

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Упругие свойства твёрдых тел при высоких давлениях

Ю.Х. Векилов, О.М. Красильников, А.В. Луговской

Рассмотрено поведение упругих свойств твёрдых тел в нагруженном состоянии. Дано определение изотермических и адиабатических упругих постоянных n -го порядка ($n \geq 2$) нагруженного кристалла. Для случая гидростатического давления предложены две методики расчёта упругих постоянных второго, третьего и четвёртого порядка из соотношений энергия–деформация и напряжение–деформация. В качестве примера, в рамках теории функционала электронной плотности, на основе предложенного подхода рассчитаны упругие постоянные второго-четвёртого порядка вольфрама с объёмноцентрированной кубической структурой в интервале давлений 0–600 ГПа.

Ключевые слова: высокое давление, металлы, упругие постоянные второго и высшего порядка, уравнение состояния, деформационные фазовые переходы

PACS numbers: 61.50.Ks, 62.20.de, **62.50.**–p, 64.30.Ef

DOI: 10.3367/UFNr.0185.201511e.1215

Содержание

1. Введение (1215).
 2. Основные определения и соотношения (1217).
 3. Методика и детали расчёта (1219).
 4. Результаты расчёта и их обсуждение (1219).
 5. Заключение (1222).
 6. Приложения (1222).
Приложение А. Приложение Б. Приложение В.
- Список литературы (1224).

1. Введение

Поведение материалов при высоких давлениях (величина давления сопоставима с величиной объёмного модуля) вызывает в последнее время растущий интерес [1–4]. Это связано как с достижениями техники высоких давлений (использование ячеек с алмазными наковальнями уже позволяет достичь давлений около 600 ГПа [5]), так и с тем, что современные методы расчёта, основанные на теории функционала электронной плотности, дают возможность определить энергию и другие свойства любой кристаллической структуры при различных объёмах элементарной ячейки, т.е. при различных давлениях. В частности, это относится к исследованию структурных превращений, вызванных потерей устойчивости кристаллической решётки к однородным деформациям, обусловленной "смягчением" соответствующих упругих постоянных второго порядка нагруженного кристалла

(деформационные фазовые переходы). При этом стабильность фазы высокого давления при переходе определяется нелинейной упругостью материала — упругими постоянными высшего порядка (третьего, четвёртого и т.д.), так как они обеспечивают минимум термодинамического потенциала при деформации, соответствующей структурному превращению [6]. Давление перехода и его характер (первого или второго рода) определяются соотношениями между упругими постоянными второго, третьего и четвёртого порядка. В свою очередь, скачок параметра порядка и величина потенциального барьера при переходе непосредственно связаны с упругими постоянными третьего и четвёртого порядка [6].

Поскольку экспериментальное исследование упругих постоянных твёрдых тел при высоких давлениях связано с большими трудностями (особенно это относится к упругим постоянным высшего порядка), большое внимание в настоящее время уделяется определению и методам расчёта упругих постоянных различного порядка твёрдых тел в нагруженном состоянии [4, 6–9]. Хотя первые публикации, посвящённые упругим постоянным кристаллических твёрдых тел под давлением, датированы серединой XX столетия, вопрос об их определении всё ещё вызывает дискуссии (см., например, [4, 7, 10, 11]).

Среди первых работ, посвящённых определению упругих постоянных нагруженного кристалла, следует указать работу [12]. В ней рассмотрены упругие постоянные второго порядка кубического кристалла при гидростатическом давлении. Показано, что при наличии давления упругие свойства кристалла, в частности, соотношение между напряжением и бесконечно малой деформацией, определяются упругими постоянными, которые зависят от приложенного давления. Эти упругие постоянные были названы "эффективными", видимо для того, чтобы подчеркнуть, что они определяются не только межатоомным взаимодействием (второй производной

Ю.Х. Векилов, О.М. Красильников, А.В. Луговской. Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Ленинский просп. 4, 119049 Москва, Российская Федерация
E-mail: omkras@mail.ru, andrey.lugovskoy@gmail.com

Статья поступила 9 апреля 2015 г.,
после доработки 11 августа 2015 г.

свободной энергии по компонентам тензора деформации), но и зависят непосредственно от внешней нагрузки.

В работе [13] для кристалла произвольной симметрии получено, что если в качестве начального состояния выбрано равновесное состояние при давлении P , то тогда в формулах для адиабатических и изотермических упругих постоянных второго порядка появляется дополнительный член, пропорциональный давлению, например

$$\tilde{C}_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right)_0 - P(\delta_{ji}\delta_{ik} + \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ij}\delta_{kl}). \quad (1)$$

Здесь \tilde{C}_{ijkl} — изотермические упругие постоянные второго порядка нагруженного кристалла (эффективные постоянные). Производная свободной энергии F по компонентам лагранжева тензора конечных деформаций η_{ij} вычисляется в равновесном положении при данном P , V_0 — объём в недеформированном состоянии, δ_{ik} — символ Кронекера.

Вопрос об определении упругих постоянных нагруженного кристалла получил дальнейшее развитие в работе [14]. В ней найдено выражение для упругих постоянных второго порядка в случае произвольной нагрузки (а не только гидростатического сжатия). Показано, что эти постоянные полностью определяют упругие свойства кристалла: соотношение напряжения — деформация, уравнение малых колебаний. Для частного случая гидростатического давления полученные соотношения совпадают с результатами работы [13] (см. формулу (1)).

Из работы [14] следует, что если выбрать деформированное состояние так, чтобы объём элементарной ячейки оставался неизменным до членов ε^2 (где ε — бесконечно малая деформация), то дополнительное слагаемое, пропорциональное P , исчезает. В результате сдвиговые упругие постоянные второго порядка кристалла при гидростатическом давлении будут просто равны второй производной свободной (внутренней) энергии по ε [10]. В целом ряде работ [15–20] такой метод расчёта использован для вычисления упругих постоянных второго порядка металлов с кубической и гексагональной решётками при гидростатическом давлении.

К недостаткам этой методики вычисления упругих постоянных следует отнести невозможность определить сразу все независимые упругие постоянные (непосредственно определяются только сдвиговые постоянные), поэтому объёмный модуль, например, приходится находить из уравнения состояния. Для кристаллов с низкой симметрией достаточно трудно выбрать деформированные состояния, сохраняющие объём до второго порядка по деформации. И, конечно, такая методика непригодна для нахождения упругих постоянных высшего порядка (третьего и четвёртого).

Концепция эффективных упругих постоянных при гидростатическом давлении была расширена в работе [21] на упругие постоянные высшего порядка (третьего и четвёртого). В своих рассуждениях авторы работы исходили из того, что при адиабатических (изотермических) малых деформациях нагруженного кристалла не только изменяется свободная (внутренняя) энергия, но и совершается работа в процессе этой деформации против внешнего давления. В работе даны общие соотношения для эффективных упругих постоянных второго, третьего и четвёртого порядка кубического кристалла при гидро-

статическом давлении. Эти соотношения связывают эффективные упругие постоянные с производными соответствующего порядка свободной энергии по компонентам тензора конечных деформаций Лагранжа и давлением. Для упругих постоянных второго порядка полученные выражения совпадают с формулой (1).

В обзоре [22] при обсуждении упругих свойств кристалла под нагрузкой отмечается, что экспериментально установленные зависимости между бесконечно малыми деформациями и вызвавшими их напряжениями, а также скорости распространения звука содержат не только производные термодинамических потенциалов по компонентам деформации, но и определённые комбинации компонент приложенной внешней нагрузки. Особенно важно учитывать это обстоятельство в том случае, когда нагрузка сопоставима с величиной упругих постоянных материала. Полученные соотношения между напряжениями и бесконечно малыми деформациями, а также выражения для упругих постоянных второго порядка и коэффициентов распространения звука (определяющих скорость упругих волн в кристалле) совпадают с соотношениями, приведёнными в [14].

Так, в случае изотермических деформаций кристалла, находящегося под гидростатическим давлением,

$$\sigma_{ij} = -P\delta_{ij} + \tilde{C}_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (2)$$

где σ_{ij} — механические напряжения, ε_{kl} — компоненты тензора бесконечно малых деформаций, а \tilde{C}_{ijkl} для кристалла при гидростатическом давлении даётся формулой (1). Здесь и в дальнейшем подразумевается суммирование по повторяющимся индексам от 1 до 3. Тензор коэффициентов распространения звука A_{ijkl} имеет вид

$$A_{ijkl} = -P\delta_{jl}\delta_{ik} + C_{ijkl}. \quad (3)$$

Здесь

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right)_0$$

— адиабатические (деформации в этом случае являются адиабатическими) упругие постоянные второго порядка типа Браггера, U — внутренняя энергия при давлении P .

Рассмотрены частные случаи кубического кристалла при гидростатическом нагружении и кристалла тетрагональной симметрии при одноосном сжатии.

В работе [23] предложено использовать для определения эффективных упругих постоянных второго порядка при гидростатическом давлении производные свободной энергии Гиббса (а не Гельмгольца) по компонентам тензора конечных деформаций Эйлера. Использование потенциала Гиббса даёт для этих постоянных правильные соотношения, содержащие внешнее давление. Это предложение было встречено критикой [10, 11]. В своём ответе [24] авторы дали разъяснения по существу сделанных замечаний. В последующих публикациях [25, 26] эти авторы дали подробное обоснование использованию потенциала Гиббса для расчёта упругих постоянных второго порядка кристалла при гидростатическом давлении.

Изотермические и адиабатические эффективные упругие постоянные n -го порядка ($n \geq 2$) нагруженного кри-

сталла определены в [27] как соответствующие производные потенциала Гиббса и энтальпии по компонентам лагранжева тензора конечных деформаций. Для кубического кристалла при гидростатическом давлении получены соотношения, связывающие эффективные упругие постоянные 2-го, 3-го и 4-го порядка с "обычными" (браггеровскими) упругими постоянными соответствующего порядка и давлением. Эти соотношения согласуются с результатами работы [21]. В качестве примера использования полученных соотношений проведён расчёт в рамках теории функционала электронной плотности упругих постоянных второго и третьего порядка тантала с объёмноцентрированной кубической (ОЦК) структурой при $T = 0$ К в широком интервале давлений (0–600 ГПа). Результаты расчёта упругих постоянных второго порядка согласуются с имеющимися экспериментальными данными и результатами расчёта других авторов [16, 18], использующих методику расчёта при неизменном объёме (см. выше). Данные по упругим постоянным третьего порядка других авторов в литературе отсутствуют.

Аналогичным образом в работах [28, 29] рассчитаны в широком интервале давлений упругие постоянные второго и третьего порядка ОЦК-молибдена (0–1400 ГПа) и ГПУ-рутения (0–600 ГПа) (ГПУ — гексагональная плотноупакованная структура). В обоих случаях результаты расчёта хорошо согласуются с экспериментальными данными по упругим постоянным второго порядка (давление атмосферное) и их производным по давлению. Для рутения имеется также экспериментально установленная зависимость эффективной упругой постоянной \tilde{C}_{44} в интервале давлений 0–60 ГПа. Результаты расчёта практически совпадают с экспериментом.

Термодинамическое определение упругих постоянных n -го порядка ($n \geq 2$) в отсутствие внешней нагрузки дано в работе [30]. Это определение широко используется при описании упругих свойств ненагруженного твёрдого тела. В настоящей работе проведён подробный анализ, на основании которого дано аналогичное определение упругих постоянных n -го порядка кристалла под нагрузкой и рассмотрены методики их вычисления для случая гидростатического давления.

2. Основные определения и соотношения

Рассмотрим кристалл произвольной симметрии. В качестве исходного состояния выберем равновесное состояние при постоянной температуре T и заданной внешней нагрузке. Напряжённое состояние описывается тензором напряжений σ_{ij} . Эффективные (второго и более высокого порядка) упругие постоянные нагруженного кристалла описывают упругие свойства материала при конечной деформации, которая накладывается на исходное состояние (σ_{ij}). Для описания такого деформированного состояния удобно использовать тензор конечных деформаций Лагранжа [22]:

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2}(\alpha_{ki}\alpha_{kj} - \delta_{ij}). \quad (4)$$

Здесь $\alpha_{kj} = \partial r_k / \partial R_j$ — градиент деформации, r_k и R_j — декартовы координаты точки тела соответственно в деформированном и исходном состояниях. Тензор η_{ij} можно выразить через градиенты смещений $u_{ij} =$

$= \partial u_i / \partial R_j$ ($u_i = r_i - R_i$), так как

$$\alpha_{ij} = \delta_{ij} + u_{ij}, \quad (5a)$$

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2}(u_{ij} + u_{ji} + u_{ki}u_{kj}). \quad (5b)$$

Если квадратичным слагаемым в (5b) пренебречь, то получим тензор бесконечно малых деформаций

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{ij} + u_{ji}). \quad (6)$$

Стандартное определение упругих постоянных n -го порядка (внешние силы отсутствуют) дано в работе [30]:

$$C_{ijkl\dots}^T = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^n F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \dots} \right)_T, \quad (7)$$

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

Здесь $C_{ijkl\dots}^T$ и $C_{ijkl\dots}^S$ — соответственно изотермические и адиабатические браггеровские упругие постоянные n -го порядка ($n \geq 2$), F и U — свободная и внутренняя энергии кристалла, V_0 — объём в недеформированном состоянии. Производные вычисляются при постоянной температуре T и энтропии S .

Упругие постоянные (7) определяют упругое поведение ненагруженного кристалла. В случае нагруженного состояния эти постоянные не учитывают работу, которая должна быть совершена против внешней нагрузки силами, вызванными дополнительной малой деформацией η_{ij} . Поэтому постоянные (7) не могут полностью характеризовать упругие свойства материала под нагрузкой [21, 22].

Обобщая результаты работ, приведённых в разделе 1, изотермические и адиабатические упругие постоянные различного порядка при заданной внешней нагрузке можно определить как соответствующие производные термодинамического потенциала Гиббса G и энтальпии H по компонентам тензора конечных деформаций η_{ij} :

$$\tilde{C}_{ijkl\dots}^T = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^n G}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \dots} \right)_T, \quad (8)$$

$$\tilde{C}_{ijkl\dots}^S = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^n H}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \dots} \right)_S.$$

Использование G и H в тех случаях, когда в качестве исходного задано напряжённое состояние (σ_{ij} является внешним параметром), наиболее удобно. Для изотермических (адиабатических) изменений в системе, находящейся при постоянном σ_{ij} , зависимость $G(H)$ в состоянии равновесия имеет минимум. И хотя деформация η_{ij} (объём V) не является естественной переменной для этих термодинамических потенциалов, упругие постоянные могут быть найдены из (8) однозначно [31].

Величины $\tilde{C}_{ijkl\dots}$ определяются не только межатомным взаимодействием, но и непосредственно приложенной нагрузкой и, в отличие от упругих постоянных (7), обладают полной фойгтовской симметрией к перестановке индексов только при гидростатическом давлении (при других видах нагрузки такой симметрии нет) [14, 22]. Кроме того, для них соотношения Коши выполняться не могут, поскольку эти постоянные включают внешнюю

Таблица 1. Соотношения между $\tilde{C}_{\alpha\beta\dots}$ и $C_{\alpha\beta\dots}$

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

нагрузку. При использовании упругих постоянных второго порядка \tilde{C}_{ijkl} уравнения, определяющие скорость звуковых волн в кристалле под нагрузкой, имеют тот же вид, что и в ненагруженном состоянии; то же самое относится и к условиям устойчивости, а также к соотношению напряжение – деформация (см. [14, 22]).

Таким образом, соотношения (7) и (8) демонстрируют единый подход к определению упругих постоянных: упругие постоянные есть производные n -го ($n \geq 2$) порядка характеристических функций, являющихся при заданных условиях термодинамическими потенциалами. Использование при определении упругих постоянных нагруженного кристалла соотношений (8) приводит к тому, что соотношения теории упругости имеют один и тот же вид как при гидростатическом давлении, так и при $P = 0$. В результате при формулировке теории упругости при произвольном гидростатическом давлении давление фигурирует как параметр состояния, но не присутствует само по себе, как, например, в формулах (1) и (3). По этой же причине упругие постоянные (8), по сути, представляют собой не эффективные, а обычные упругие постоянные, полностью характеризующие при заданных условиях упругие свойства нагруженного кристалла.

Пользуясь формулами (8), найдём выражение для изотермических упругих постоянных второго-четвёртого порядка в нагруженном состоянии. Практический интерес представляет случай гидростатического давления, поскольку при любых степенях сжатия деформация кристаллической решётки остаётся упругой. В этом случае изменение потенциала Гиббса при дополнительной деформации η_{ij} (давление P , температура T) на единицу объёма в недеформированном состоянии равно

$$\frac{\Delta G}{V_0} = \frac{\Delta F}{V_0} + P \frac{\Delta V}{V_0}. \quad (9)$$

Здесь $\Delta G = G(P, T, \eta) - G(P, T, 0)$, $\Delta F = F(P, T, \eta) - F(P, T, 0)$, $\Delta V = V - V_0$ — изменение объёма в результате деформации, заданной компонентами тензора η_{ij} . Объём в деформированном состоянии определяется соотношением $V = JV_0$, где $J = \det |\alpha_{ij}|$ [22], тогда $\Delta V/V_0 = J - 1$. Мы рассматриваем случай чистой деформации (вращение кристалла как целого отсутствует, $u_{ij} = u_{ji}$), поэтому уравнение (5б) принимает вид

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

Используя (5а) и соотношение

$$u_{ij} = \eta_{ij} - \frac{1}{2} u_{ki} u_{kj},$$

выразим α_{ij} через η_{kl} . В результате, удерживая слагаемые до четвёртого порядка по η , получаем

$$\alpha_{ij} = \delta_{ij} + \eta_{ij} - \frac{1}{2} \eta_{ki} \eta_{kj} + \frac{1}{2} \eta_{rk} \eta_{ri} \eta_{kj} - \frac{5}{8} \eta_{kj} \eta_{mk} \eta_{mn} \eta_{ni}. \quad (10)$$

Используя соотношение (10), найдём выражение для J . Это выражение в виде суммы слагаемых по степеням η_{kl} дано в приложении А, формулы (А1)–(А5).

Разложим $\Delta F/V_0$ при давлении P в ряд по компонентам тензора конечных деформаций η_{kl} до четвёртого порядка включительно, тогда

$$\frac{\Delta F}{V_0} = \frac{\Delta F_1}{V_0} + \frac{\Delta F_2}{V_0} + \frac{\Delta F_3}{V_0} + \frac{\Delta F_4}{V_0}. \quad (11)$$

Выражения для слагаемых $\Delta F_{1-4}/V_0$ приведены в приложении Б, формулы (Б1)–(Б4).

Используя (8), (9), (11), (Б1)–(Б4) и соотношения для $\Delta V/V_0$ (см. (А1)–(А5)), найдём связь между эффективными упругими постоянными $\tilde{C}_{\alpha\beta\dots}$ и $C_{\alpha\beta\dots}$, группируя в (9) слагаемые, содержащие одинаковые комбинации компонент деформации. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Соотношения, представленные в табл. 1, согласуются с результатами работы [21], в которой они получены исходя из других соображений.

Таким образом, для расчёта упругих постоянных $\tilde{C}_{\alpha\beta\dots}$ необходимо найти величины $C_{\alpha\beta\dots}$ и давление P из разложения свободной энергии в ряд по компонентам тензора конечных деформаций η_{α} (см. (Б1)–(Б4)). Затем, используя соотношения из табл. 1, можно получить соответствующие значения $\tilde{C}_{\alpha\beta\dots}$.

Другой способ расчёта эффективных упругих постоянных различного порядка можно предложить, исходя из результатов работ [32–34]. Авторы этих работ используют для вычисления упругих постоянных 2-го, 3-го и 4-го порядка при $P = 0$ вместо соотношения энергия – деформация соотношение напряжение – деформация. Поскольку деформация определяется по отношению к первоначальному, недеформированному, состоянию тела ($\eta_{ij} = 0$), а напряжение вычисляется на единицу площади деформированного тела, зависимость между конечной деформацией и напряжением имеет сложный вид. При этом дифференциал работы, произведённой напряжением, не равен произведению компонент напряжения σ_{ij} на соответствующие компоненты деформации. Чтобы исправить ситуацию, вводят величины t_{ij} , названные термодинамическими напряжениями [35]. Эти величины определяются таким образом, чтобы сумма $t_{ij} d\eta_{ij}$ [35] была равна дифференциалу произведённой напряжением работы, отнесённой к единице первоначального

(недеформированного) объёма. Согласно [35]

$$t_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial F}{\partial \eta_{ij}} \right), \quad (12)$$

т.е. связаны с деформациями через соответствующее число упругих постоянных $C_{\alpha\beta\dots}$. В свою очередь t_{ij} связаны с компонентами полного напряжения σ_{kl} соотношением [35]

$$t_{ij} = J \sigma_{kl} \gamma_{ik} \gamma_{jl}, \quad (13)$$

где γ_{ik} — матрица, обратная α_{jl} . В теории конечных деформаций величины t_{ij} , согласно соотношению (13), соответствуют компонентам второго тензора напряжений Пиолы–Кирхгофа, которые определяют напряжение, отнесённое к недеформированной конфигурации.

Аналитическое выражение для σ_{kl} в рамках теории функционала электронной плотности дано в работе [33] (формула (2)). Это позволяет вычислять компоненты напряжения σ_{ij} непосредственно, минуя расчёт полной энергии. Затем, используя соотношение (13), можно определить термодинамические напряжения t_{ij} . С помощью соотношений (12) и (Б1)–(Б4) по известным t_{ij} следует вычислить соответствующие комбинации упругих постоянных $C_{\alpha\beta\dots}$. Затем, зная $C_{\alpha\beta\dots}$, эффективные упругие постоянные $\tilde{C}_{\alpha\beta\dots}$ при давлении P находим из соотношений, приведённых в табл. 1.

Достоинством описанной методики является то, что для вычисления упругих постоянных высшего порядка из соотношения напряжение–деформация используется разложение до третьего (а не четвёртого) порядка по η . Применение этой методики продемонстрировано в работах [32, 33] для вычисления при $P = 0$ ряда упругих постоянных типа Браггера (см. (7)) второго, третьего и четвёртого порядка в Si, Ge и GaAs, а также в работе [36] при нахождении упругих постоянных второго и третьего порядка ($P = 0$) в Si, GaAs, AlN, GaN и InN.

3. Методика и детали расчёта

В качестве примера использования полученных соотношений мы рассчитали упругие постоянные второго, третьего и четвёртого порядка ОЦК-вольфрама в интервале давлений 0–600 ГПа при $T = 0$ К (отсутствует различие между изотермическими и адиабатическими постоянными). Исходное напряжённое состояние задавалось величиной атомного объёма V_0 . Для каждого такого состояния рассматривались различные варианты деформирования элементарной ячейки, приведённые в приложении В (табл. 4). Векторы решётки в деформированном состоянии определяются соотношением $r_i = \alpha_{ij} R_j$, где градиент деформаций α_{ij} выражается через компоненты тензора конечных деформаций Лагранжа с помощью (10).

Полная энергия ОЦК-вольфрама и механические напряжения σ_{ij} при различных значениях V_0 и деформации η_{ij} вычислялись методом функционала плотности, реализованным в пакете VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) [37]. Обменно-корреляционный вклад учитывался в приближении обобщённого градиента с параметризацией Пердью–Ванга PW91 [38]. Для описания ион-электронного взаимодействия использовался метод проекционных присоединённых волн [39]. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось методом тетраэдров по

массиву точек размером $28 \times 28 \times 28$, полученному методом Монкхорста–Пака [40]. Энергия обрезания плоских волн составила 700 эВ. Выбор таких больших значений параметров расчёта определяется малостью эффектов третьего и четвёртого порядка по η .

Давление и упругие постоянные различного порядка находились методом наименьших квадратов (21 точка в интервале $\pm 0,08$ с шагом 0,008) из полиномиальных зависимостей $\Delta F(\eta)/V_0$ и $t_{ij}(\eta)$ (см. табл. 4).

4. Результаты расчёта и их обсуждение

Результаты расчёта уравнения состояния вольфрама, полученные в настоящей работе, и имеющиеся экспериментальные данные по зависимости $P(V)$ представлены на рис. 1. Уравнение состояния вольфрама в интервале давлений 0–300 ГПа достаточно подробно исследовано методом ударных волн [41] и с помощью статических экспериментов [42–44]. Из данных, приведённых на рис. 1, следует, что установленные в настоящей работе расчётные зависимости $P(V)$ хорошо согласуются с экспериментальными данными (при $V/V_0 = 0,664$ разница в величинах давления не превышает 3%).

Экспериментальные данные по упругим постоянным вольфрама известны только для упругих постоянных второго порядка при атмосферном давлении. Результаты расчёта упругих постоянных 2-го, 3-го и 4-го порядка ОЦК-вольфрама в интервале давлений 0–600 ГПа, полученные в настоящей работе, приведены в табл. 2 и 3, а также на рис. 2–4. Расчёты упругих постоянных выполнены с использованием двух методик: из соотношения энергия–конечные деформации и напряжение–конечные деформации.

В таблице 2 рассчитанные значения упругих постоянных второго порядка и их производных по давлению при $P = 0$ сравниваются с экспериментальными данными и результатами расчётов других авторов. Результаты расчётов соответствуют $T = 0$ К, экспериментальные данные получены при комнатной температуре. Видно, что обе использованные методики дают практически одинаковые значения для $C_{\alpha\beta}$. Поскольку энергия и механические напряжения σ_{ij} рассчитываются в пакете VASP

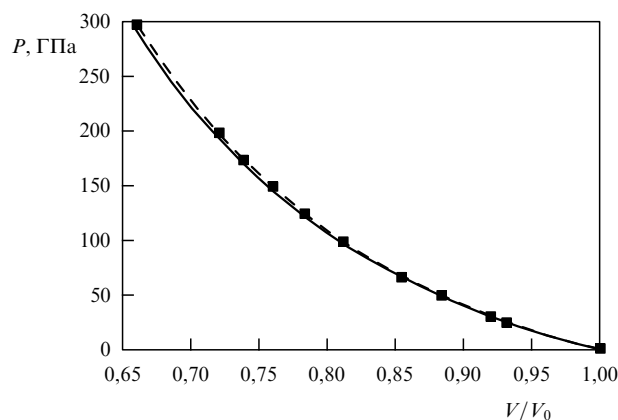


Рис. 1. Зависимость давления от объёма для ОЦК-вольфрама. Штриховая линия — результат регрессии уравнением состояния Бирча–Мурнагана зависимости $P(V)$, рассчитанной в настоящей работе (данные отображаются квадратами), сплошная линия — полученная экспериментально зависимость $P(V)$ по результатам работ [41–44].

Таблица 2. Упругие постоянные второго порядка и их производные по давлению при $P = 0$

Величина	C_{11}	C_{12}	C'	C_{44}	B	Источник информации
$C_{\alpha\beta}$, ГПа	519,4	200,4	161,0	144,2	306,8	Настоящая работа (энергия – деформация)
	519,7	200,5	159,6	146,0	306,9	Настоящая работа (напряжение – деформация)
	512,6	205,8		152,7		Эксперимент [45]
	523	203		160		Эксперимент [46]
	532,6	205,0		163,1		Эксперимент [47]
	502,6	213,6	144,5	145,9	309,9	Расчёт [48]
			166,8	170,5	306,5	Расчёт [15]
	513	199		140		Расчёт [19]
$\frac{1}{C_{\alpha\beta}} \frac{dC_{\alpha\beta}}{dP} \times 10^3$, ГПа ⁻¹	10,8	16,2		10,4		Настоящая работа
	11,8	16,4		10,0		Эксперимент [46]

независимо, то хорошее согласие результатов, полученных с помощью обеих методик, указывает на высокую точность расчётов.

Полученные значения C_{11} и C_{12} хорошо согласуются с данными экспериментов (разница не превышает 2,5%). Для C_{44} согласие хуже: вычисленные значения меньше экспериментальных примерно на 8%.

Расчёты упругих постоянных других авторов [15, 19, 48] (см. табл. 2) проводились из первых принципов с использованием бесконечно малых деформаций ε_{ij} при условии сохранения объёма элементарной ячейки в первом и втором порядке по ε_{ij} . Здесь также величина C_{44} заметно отличается от экспериментального значения. В работе [19] наблюдается аналогичное различие рассчитанных и экспериментальных значений C_{44} ванадия и ниобия.

В последних двух строках табл. 2 приведены как рассчитанные нами, так и полученные экспериментально значения производных упругих постоянных второго порядка по давлению, соответствующие P , близкому к атмосферному. Видно, что найденные в данной работе значения производных прекрасно согласуются с полученными экспериментально.

На рисунке 2 представлены рассчитанные нами зависимости сдвиговых постоянных \tilde{C}_{44} и \tilde{C}' от давления в

интервале 0–600 ГПа. Обе методики расчёта, использованные в настоящей работе, дают совпадающие зависимости (разница в значениях \tilde{C}_{44} при каждом конкретном значении P не превышает 0,5%, для \tilde{C}' — 2%). Здесь же показаны результаты расчётов других авторов. Видно, что для упругой постоянной \tilde{C}_{44} наши результаты хорошо согласуются с результатами другого расчёта с использованием первопринципного псевдопотенциала [19], но значительно отличаются от полученных в рамках полнопотенциального расчёта [15]. В случае \tilde{C}' результаты нашей работы и работ [15, 19] практически совпадают до давлений ≈ 200 ГПа. Однако при более высоких давлениях наблюдается заметное различие между результатами всех трёх работ.

Следует отметить, что метод FP-LMTO (Full Potential Linear Muffin-Tin Orbitals) является полнопотенциальным и заведомо более точным, чем комбинация PAW GGA (PAW — Projector Augmented-Wave, GGA — Generalized Gradient Approximation), использованная в данной работе. В то же время авторы работ [15, 19] рассчитывают упругие постоянные второго порядка из соотношения энергия–бесконечно малая деформация, сохраняющая объём во втором порядке по ε . Найденные при этом значения \tilde{C}_{44} и \tilde{C}' неявно содержат вклады членов разложения более высокого порядка. Мы про-

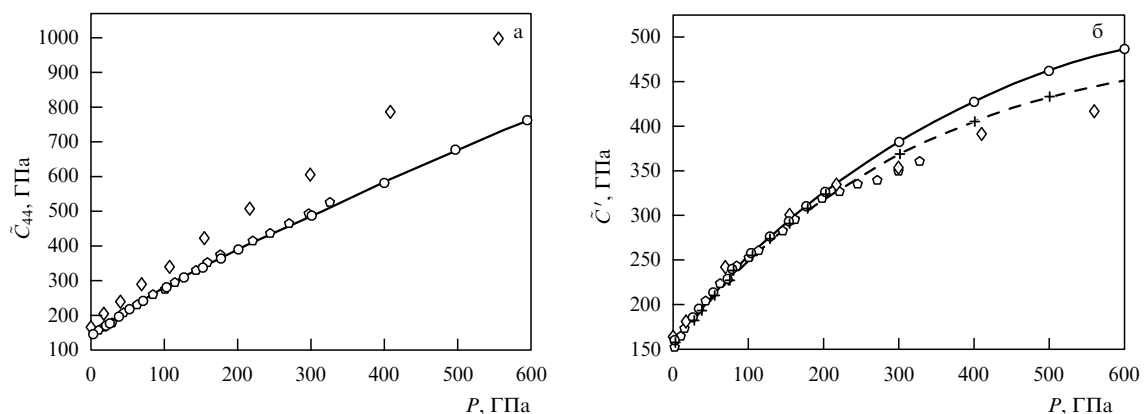


Рис. 2. Зависимость упругих постоянных \tilde{C}_{44} (а) и \tilde{C}' (б) ОЦК-вольфрама от давления. Результаты настоящей работы обозначены кругами и соединены сплошной линией для удобства просмотра; данные других авторов — ромбами [15] и пятиугольниками [19]. Данные нашей работы, полученные с использованием бесконечно малых деформаций, сохраняющих объём, обозначены крестиками и соединены штриховой линией.

Таблица 3. Упругие постоянные третьего и четвёртого порядка ОЦК-вольфрама (в ГПа) при $P = 0$ ($T = 0$ К)

	$-C_{111} \times 10^{-1}$	$-C_{112} \times 10^{-1}$	$-C_{123} \times 10^{-1}$	$-C_{144} \times 10^{-1}$	$-C_{155} \times 10^{-1}$	$-C_{456} \times 10^{-1}$	$C_{1111} \times 10^{-2}$	$C_{1112} \times 10^{-2}$	$C_{4444} \times 10^{-2}$
1	523,0	93,23	74,21	78,64	92,46	93,47	407,5	115,7	52,47
2	528,3	93,88	66,71	83,02	96,88	100,4	411,2	122,7	59,73

вели аналогичный расчёт (энергия – бесконечно малая деформация, сохраняющая объём), при этом полученные результаты (штриховая линия на рис. 2б) гораздо лучше согласуются с результатами работ [15, 19].

Расчитанные значения упругих постоянных третьего и четвёртого порядка при $P = 0$ приведены в табл. 3. Строки 1 и 2 содержат упругие постоянные, полученные из соотношений энергия – конечные деформации и напряжение – конечные деформации соответственно. Упругие постоянные $C_{\alpha\beta\gamma}$ показаны все шесть, а из $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ приведены

три наиболее характерные. Как видно из табл. 3, обе методики дают близкие значения, хотя разница между соответствующими постоянными несколько больше, чем в случае $C_{\alpha\beta}$.

На рисунке 3 представлены зависимости $\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma}$ от давления в интервале 0–600 ГПа, полученные из соотношения напряжения – конечные деформации (другая методика даёт практически те же зависимости). Видно, что во всём исследованном интервале давлений упругие постоянные третьего порядка отрицательны и монотонно увеличиваются по модулю с ростом давления.

Зависимость постоянных четвёртого порядка от давления показана на рис. 4. Видно, что в интервале давлений 0–600 ГПа $\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma\delta}$ положительны. Постоянная \tilde{C}_{1111} достигает при $P \approx 200$ ГПа максимального значения, затем начинает монотонно убывать. Упругие постоянные \tilde{C}_{1112} и \tilde{C}_{4444} увеличиваются с ростом давления по закону, близкому к линейному.

Данные по упругим постоянным третьего и четвёртого порядка ОЦК-вольфрама и их изменению с давлением в литературе отсутствуют. Поэтому полученные результаты представляют несомненный интерес.

Ранее нами были выполнены аналогичные расчёты упругих постоянных второго и более высокого порядка в широком интервале давлений для ОЦК-ванадия [9], ОЦК-тантала [27], ОЦК-молибдена [28], также ГПУ-рутения [29]. Обобщая полученные результаты, отметим, что в мегабарном диапазоне давлений слагаемое, содержащее P , в выражении для упругих постоянных (см. табл. 1) существенно влияет на величину этих постоянных. Особенно это сказывается на величине упругих постоянных второго порядка, приводя в ряде случаев к существенному "смягчению" некоторых $\tilde{C}_{\alpha\beta}$ с давлением: ванадий — \tilde{C}_{44} [9], молибден — \tilde{C}' [28], в меньшей степени вольфрам — \tilde{C}' (настоящая работа). Такое смягчение является предвестником деформационного фазового перехода [6].

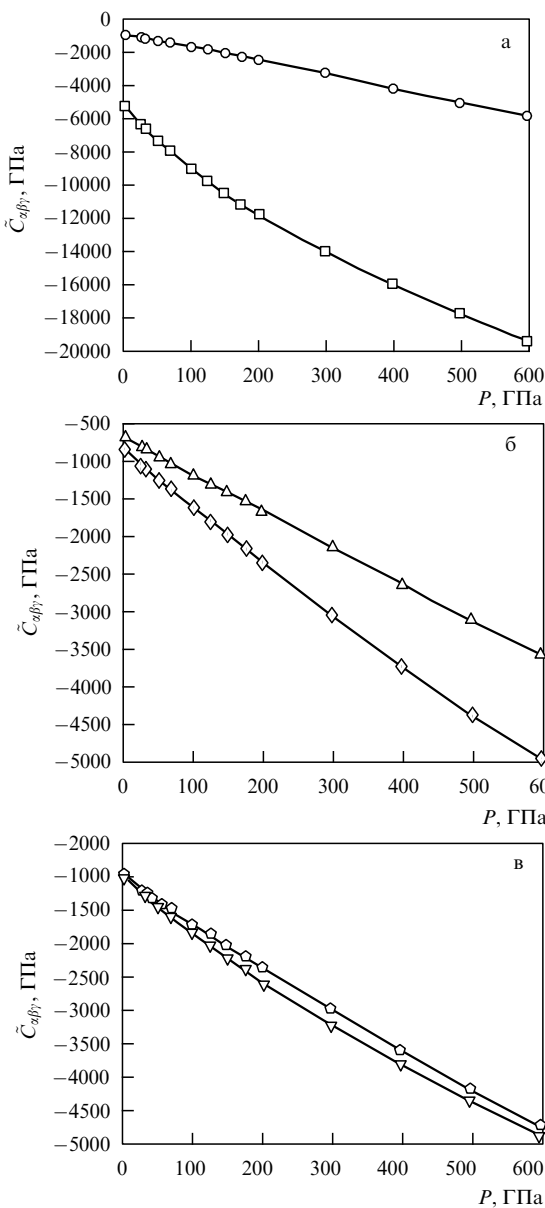


Рис. 3. Упругие постоянные третьего порядка, полученные из соотношения конечная малая деформация – напряжение. \tilde{C}_{111} — квадраты, \tilde{C}_{112} — круги (а), \tilde{C}_{123} — треугольники, \tilde{C}_{144} — ромбы, \tilde{C}_{155} — пятиугольники, \tilde{C}_{456} — треугольники (в).

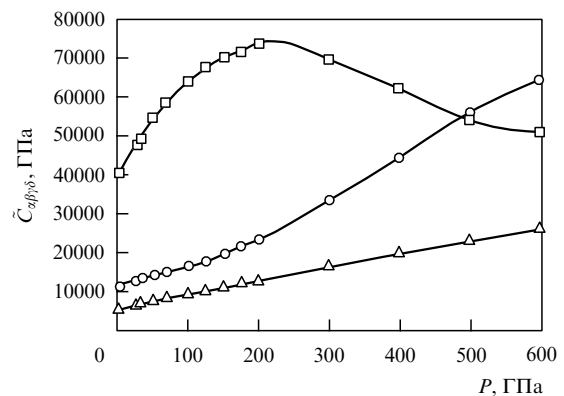


Рис. 4. Зависимость упругих постоянных четвёртого порядка ОЦК-вольфрама от давления ($T = 0$ К). \tilde{C}_{1111} — квадраты, \tilde{C}_{1112} — круги, \tilde{C}_{4444} — треугольники.

5. Заключение

Дано определение изотермических и адиабатических упругих постоянных n -го порядка ($n \geq 2$) нагруженного кристалла. Эти постоянные полностью характеризуют упругое поведение твёрдого тела в нагруженном состоянии и определяются не только межатомным взаимодействием, но и внешней нагрузкой. Для случая гидростатического давления в рамках нелинейной теории упругости предложены две методики расчёта упругих постоянных второго, третьего и четвёртого порядка из соотношений энергия – конечные деформации и напряжение – конечные деформации. Обе методики использованы для расчёта упругих постоянных второго, третьего и четвёртого порядка ОЦК-вольфрама в интервале давлений 0–600 ГПа ($T = 0$ К). Энергия и механические напряжения для различных случаев деформации нагруженного кристалла вычислялись в рамках теории функционала плотности (реализация с помощью пакета VASP).

Обе методики дают для упругих постоянных различного порядка близкие значения (разница не превышает нескольких процентов). С ростом давления упругие постоянные второго, третьего и четвёртого порядка ОЦК-вольфрама монотонно увеличиваются по модулю. Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными и расчётными данными по упругим постоянным второго порядка при $P = 0$, а также с результатами расчётов других авторов по зависимости упругих постоянных второго порядка от давления, выполненных методом бесконечно малых деформаций, сохраняющих объём. Данные по упругим постоянным третьего и четвёртого порядка вольфрама и их зависимости от давления в литературе отсутствуют.

Таким образом, результаты настоящей работы позволяют прогнозировать свойства металлов при высоких давлениях. В частности, информация о поведении упругих постоянных второго-четвёртого порядка твёрдых тел под давлением необходима при анализе возможности бездиффузионных фазовых превращений (мартенситные или деформационные фазовые переходы) под давлением. Кроме того, так как $\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma}$ и $\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma\delta}$ определяются эффектами третьего и четвёртого порядка малости, их вычисление с помощью *ab initio* компьютерных кодов, основанных на приближении функционала плотности, служит своеобразным тестом их возможностей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-02-00338) и Министерства образования и науки (грант 14.Y26.31.0005). Ю.Х. Векеров благодарит за поддержку проект № 3.2076.2014/К конкурсной части государственного задания вузам, подведомственным Минобрнауки России, в сфере научной деятельности. Вычисления проводились на компьютерном кластере "Черри", предоставленном Лабораторией моделирования и разработки новых материалов Национального исследовательского технологического университета "МИСиС".

6. Приложения

Приложение А

Для дальнейшего анализа соотношения (9) удобно представить якобиан J переменных r_i по переменным R_j в виде суммы слагаемых по степеням η_{ij} до четвёртого порядка

включительно, используя (10):

$$J - 1 = J_1 + J_2 + J_3 + J_4, \quad (\text{A1})$$

$$J_1 = \eta_1 + \eta_2 + \eta_3, \quad (\text{A2})$$

$$J_2 = \eta_1\eta_2 + \eta_1\eta_3 + \eta_2\eta_3 - \frac{1}{2}(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2 + \eta_4^2 + \eta_5^2 + \eta_6^2), \quad (\text{A3})$$

$$J_3 = \eta_1\eta_2\eta_3 + \eta_4\eta_5\eta_6 + \frac{1}{2}(\eta_1^3 + \eta_2^3 + \eta_3^3 + \eta_3\eta_5^2 - \eta_1\eta_2^2 - \eta_1\eta_5^2 - \eta_1\eta_4^2 + \eta_1\eta_5^2 + \eta_1\eta_6^2 - \eta_2\eta_3^2 + \eta_2\eta_4^2 - \eta_1^2\eta_2 - \eta_1^2\eta_3 - \eta_2^2\eta_3 - \eta_2\eta_5^2 + \eta_2\eta_6^2 + \eta_3\eta_4^2 - \eta_3\eta_6^2), \quad (\text{A4})$$

$$J_4 = -\eta_1\eta_4\eta_5\eta_6 - \eta_2\eta_4\eta_5\eta_6 - \eta_3\eta_4\eta_5\eta_6 - \frac{1}{8}(5\eta_1^4 + 5\eta_2^4 + 5\eta_3^4 + \eta_4^4 + \eta_5^4 + \eta_6^4) + \frac{1}{4}(\eta_1^2\eta_4^2 - 3\eta_1^2\eta_5^2 - 3\eta_1^2\eta_6^2 - 3\eta_2^2\eta_4^2 - 3\eta_2^2\eta_6^2 - 3\eta_3^2\eta_4^2 - 3\eta_3^2\eta_5^2 + \eta_3^2\eta_6^2 - \eta_4^2\eta_5^2 - \eta_4^2\eta_6^2 - \eta_5^2\eta_6^2 + \eta_1^2\eta_2^2 + \eta_1^2\eta_3^2 + \eta_2^2\eta_3^2 + \eta_2^2\eta_5^2) + \frac{1}{2}(\eta_1\eta_2^3 + \eta_1\eta_3^3 + \eta_2\eta_3^3 + \eta_1^3\eta_2 + \eta_1^3\eta_3 + \eta_2^3\eta_3 + \eta_2\eta_3\eta_6^2 + \eta_1\eta_3\eta_6^2 - \eta_1\eta_2\eta_6^2 + \eta_2\eta_3\eta_5^2 - \eta_1\eta_3\eta_5^2 + \eta_1\eta_2\eta_5^2 - \eta_2\eta_3\eta_4^2 + \eta_1\eta_3\eta_4^2 + \eta_1\eta_2\eta_4^2 - \eta_1\eta_2\eta_3^2 - \eta_1\eta_2^2\eta_3 - \eta_1^2\eta_2\eta_3). \quad (\text{A5})$$

Здесь компоненты тензора конечных деформаций Лагранжа η_α даны в обозначениях Фойгта: 11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 23 \rightarrow 4, 13 \rightarrow 5, 12 \rightarrow 6.

Приложение Б

Для $\Delta F/V_0$ непосредственно получаем:

$$\frac{\Delta F_1}{V_0} = -P(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3). \quad (\text{B1})$$

Выражения для остальных слагаемых в (11) зависят от симметрии кристалла. Кристаллы кубической симметрии (точечные группы $(\bar{4}32)$, (432) , $(4/m\bar{3}2/m)$) имеют [22] три независимые упругие постоянные второго порядка $C_{\alpha\beta}$, шесть постоянных третьего порядка $C_{\alpha\beta\gamma}$ и одиннадцать — четвёртого порядка $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$. Упругие постоянные даны в обозначениях Фойгта. В результате, используя соотношения из работы [49], для кубического кристалла выражения для $\Delta F_{2-4}/V_0$ можно представить в виде

$$\frac{\Delta F_2}{V_0} = \frac{1}{2} C_{11}(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + C_{12}(\eta_1\eta_2 + \eta_2\eta_3 + \eta_1\eta_3) + \frac{1}{2} C_{44}(\eta_4^2 + \eta_5^2 + \eta_6^2), \quad (\text{B2})$$

$$\frac{\Delta F_3}{V_0} = \frac{1}{6} C_{111}(\eta_1^3 + \eta_2^3 + \eta_3^3) + \frac{1}{2} C_{112}[\eta_1^2(\eta_2 + \eta_3) + \eta_2^2(\eta_1 + \eta_3) + \eta_3^2(\eta_1 + \eta_2)] + C_{123}\eta_1\eta_2\eta_3 + C_{456}\eta_4\eta_5\eta_6 + \frac{1}{2} C_{144}(\eta_1\eta_4^2 + \eta_2\eta_5^2 + \eta_3\eta_6^2) + \frac{1}{2} C_{155}[\eta_4^2(\eta_2 + \eta_3) + \eta_5^2(\eta_1 + \eta_3) + \eta_6^2(\eta_1 + \eta_2)], \quad (\text{B3})$$

Таблица 4. Различные случаи деформации кубического кристалла (компоненты тензора конечных деформаций и упругие постоянные даны в обозначениях Фойгта)

Деформация	Свободная энергия и термодинамические напряжения
$\eta_1 = \eta^*$	$\frac{\Delta F}{V_0} = -P\eta + \frac{1}{2} C_{11}\eta^2 + \frac{1}{6} C_{111}\eta^3 + \frac{1}{24} C_{1111}\eta^4,$ $t_1(\eta) = -P + C_{11}\eta + \frac{1}{2} C_{111}\eta^2 + \frac{1}{6} C_{1111}\eta^3, \quad t_2(\eta) = -P + C_{12}\eta + \frac{1}{2} C_{112}\eta^2 + \frac{1}{6} C_{1112}\eta^3$
$\eta_1 = \eta_2 = \eta$	$\frac{\Delta F}{V_0} = -2P\eta + (C_{11} + C_{12})\eta^2 + \left(\frac{1}{3} C_{111} + C_{112}\right)\eta^3 + \frac{1}{12}(C_{1111} + 4C_{1112} + 3C_{1122})\eta^4,$ $t_3(\eta) = -P + 2C_{12}\eta + (C_{123} + C_{112})\eta^2 + \left(\frac{1}{3} C_{1112} + C_{1123}\right)\eta^3$
$\eta_1 = -\eta_2 = \eta$	$\frac{\Delta F}{V_0} = (C_{11} - C_{12})\eta^2 + \frac{1}{12}(C_{1111} - 4C_{1112} + 3C_{1122})\eta^4,$ $t_1(\eta) = -P + (C_{11} - C_{12})\eta + \frac{1}{2}(C_{111} - C_{112})\eta^2 + \frac{1}{6}(C_{1111} - 4C_{1112} + 3C_{1122})\eta^3$
$\eta_6 = 2\eta$	$\frac{\Delta F}{V_0} = 2C_{44}\eta^2 + \frac{2}{3} C_{4444}\eta^4,$ $t_1 = -P + 2C_{155}\eta^2, \quad t_6 = 2C_{44}\eta + \frac{4}{3} C_{4444}\eta^3$
$\eta_1 = \eta,$ $\eta_4 = 2\eta$	$\frac{\Delta F}{V_0} = -P\eta + \left(\frac{1}{2} C_{11} + 2C_{44}\right)\eta^2 + \left(\frac{1}{6} C_{111} + 2C_{144}\right)\eta^3 + \left(\frac{1}{24} C_{1111} + C_{1144} + \frac{2}{3} C_{4444}\right)\eta^4,$ $t_4 = 2C_{44}\eta + 2C_{144}\eta^2 + \left(C_{1144} + \frac{4}{3} C_{4444}\right)\eta^3$
$\eta_1 = \eta,$ $\eta_5 = 2\eta$	$\frac{\Delta F}{V_0} = -P\eta + \left(\frac{1}{2} C_{11} + 2C_{44}\right)\eta^2 + \left(\frac{1}{6} C_{111} + 2C_{155}\right)\eta^3 + \left(\frac{1}{24} C_{1111} + C_{1155} + \frac{2}{3} C_{4444}\right)\eta^4,$ $t_2 = -P + C_{12}\eta + \left(\frac{1}{2} C_{112} + 2C_{144}\right)\eta^2 + \left(\frac{1}{6} C_{1112} + 2C_{1255}\right)\eta^3,$ $t_3 = -P + C_{12}\eta + \left(\frac{1}{2} C_{112} + 2C_{155}\right)\eta^2 + \left(\frac{1}{6} C_{1112} + 2C_{1266}\right)\eta^3,$ $t_5 = 2C_{44}\eta + 2C_{155}\eta^2 + \left(C_{1155} + \frac{4}{3} C_{4444}\right)\eta^3$
$\eta_4 = \eta_5 = \eta_6 = 2\eta$	$t_1 = -P + 2(C_{144} + C_{155})\eta^2 + 8C_{1456}\eta^3,$ $t_6 = 2C_{44}\eta + 4C_{456}\eta^2 + \frac{4}{3}(C_{4444} + 6C_{4455})\eta^3$

* Остальные компоненты тензора конечных деформаций равны нулю.

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta F_4}{V_0} = & \frac{1}{24} C_{1111}(\eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4) + & + C_{1456}\eta_4\eta_5\eta_6(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3) + \frac{1}{24} C_{4444}(\eta_4^4 + \eta_5^4 + \eta_6^4) + \\
& + \frac{1}{6} C_{1112}[\eta_1^3(\eta_2 + \eta_3) + \eta_2^3(\eta_1 + \eta_3) + \eta_3^3(\eta_1 + \eta_2)] + & + \frac{1}{4} C_{4455}(\eta_4^2\eta_5^2 + \eta_5^2\eta_6^2 + \eta_4^2\eta_6^2). \quad (Б4) \\
& + \frac{1}{4} C_{1122}(\eta_1^2\eta_2^2 + \eta_2^2\eta_3^2 + \eta_1^2\eta_3^2) + \\
& + \frac{1}{2} C_{1123}\eta_1\eta_2\eta_3(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3) + \\
& + \frac{1}{4} C_{1144}(\eta_1^2\eta_4^2 + \eta_2^2\eta_5^2 + \eta_3^2\eta_6^2) + \\
& + \frac{1}{4} C_{1155}[\eta_1^2(\eta_6^2 + \eta_5^2) + \eta_2^2(\eta_6^2 + \eta_4^2) + \eta_3^2(\eta_5^2 + \eta_4^2)] + \\
& + \frac{1}{2} C_{1255}[\eta_1\eta_2(\eta_4^2 + \eta_5^2) + \eta_2\eta_3(\eta_5^2 + \eta_6^2) + \eta_1\eta_3(\eta_4^2 + \eta_6^2)] + \\
& + \frac{1}{2} C_{1266}(\eta_1\eta_2\eta_6^2 + \eta_2\eta_3\eta_4^2 + \eta_1\eta_3\eta_5^2) +
\end{aligned}$$

Здесь $C_{\alpha\beta\dots}$ — изотермические упругие постоянные типа Браггера соответствующего порядка (см. (7)) при давлении P .**Приложение В**Используя выражения (Б1)–(Б4) для изменения свободной энергии при деформации кубического кристалла и соотношение (12), определяющее термодинамические напряжения, найдём для различных случаев деформации выражения для $\Delta F/V_0$ и t_{ij} . В таблице 4 рассмотрен ряд простых деформированных состояний и соответствующие им комбинации упругих постоянных. Приведённые в табл. 4 соотношения позволяют рассчитать

полный набор упругих постоянных второго-четвёртого порядка кубического кристалла при заданном давлении.

Список литературы

1. Колобянина Т Н *УФН* **172** 1361 (2002); Kolobyaniina T N *Phys. Usp.* **45** 1203 (2002)
2. Максимов Е Г, Магницкая М В, Фортов В Е *УФН* **175** 793 (2005); Maksimov E G, Magnitskaya M V, Fortov V E *Phys. Usp.* **48** 761 (2005)
3. Katzke H, Tolédano P *Phys. Rev. B* **71** 184101 (2005)
4. Grimvall G et al. *Rev. Mod. Phys.* **84** 945 (2012)
5. Dubrovinsky L et al. *Nature Commun.* **3** 1163 (2012)
6. Векелов Ю Х, Красильников О М, Белов М П, Луговской А В *УФН* **184** 967 (2014); Vekilov Yu Kh, Krasilnikov O M, Belov M P, Lugovskoy A V *Phys. Usp.* **57** 897 (2014)
7. Marcus P M, Qiu S L *J. Phys. Condens. Matter* **21** 115401 (2009)
8. Sin'ko G V *Phys. Rev. B* **77** 104118 (2008)
9. Krasilnikov O M et al. *J. Phys. Condens. Matter* **24** 195402 (2012)
10. Steinle-Neumann G, Cohen R E *J. Phys. Condens. Matter* **16** 8783 (2004)
11. Sin'ko G V, Smirnov N A *J. Phys. Condens. Matter* **16** 8101 (2004)
12. Birch F *Phys. Rev.* **71** 809 (1947)
13. Leibfried G, Ludwig W *Solid State Phys.* **12** 275 (1961); Лейбфрид Г, Людвиг В *Теория ангармонических эффектов в кристаллах* (М.: ИЛ, 1963)
14. Barron T H K, Klein M L *Proc. Phys. Soc.* **85** 523 (1965)
15. Ruoff A L, Rodriguez C O, Christensen N E *Phys. Rev. B* **58** 2998 (1998)
16. Gülseren O, Cohen R E *Phys. Rev. B* **65** 064103 (2002)
17. Landa A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **18** 5079 (2006)
18. Foata-Prestavoine M et al. *Phys. Rev. B* **76** 104104 (2007)
19. Koči L et al. *Phys. Rev. B* **77** 214101 (2008)
20. Steinle-Neumann G, Stixrude L, Cohen R E *Phys. Rev. B* **60** 791 (1999)
21. Barsch G R, Chang Z P *J. Appl. Phys.* **39** 3276 (1968)
22. Wallace D C *Solid State Phys.* **25** 301 (1970)
23. Marcus P M, Ma H, Qiu S L *J. Phys. Condens. Matter* **14** L525 (2002)
24. Marcus P M, Qiu S L *J. Phys. Condens. Matter* **16** 8787 (2004)
25. Qiu S L, Apostol F, Marcus P M *J. Phys. Condens. Matter* **20** 345233 (2008)
26. Marcus P M, Qiu S L *J. Phys. Condens. Matter* **21** 115401 (2009)
27. Красильников О М, Векелов Ю Х, Мосягин И Ю *ЖЭТФ* **142** 266 (2012); Krasil'nikov O M, Vekilov Yu Kh, Mosyagin I Yu *JETP* **115** 237 (2012)
28. Krasilnikov O M et al. *Comput. Matter. Sci.* **81** 313 (2014)
29. Lugovskoy A V, Belov M P, Krasilnikov O M, Vekilov Yu Kh *J. Appl. Phys.* **116** 103507 (2014)
30. Brugger K *Phys. Rev.* **133** A1611 (1964)
31. Румер Ю Б, Рывкин М Ш *Термодинамика, статистическая физика и кинетика* (М.: Наука, 1977); Rumer Yu B, Ryvkin M Sh *Thermodynamics, Statistical Physics, and Kinetics* (Moscow: Mir, 1980)
32. Nielsen O H, Martin R M *Phys. Rev. Lett.* **50** 697 (1983)
33. Nielsen O H, Martin R M *Phys. Rev. B* **32** 3792 (1985)
34. Nielsen O H *Phys. Rev. B* **34** 5808 (1986)
35. Thurston R N, in *Physical Acoustics Principles and Methods* Vol. 1, Pt. A (Ed. W P Mason) (New York: Academic Press, 1964) p. 1; Терстон Р, в кн. *Физическая акустика. Т. 1 Методы и приборы ультразвуковых исследований* Ч. А (Под ред. У Мэзона) (М.: Мир, 1966) с. 13
36. Lopuszyński M, Majewski J A *Phys. Rev. B* **76** 045202 (2007)
37. Kresse G, Furthmüller J *Phys. Rev. B* **54** 11169 (1996)
38. Perdew J P et al. *Phys. Rev. B* **46** 6671 (1992)
39. Kresse G, Joubert D *Phys. Rev. B* **59** 1758 (1999)
40. Monkhorst H J, Pack J D *Phys. Rev. B* **13** 5188 (1976)
41. Hixson R S, Fritz J N *J. Appl. Phys.* **71** 1721 (1992)
42. Ma Y et al. *J. Appl. Phys.* **102** 013525 (2007)
43. He D, Duffy T S *Phys. Rev. B* **73** 134106 (2006)
44. Dewaele A, Loubeyre P, Mezouar M *Phys. Rev. B* **70** 094112 (2004)
45. Дриц М Е (Ред.) *Свойства элементов* Кн. 2 (М.: Руда и металлы, 2003)
46. Kellwege K-H, Hellwege A M (Eds) *Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Group III Crystal and Solid State Physics* Vol. 18 (Berlin: Springer-Verlag, 1984)
47. Featherston F H, Neighbours J R *Phys. Rev.* **130** 1324 (1963)
48. Bercegeay C, Bernard S *Phys. Rev. B* **72** 214101 (2005)
49. Liakos J K, Saunders G A *Philos. Mag. A* **46** 217 (1982)

Elastic properties of solids at high pressure

Yu.Kh. Vekilov, O.M. Krasilnikov, A.V. Lugovskoy
National University of Science and Technology "MISIS",
Leninskii prosp. 4, 119049 Moscow, Russian Federation
E-mail: omkras@mail.ru, andrey.lugovskoy@gmail.com

This review examines the elastic response of solids under load. The definition of isothermal and adiabatic elastic constants of n th order ($n \geq 2$) for the loaded crystal is given. For the case of hydrostatic pressure, two techniques are proposed for calculating the second-, third- and fourth-order elastic constants from the energy–strain and stress–strain relations. As an example, using the proposed approach within the framework of the density functional theory, the second- to fourth-order elastic constants of bcc tungsten are calculated for the pressure range of 0–600 GPa.

Keywords: high pressures, metals, second- and higher-order elastic constants, equation of state, elastic phase transitions

PACS numbers: 61.50.Ks, 62.20.de, **62.50.**–p, 64.30.Ef

DOI: 10.3367/UFNr.0185.201511e.1215

Bibliography — 49 references

Received 9 April 2015, revised 11 August 2015

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **185** (11) 1215–1224 (2015)

Physics–Uspekhi **58** (11) (2015)