0 \leq 10^{-5}$. Там же показано, что экспериментально наблюдаемая зависимость параметра порядка от давления близка к $(P - P_c)^{1/2}$.

На рис. 3 видно, что в окрестности перехода кубический член разложения (8) сравнительно мал. Поэтому рассматриваемый структурный переход должен быть близок к переходу второго рода. Наши выводы: величина критического давления, тип решетки Браве новой фазы, зависимость параметра порядка от давления и характер перехода согласуются с экспериментальными данными [10]. Следует отметить, что при давлениях выше $P \approx 160$ ГПа величина $C_{44} - P$ снова становится положительной, что качественно согласуется с результатами расчета полной энергии [12, 13]: ОЦК-решетка ванадия опять оказывается устойчивой.

Проверка условия (6) показывает, что ОЦК-структура ванадия устойчива к сдвиговым деформациям, связанным с упругой постоянной $(C_{11} - C_{12})/2$, до давлений около 1000 ГПа. Условие устойчивости (5) выполняется во всем рассмотренном интервале давлений.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перечислим основные результаты данной работы. В рамках теории фазовых переходов Ландау рассмотрены деформационные переходы в кристаллах кубической симметрии при высоких давлениях. Найдены слагаемые 2, 3 и 4 степени в разложении потенциала Гиббса в ряд по компонентам тензора конечных деформаций Лагранжа. Эти слагаемые выражаются через браггеровские упругие постоянные соответствующего порядка и давление. Получены условия потери устойчивости кубического кристалла под давлением по отношению к однородным сдвиговым деформациям. Методом функционала плотности для ванадия определены упругие постоянные Браггера второго и третьего порядков в интервале 0–1000 ГПа. Показано, что хотя при атмосферном давлении соотношения Коши для упругих постоянных ванадия не выполняются, при больших степенях сжатия эти соотношения для постоянных второго и третьего порядков выполняются в пределах ошибки расчета. С помощью полученных данных определены области устойчивости к однородным деформациям ОЦК-решетки ванадия под давлением. Показано, что фазовый переход, наблюдаемый в ванадии при $P \approx 69$ ГПа, является деформационным переходом первого рода, близким ко второму. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 10-02-00156-а, 10-02-00194-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Н. Колобянина, УФН **172**, 1361 (2002).
2. Е. Г. Максимов, М. В. Магницкая, В. Е. Фортов, УФН **175**, 793 (2005).
3. В. Ф. Дегтярева, УФН **176**, 383 (2006).
4. Ю. Х. Векилов, О. М. Красильников, УФН **179**, 883 (2009).
5. Д. Е. Хмельницкий, ФТТ **16**, 3188 (1974).
6. R. A. Cowley, Phys. Rev. B **13**, 4877 (1976).
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика* ч. 1, Наука, Москва (1976).
8. В. П. Сахненко, В. М. Таланов, ФТТ **21**, 2435 (1979); ФТТ **22**, 785 (1980).
9. J. K. Liakos and G. A. Saunders, Phil. Mag. A **46**, 217 (1982); Phil. Mag. A **50**, 569 (1984).
10. Y. Ding, R. Ahuja, J. Shu, et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 085502 (2007).
11. A. Landa, J. Klepeis, P. Soderlind et al., J. Phys. Chem. Sol. **67**, 2056 (2006); J. Phys.: Condens. Matter **18**, 5079 (2006).
12. B. Lee, R. E. Rudd, J. E. Klepeis et al., Phys. Rev. B **75**, 180101(R) (2007).
13. W. Luo, R. Ahuja, Y. Ding et al., PNAS **104**, № 42, 16428 (2007).
14. S. L. Qiu and P. M. Marcus, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 275218 (2008).
15. L. Koci, Y. Ma, A. R. Oganov et al., Phys. Rev. B **77**, 214101 (2008).
16. D. C. Wallace, Sol. St. Phys. **25**, 301 (1970).
17. Н. Г. Бондаренко, Ю. Х. Векилов, Э. И. Исаев и др., Письма в ЖЭТФ **91**, 680 (2010).
18. R. N. Thurston, in *Physical Acoustics Principles and Methods*, ed. by W. P. Mason and R. N. Thurston, Academic, New York (1964), Vol. 1A, p. 1.
19. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1965).
20. Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская, *Основы кристаллофизики*, Наука, Москва (1979).
21. J. Wang, S. Yip, S. R. Phillpot et al., Phys. Rev. Lett. **71**, 4182 (1993); Phys. Rev. B **52**, 12627 (1995).
22. G. V. Sin'ko and N. A. Smirnov, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 6989, (2002).
23. Г. В. Синько, Н. А. Смирнов, Письма в ЖЭТФ **75**, 217 (2002).
24. О. М. Красильников, ФММ **103**, 317 (2007).
25. Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус, *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*, Наука, Москва (1972).
26. Ю. А. Изюмов, В. Н. Сыромятников, *Фазовые переходы и симметрия кристаллов*, Наука, Москва (1984).
27. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
28. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
29. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996); **78**, 1396 (1997).
30. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
31. J. Zhao, J. M. Winey, and Y. M. Gupta, Phys. Rev. B **75**, 094105 (2007).