

Моделирование структурной стабильности α -Zr под давлением методом молекулярной динамики

© В.Ю. Трубицын, Е.Б. Долгушева, Е.И. Саламатов

Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук,
426001 Ижевск, Россия

E-mail: tvy@otf.fti.udmurtia.su

(Поступила в Редакцию 8 октября 2004 г.
В окончательной редакции 12 января 2005 г.)

На основе метода молекулярной динамики проведено исследование структурной стабильности α -Zr в широких интервалах температур и давлений. Межатомное взаимодействие описывалось парным потенциалом, вычисленным в рамках псевдопотенциальной модели Анималу. Параметры потенциала подбирались по фоновым спектрам α -Zr. Рассмотрены особенности динамики переходов α - β и α - ω при различных температурах и давлениях. Обсуждаются полученный в результате расчета гистерезис прямых и обратных переходов и его зависимость от давления и температуры. По полученным данным построены линии равновесия фаз на P - T -фазовой диаграмме.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-02-16680).

1. Введение

Разработка методов расчета электронных и фоновых состояний в рамках теории функционала электронной плотности (ТФЭП) позволяет проводить теоретическое изучение разнообразных свойств кристаллических твердых тел из первых принципов. Одним из наиболее важных и интенсивно развивающихся приложений таких расчетов является теоретическое изучение структурной стабильности кристаллов под действием высоких давлений и температур.

Зная зависящую от объема полную энергию $E(V)$ электронной подсистемы кристаллов различных структур, можно получить экспериментально наблюдаемую при низких температурах последовательность структурных превращений как в простых, так и в сложных материалах. Для описания температурной зависимости структурных фазовых переходов необходимо перейти от сравнения энергии основного состояния $E(V)$ к сопоставлению термодинамических потенциалов: свободной энергии $F(V, T)$ или при задании давления потенциалов Гиббса $G(P, T)$. Основные сложности при вычислении термодинамических потенциалов возникают при учете вкладов, обусловленных колебаниями решетки. В принципе динамические свойства решетки могут быть вычислены в рамках ТФЭП в приближении линейного отклика [1]. Тогда задача определения структурной фазовой диаграммы решается полностью из первых принципов. Несмотря на всю привлекательность такого подхода, *ab initio* колебательные спектры иногда не могут быть использованы непосредственно при расчете температурной зависимости $F(V, T)$. Такая ситуация возникает, в частности, при изучении высокотемпературных фаз кристаллов, не существующих при нулевых температурах и обладающих сильным ангармонизмом колебаний решетки. В этом случае для вычисления вклада колебательных состояний в термодинамические

потенциалы приходится использовать какие-либо приближенные схемы. Например, используя модель Дебая для вычисления энергии и энтропии колебаний решетки, мы рассчитали фазовую диаграмму циркония и ряда других металлов, хорошо согласующуюся с известными экспериментальными данными [2].

В настоящее время принято считать, что фазовый переход из высокотемпературной β -фазы в α -фазу, в которой цирконий находится при нормальных условиях ($T_{\beta \rightarrow \alpha} = 1136$ К), происходит по механизму мягкой моды (см., например, [3]). Расчеты эффективного потенциала, проведенные Ченом [3] в модели „замороженных“ фононов, показывают, что при низких температурах ОЦК-решетка, соответствующая β -фазе Zr, становится неустойчивой по отношению к поперечным колебаниям с волновым вектором $k = (1, 1, 0)$ (N -фонон) и продольным колебаниям с $k = 2/3(1, 1, 1)$ (L -фонон).

Существует несколько различных точек зрения на механизмы стабилизации высокотемпературной β -фазы циркония. С одной стороны, в работе Чена [3] сообщается о том, что частота поперечных колебаний N -фонона становится вещественной и сопоставимой с экспериментальной величиной, если учесть фонон-фононное взаимодействие N -фонона с другими модами. В свою очередь нами [4] в рамках модифицированного псевдогармонического приближения [5] было показано, что для правильного описания температурной зависимости частоты колебаний N -фонона достаточно учесть собственный ангармонизм данной моды. С другой стороны, авторы [6], решая нелинейное стохастическое уравнение типа Ланжевена для описания динамики движения L - или N -фонона, помещенного в термостат, пришли к выводу, что колебания имеют сложный характер и вообще не могут быть описаны в терминах фононов.

Расчеты эффективного потенциала для L - и N -фононов [7], проведенные в модели „замороженных“ фононов в рамках ТФЭП, показывают, что имеется корреляция

между степенью ангармоничности потенциала и давлением: при увеличении давления уменьшаются ангармоничность потенциала и как следствие температура, при которой ОЦК-цирконий становится стабильным. В той же работе показано, что переход $\alpha \rightarrow \omega$, наблюдаемый экспериментально под давлением в Zr, может быть связан с аномальной поперечной оптической модой E_{2g} точки Γ ГПУ-зоны Бриллюэна. Эффективный потенциал этой моды при увеличении давления становится сильно ангармоническим, что ведет к уменьшению частоты колебаний данной моды и нестабильности α -фазы циркония. Экспериментально такое аномальное поведение моды E_{2g} в α -Zr под давлением наблюдалось в работе [8]. Все это косвенно подтверждает важную роль мягких мод в P - T -фазовых переходах.

Таким образом, с одной стороны, имеется ряд работ, в которых отмечается значительная роль выделенных мягких мод на структурную стабильность циркония, а с другой — удается достаточно хорошо описать структурную фазовую диаграмму, используя модель Дебая для фононной подсистемы. В принципе решить вопрос о том, какую роль играют мягкие моды в фазовых переходах в цирконии, можно, проведя расчеты структурной стабильности в рамках метода молекулярной динамики (МД).

Такие расчеты для перехода $\beta \rightarrow \alpha$ в Zr были проведены в [9–11]. В этих работах исследовалась динамика перехода $\beta \rightarrow \alpha$ при нулевом давлении при использовании модельных парных потенциалов для описания межатомного взаимодействия. В целом, результаты работ показывают, что переход $\beta \rightarrow \alpha$ является мартенситным и связан со смещениями атомов, соответствующими N -фонону. К сожалению, при МД-моделировании выделить роль отдельно взятой колебательной моды довольно сложно. Это связано с тем, что в системе при высоких температурах имеется огромное число взаимодействующих колебательных мод. Одной из возможностей определения вклада той или иной мягкой моды является моделирование структурного перехода при различных давлениях и температурах.

В данной работе мы приводим результаты МД-моделирования структурной стабильности циркония в широких интервалах температур и давлений, используя парный псевдопотенциал межатомного взаимодействия Анималу.

2. Потенциал и фононные спектры

В настоящей работе межатомное взаимодействие описывалось парным потенциалом, вычисленным в рамках псевдопотенциальной модели Анималу для переходных металлов [12]. Псевдопотенциал Анималу неоднократно использовался для расчета различных физических свойств как простых, так и переходных металлов. Например, в работе [13] во втором порядке теории возмущений был проведен расчет полных энергий и равновесных атомных объемов ГЦК-, ГПУ-, ОЦК-модификаций 24 переходных элементов. В частности, для циркония удалось получить правильную (ГПУ) низкотемпературную

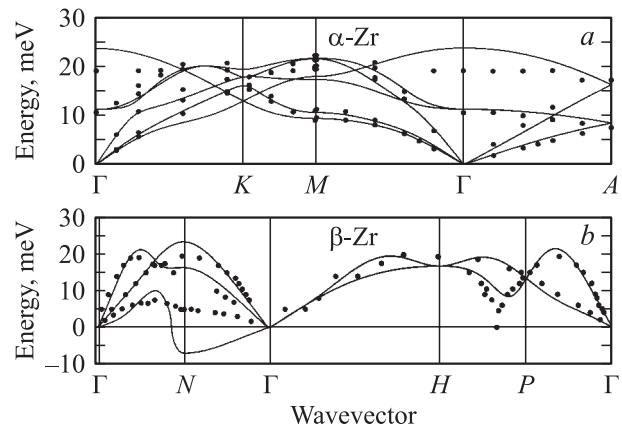


Рис. 1. Рассчитанные фононные спектры α -Zr (a) и β -Zr (b). Мнимые частоты, соответствующие нестабильным фононам, показаны как отрицательные. Точки — экспериментальные значения, взятые из работ [15,16].

фазу. Расчеты в рамках гармонического приближения температурной зависимости свободной энергии фаз, проведенные в [13], дают температуру ($T_{\text{calc}} = 1080$ K) перехода ГПУ–ОЦК в Zr, близкую к экспериментальной ($T_{\text{exp}} = 1136$ K). Применение псевдопотенциалов Анималу для МД-моделирования динамики сложных решеток, таких как высокотемпературные сверхпроводники, описано в работе [14].

Одним из достоинств данной модели псевдопотенциала является то, что в ней учитывается набор естественных физических параметров, необходимых при моделировании структурных превращений под давлением. Параметры A_i , характеризующие глубину потенциальной ямы и определяемые из спектроскопических данных, были взяты нами из работы Анималу [12] и в нашем расчете полагались неизменными. Варьируемыми параметрами были лишь элементарный объем Ω_0 и эффективная валентность Z_{eff} . Эти два параметра подбирались по экспериментальным фононным спектрам α -фазы циркония [15] и значению равновесного элементарного объема данной фазы $\Omega_0 = 23.3$ Å³.

На рис. 1 приведены фононные дисперсионные кривые α - и β -Zr, рассчитанные при значениях параметров $Z_{\text{eff}} = 3$ и $\Omega_0 = 23.3$ Å³. Суммирование при вычислении элементов динамической матрицы в расчете фононных дисперсионных кривых проводилось по шести координационным сферам. Из рис. 1, a видно, что для α -фазы наибольшее расхождение с экспериментом наблюдается в окрестности точки Γ , где теоретическое значение частоты оптической ветви примерно на 4.5 meV больше экспериментального. Такая переоценка частоты оптического фонона в точке Γ зоны Бриллюэна ГПУ Zr, Ti и Hf получается во всех расчетах с использованием парного потенциала (см., например, [17,18]). Как показано в [19], наблюдаемое в эксперименте [15] аномальное уменьшение частоты LO -колебаний в точке Γ ГПУ-циркония при уменьшении температуры связано с особенностями строения электронных зон вблизи поверхности Ферми

и не может быть точно описано в терминах псевдопотенциала. В целом наблюдается неплохое согласие вычисленного нами в модели псевдопотенциала Анималу фононного спектра α -Zr с экспериментальным. Кроме того, наши результаты сравнимы с расчетами, проведенными с использованием многочастичных межатомных потенциалов [17], и довольно хорошо воспроизводят коротковолновые акустические фононы, что важно для обеспечения стабильности решетки.

В расчете дисперсионных кривых для β -фазы Zr (рис. 1, b) акустическая ветвь вдоль направления $\Gamma-N$ (110), соответствующая поперечным колебаниям, имеет мнимые значения частот. Такое поведение акустической ветви хорошо согласуется с экспериментом [16], в котором наблюдается аномальное уменьшение частоты поперечных колебаний β -Zr вдоль направления [110] при уменьшении температуры. Это также согласуется с результатами *ab initio* расчетов, выполненных в модели „замороженных“ фононов [3,4], в которых частота колебаний моды T_{1N} получается чисто мнимой. Появление в спектре колебаний мягких мод, как правило, свидетельствует о структурной нестабильности решетки. Наличие целой ветви колебательного спектра с мнимыми частотами объясняет, почему при нормальном давлении β -фаза циркония не существует при низкой температуре. Аналогичный результат был получен в работе [17]. В остальном, как видно из рис. 1, b, псевдопотенциал Анималу, подобранный по ГПУ-фазе, хорошо воспроизводит динамические свойства и ОЦК-Zr. В частности, об этом свидетельствует наличие провала на рассчитанной дисперсионной кривой, соответствующей продольным колебаниям моды $L2/3$ [111]. Данная мода играет важную роль при превращениях циркония $\beta \rightarrow \omega$, наблюдаемых при больших давлениях.

На рис. 2 приведена плотность колебательных состояний ГПУ-Zr. Расчет плотности состояний проводился с помощью метода тетраэдров по 135 точкам в неприводимой части зоны Бриллюэна. Рассчитанная нами плотность состояний достаточно хорошо совпадает с плотностью, полученной на основе экспериментальных данных [15].

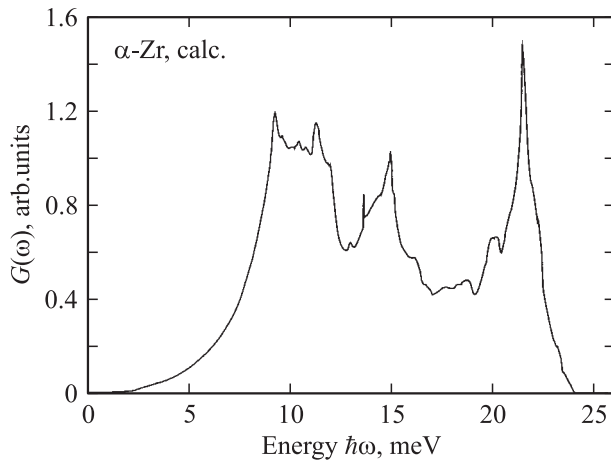


Рис. 2. Плотность состояний циркония.

Таким образом, нам удалось подобрать парный псевдопотенциал Анималу, хорошо описывающий динамические свойства как α -, так и β -циркония. Мы не стали проводить расчет фононных дисперсионных кривых для третьей наблюдаемой фазы циркония (ω -фазы), так как для этой структуры нет экспериментально измеренных фононных спектров.

В дальнейшем при МД-моделировании подобранный потенциал считался неизменным для всех фаз, температур и давлений.

3. Методика МД-моделирования

В качестве начальной атомной конфигурации задавалась ГПУ-структура с 4500 атомами и циклическими граничными условиями. После минимизации потенциальной энергии и релаксации системы кристаллит выдерживался при температуре $T = 0$ не менее $t = 10^{-12}$ s. Во всех расчетах временной шаг был равен $\delta t = 0.5 \cdot 10^{-15}$ s. Разогрев и охлаждение кристаллита моделировались путем умножения на каждом десятом временном шаге компонент скоростей атомов на коэффициент $\gamma_v = \sqrt{((T - T_s)\alpha_T + T_s)/T}$. Здесь T и T_s — текущая и требуемая температура, α_T — коэффициент, определяющий скорость изменения температуры. При расчете мы использовали значения α_T , лежащие в интервале от 0.995 до 0.999. Нагревание проводилось последовательно в несколько этапов. На каждом этапе новое задаваемое значение температуры T_s отличалось от текущего не более чем на 200 градусов. После достижения температуры T_s система выдерживалась при этой температуре, свободно эволюционируя до равновесного состояния. После этого при необходимости задавалось новое значение температуры T_s .

Моделирование переходов $\alpha \rightarrow \omega$, наблюдаемых в цирконии при высоких давлениях, проводилось при постоянной температуре. Предварительно кристаллит нагревался до необходимой температуры, приводился в равновесное состояние, затем пошагово изменялось внешнее давление P (моделирование при постоянном объеме) либо значения параметров решетки a и c на 1% (моделирование при постоянном давлении). После каждого изменения параметров P или V система приводилась в равновесное состояние при заданном значении температуры.

Система считалась приведенной в равновесие, если функция распределения по скоростям не изменялась со временем и основные параметры системы (кинетическая, потенциальная, полная энергии, минимальное расстояние между атомами и т.п.) флуктуировали за счет конечных размеров системы около некоторых средних значений, которые не менялись в течение времени порядка 10^{-12} s.

Начало структурного превращения, как правило, предварительно определялось по резкому изменению кинетической энергии кристаллита. Начальная, конечная и промежуточные фазы отслеживались по эволюции функции радиального распределения атомов (ФРРА).

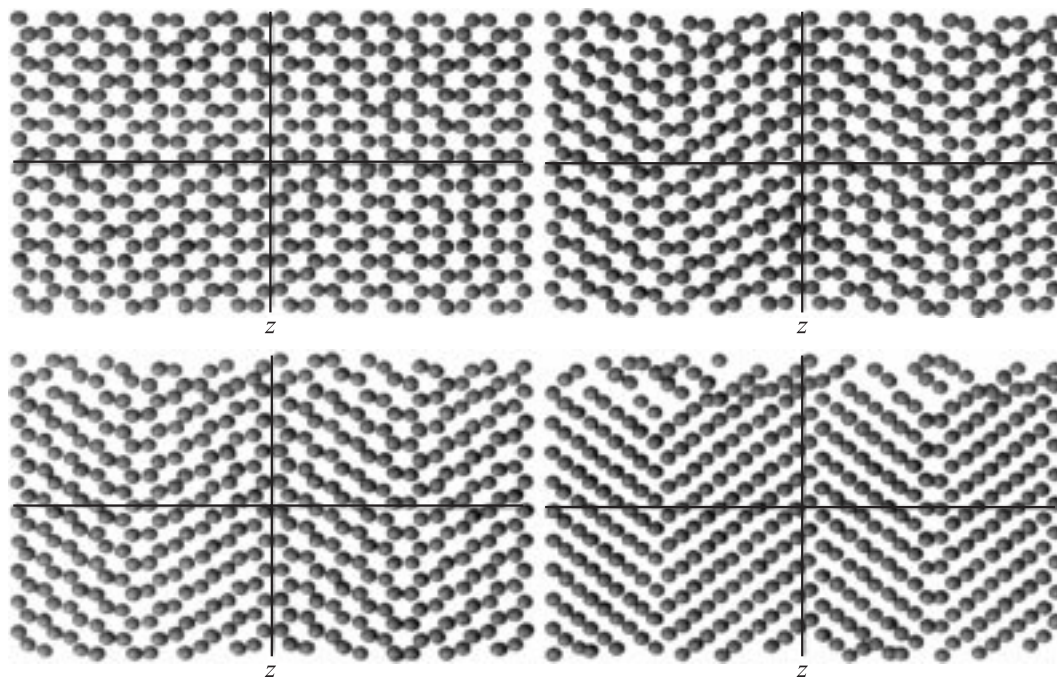


Рис. 3. Изменения кристаллической структуры Zr при переходе $\alpha \rightarrow \beta$. Пояснения в тексте.

4. Результаты расчетов

Динамику прехода $\alpha \rightarrow \beta$ можно проследить по рис. 3, где изображены мгновенные положения атомов в различные моменты времени МД-моделирования.

На верхнем левом рисунке показана исходная α -фаза с ГПУ-решеткой перед началом температурного перехода, на верхнем правом — состояние кристаллита через 300 временных шагов. Видно, что перестройка структуры начинается практически одновременно во всем объеме рассматриваемого кристаллита. При этом смещения атомов соответствуют двум типам колебаний: коротковолновым, изменяющим локальную структуру, и длинноволновым, приводящим к образованию двойниковой структуры. На нижнем левом рисунке ($\Delta t = 600$ шагов) показан момент времени, когда формирование двойников в результате структурного перехода в β -фазу в основном закончилось, хотя атомы, расположенные на границе областей, все еще сохраняют локальное окружение исходной α -фазы. И наконец, через 1000 шагов (нижний правый рисунок) происходит полная перестройка атомов на границах двойников. В дальнейшем полученная β -фаза остается стабильной в течение всего времени наблюдения.

С понижением температуры наблюдается обратный переход из β - в α -фазу. На рис. 4 приведены ФРРА и показано изменение со временем кинетической энергии кристаллита, выраженной в температурных единицах. Уменьшение кинетической энергии на начальном этапе (рис. 4, *b*) соответствует отводу тепла при МД-моделировании. После достижения температуры, близкой к 750 К, начинается перестройка атомов, что выражается в резком увеличении кинетической энергии. Как

показывает анализ атомной структуры, аналогичный проведенному для рис. 3, первый основной максимум кинетической энергии на 180 000 шаге связан с перестройкой атомов на границе двойников, затем в течение короткого промежутка времени происходит переход в ГПУ-структуру в остальной части кристаллита. Начало этого перехода совпадает с появлением второго пика на кривой кинетической энергии. Дальнейшее охлаждение приводит к возникновению однородной и стабильной α -фазы циркония. На рис. 4, *a* показаны функции радиального распределения в зависимости от времени моделирования. Числа около кривых обозначают номер шага в соответствии с рис. 4, *b*.

Кинетика мартенситного перехода из β - в α -фазу, полученная при нашем расчете, в целом согласуется с результатами, приведенными в работах [9–11]. Необходимо отметить, что в этих работах в отличие от нашей в качестве начальной конфигурации выбиралась ОЦК-структура и основное внимание было уделено моделированию перехода $\beta \rightarrow \alpha$. При таких начальных условиях идеальная ОЦК-решетка превращалась в упорядоченную систему двойников с ГПУ-структурой. В нашем случае при моделировании перехода $\beta \rightarrow \alpha$ начальная структура представляла собой систему двойников ОЦК-решетки, полученной в результате температурного перехода из α -фазы. При этих начальных условиях вновь восстановленная α -фаза имела однородную ГПУ-решетку. Это свидетельствует о том, что прямой и обратный переходы происходят по одному и тому же механизму.

Необходимо заметить, что авторам работы [10] не удалось получить переход $\alpha \rightarrow \beta$ при обычной процедуре

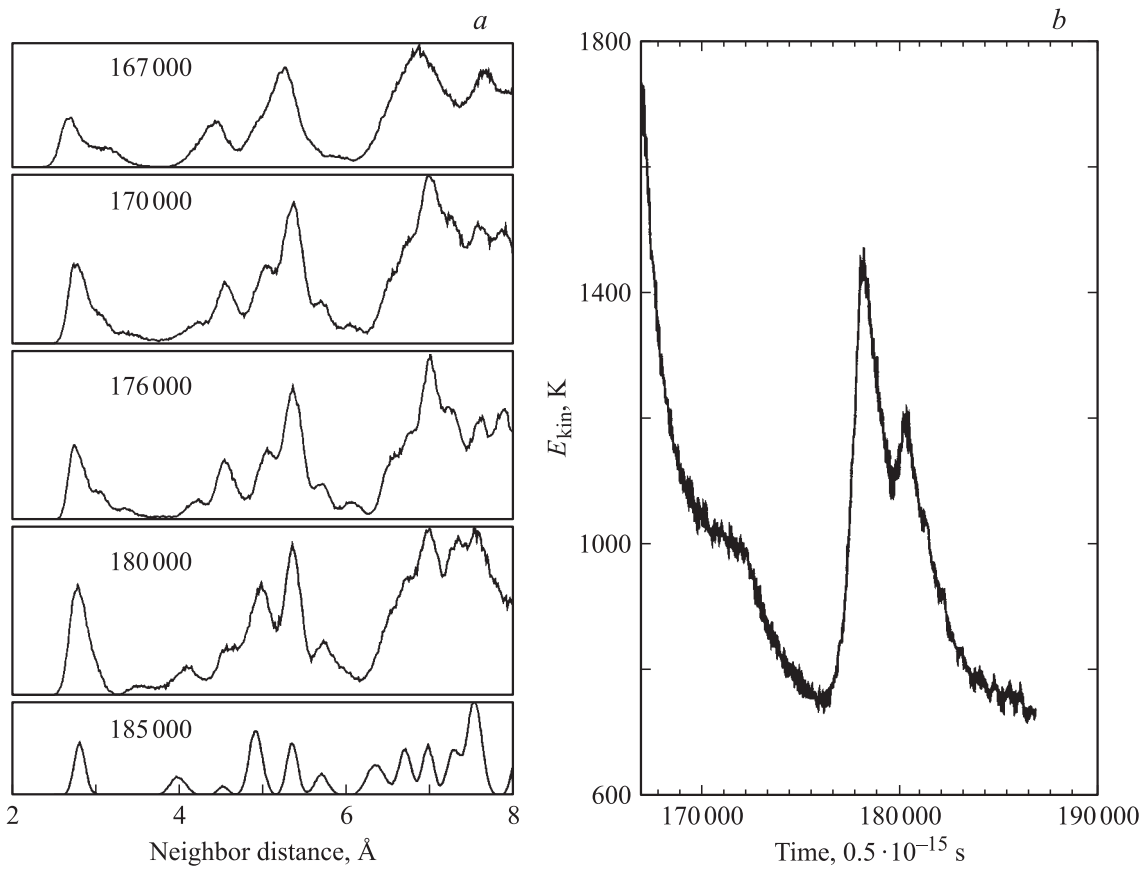


Рис. 4. Изменение функции радиального распределения атомов (a) и кинетической энергии кристаллита (b) при переходе $\beta \rightarrow \alpha$.

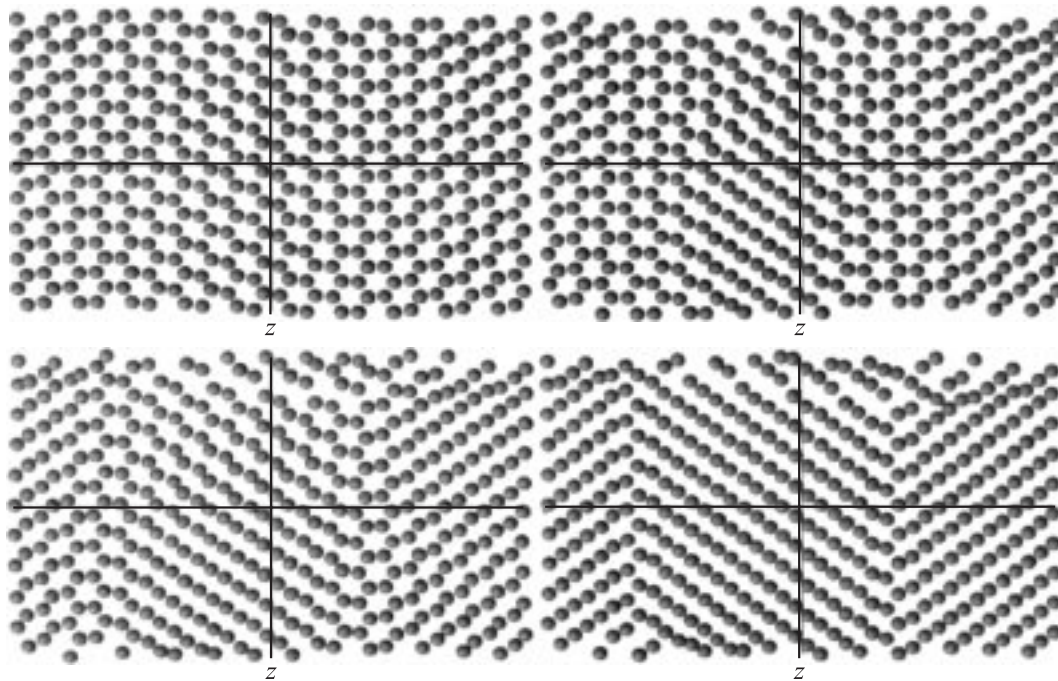


Рис. 5. Изменения кристаллической структуры Zr при переходе $\alpha \rightarrow \omega$. Пояснения в тексте.

моделирования. Переход стал возможным только после искусственного введения в систему колебаний, соответствующих T_{1N} -фонону. Но и в этом случае полученная фаза имела помимо атомов с ОЦК-окружением значительное число атомов с ГПУ-упорядочением. Невозможность получения обратного перехода $\alpha \rightarrow \beta$ авторы [10] связывают с отсутствием в ГПУ-фазе колебаний, точно соответствующих T_{1N} -фонону ОЦК-решетки. Наши расчеты больше согласуются с результатами МД-моделирования [20], в которой превращение $\alpha \rightarrow \beta$ происходит при температуре $T > 1925$ К по тому же механизму, что и мартенситный переход $\beta \rightarrow \alpha$.

Типичное изменение структуры при МД-моделировании перехода $\alpha \rightarrow \omega$ приведено на рис. 5. Как видно из этого рисунка, в исходной матрице α -фазы с ГПУ-решеткой (верхний левый рисунок) через 640 шагов появляются области со структурой, отличной от ГПУ (верхний правый рисунок). Затем наблюдается рост зародышей новой фазы (нижний левый рисунок, $\Delta t = 640$), и через 1820 шагов (нижний правый рисунок) новая фаза образуется во всем кристаллите. Таким образом, из нашего расчета следует, что в отличие от превращения $\alpha \rightarrow \beta$ переход в ω -фазу происходит, скорее, по механизму образования зародышей новой фазы и последующего их роста. При этом время, необходимое для полного превращения, примерно в 2 раза больше времени, необходимого для перехода $\alpha \rightarrow \beta$. Отметим также, что и $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -, и $\alpha \rightleftharpoons \omega$ -превращения являются сдвиговыми, т.е. превращения полностью происходят за счет небольших смещений атомов.

Для определения области структурной стабильности α -Zr в зависимости от давления и температуры была проведена серия МД-расчетов при различных внешних условиях (P, T). Моделирование переходов $\alpha \rightleftharpoons \beta$ проводилось при постоянном давлении P_i с пошаговым изменением температуры, как было описано выше. Начало перехода определялось по резкому изменению кинетической энергии и элементарного объема, а также по изменению ФРРА. Моделирование переходов $\alpha \rightleftharpoons \omega$ проводилось при постоянной температуре T_i , при этом давление изменялось пошагово. Начало перехода также определялось по скачку кинетической энергии и контролировалось по изменению элементарного объема и ФРРА. Полученные результаты приведены на рис. 6. Положение символов на рисунке соответствует значениям пар (P_i, T_i) , полученных в процессе МД-моделирования. Квадратами обозначены экспериментальные данные [21–25]. Следует отметить, что экспериментальные значения давления, соответствующие переходу в ω -фазу при комнатной температуре, значительно различаются у разных авторов и зависят от условий проведения эксперимента. Согласно данным работы [21], давление равновесия превращения $\alpha \rightleftharpoons \omega$, полученное в опытах со сдвиговыми деформациями, составляет 22 kbar. Эксперименты, проведенные в работах [22,25] с помощью измерения электросопротивления

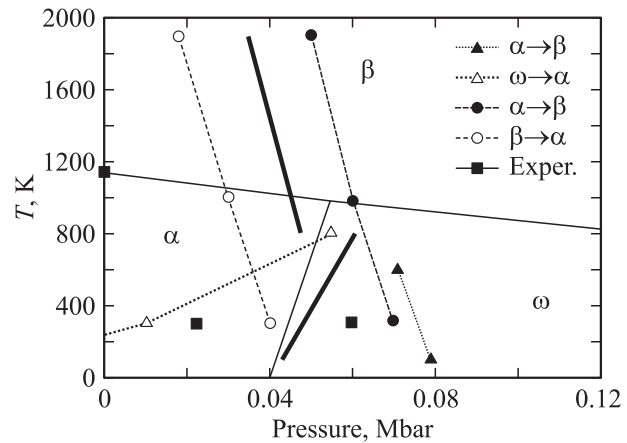


Рис. 6. Область стабильности α -фазы Zr, полученная при молекулярно-динамическом моделировании.

при квазигидростатическом сжатии циркония, дают гораздо большие значения давления — от 50 до 70 kbar. На рис. 6 мы привели крайние экспериментальные значения. Тонкими сплошными линиями условно разделены области стабильности α -, β - и ω -фаз Zr. Темными кружками и треугольниками обозначены прямые переходы из α -фазы соответственно в β - и ω -фазы, полученные при нашем МД-моделировании. Светлыми кружками и треугольниками отмечены точки, в которых начинается обратный переход в α -фазу.

Как видно из этого рисунка, имеется значительный гистерезис прямого и обратного превращений как для $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -, так и для $\alpha \rightleftharpoons \omega$ -перехода, причем если величина гистерезиса для перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$ практически не зависит от температуры и давления, то для перехода $\alpha \rightleftharpoons \omega$ наблюдается сильная температурная зависимость. Наличие значительного гистерезиса при комнатных температурах в наших МД-расчетах хорошо согласуется с экспериментальным фактом существования метастабильной ω -фазы при атмосферном давлении после снятия давления.

В отличие от эксперимента переход из α - в β -фазу наблюдался нами только под давлением, тогда как обратный переход был получен и при нормальном давлении. На рис. 6 мы дополнительно привели линии раздела фаз, соответствующие среднему положению между прямым и обратным переходами (жирные линии). Необходимо отметить, что во всех случаях наклон линии равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta$ намного больше экспериментального. Это может быть связано с тем, что в расчетах потенциал межатомного взаимодействия не менялся с давлением, а также с тем, что при МД-моделировании невозможно учесть вклад от электронной энтропии. Как следует из работы [26], электронная энтропия играет значительную роль в стабилизации высокотемпературной ОЦК-фазы. Наш *ab initio* расчет [2] фазовой диаграммы циркония показывает, что учет электронной энтропии понижает температуру перехода $\alpha \rightarrow \beta$ при атмосферном давлении примерно на 400 К. Поскольку разность энтропии двух фаз $\Delta S = S_\alpha - S_\beta$ уменьшается с давлением,

при больших давлениях роль электронной энтропии становится незначительной. По нашему мнению, это основная причина, по которой температура перехода α - β , полученная нами при МД-моделировании, близка к экспериментальным данным при высоких давлениях и значительно расходится с ними в области низких давлений.

Из анализа изменения величины гистерезиса следует, что при переходе α - β глубина энергетической ямы исходной α -структуры обратно пропорциональна давлению, т.е. при переходе $\alpha \rightarrow \beta$ высота энергетического барьера, отделяющего α -структуру от β -фазы, с увеличением давления уменьшается. При уменьшении давления увеличивается высота барьера для β -фазы.

Совершенно по-другому изменяется высота барьера при превращении α - ω . Переход из α - в ω -фазу сопровождается уменьшением энергетического барьера со стороны α -фазы при увеличении давления. Это следует из отрицательного наклона линии раздела фаз (темные треугольники на рис. 6). Обратный переход (светлые треугольники на рис. 6) сопровождается уменьшением барьера со стороны ω -фазы при уменьшении давления. Различная зависимость высоты барьера от давления при прямом и обратном переходе α - ω свидетельствует о том, что, хотя и тот, и другой переход является сдвиговым, неустойчивость решеток связана с различной комбинацией колебательных мод.

5. Заключение

В настоящей работе приведен расчет структурной стабильности α -Zr в широких интервалах температур и давлений с помощью МД-моделирования. Результаты моделирования показывают, что использование парного потенциала позволяет достаточно хорошо описать динамику перехода между фазами α - β и α - ω . В частности, структурные превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ и $\alpha \rightleftharpoons \omega$ происходят за счет небольших смещений атомов, связанных с наличием как коротковолновых, определяющих локальную структуру после перехода, так и длинноволновых колебаний, приводящих к образованию крупномасштабных структур типа двойников. Прямой переход $\alpha \rightarrow \beta$ на начальном этапе идет за счет образования двойниковой системы, в которой происходит перестройка структуры в объеме двойников, тогда как в ближнем порядке на границах двойников по-прежнему остается исходная ГПУ-решетка. Последующие изменения целиком связаны с перестройкой и движением границы двойников. Обратный переход ($\beta \rightarrow \alpha$) при понижении температуры из высокотемпературной ОЦК-фазы начинается с перестройкой границ двойников и образования на границах в ближнем порядке ГПУ-структуры с последующим быстрым переходом в α -фазу во всей оставшейся области кристаллита. С увеличением давления температура перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$ понижается. Однако наклон линии раздела этих фаз значительно больше экспериментального, что может быть связано с отсутствием вклада электронной энтропии при МД-моделировании.

Совершенно по другому механизму происходит переход из α - в ω -фазу. Образование новой фазы здесь начинается также в связи с фоновой неустойчивостью, но происходит в несколько этапов. Сначала в объеме кристаллита образуются небольшие участки новой фазы, которые медленно растут с образованием полосатой структуры, состоящей из полос начальной и конечной фаз. С течением времени размер полос с начальной ГПУ-структурой уменьшается, а области с вновь сформировавшейся структурой продолжают расти. В результате получается новая фаза с двойниковой структурой во всем кристаллите.

Расчеты, проведенные при различных давлениях, показывают, что общая картина α - β и α - ω -переходов остается неизменной и связана с одними и теми же смещениями атомов при различных давлениях.

Необходимо отметить, что в данной работе мы предполагали, что потенциал межатомного взаимодействия не зависит от давления. Однако нами были проведены тестовые расчеты с псевдопотенциалами при различных значениях эффективного заряда Z_{eff} и объема Ω_0 , чтобы проследить, как влияет изменение межатомного парного потенциала на механизмы переходов. Как показывают эти расчеты, небольшие изменения потенциала не меняют общей картины механизмов перехода, а сказываются только на положении на P - T -диаграмме линий равновесия между различными фазами.

Список литературы

- [1] S.Y. Savrasov. Phys. Rev. B **54**, 23, 16 470 (1996).
- [2] S.A. Ostanin, V.Yu. Trubitsin. Phys. Rev. B **57**, 21, 13 485 (1998).
- [3] Y. Chen, C.-L. Fu, K.-M. Ho, B.N. Harmon. Phys. Rev. B **31**, 10, 6775 (1985).
- [4] S.A. Ostanin, E.I. Salamatov, V.Yu. Trubitsin. Phys. Rev. B **57**, 9, 5002 (1998).
- [5] E.I. Salamatov. Phys. Stat. Sol. (b) **197**, 323 (1996).
- [6] Yu.N. Gornosyrev, M.I. Katsnelson, A.V. Trefilov, S.V. Tret'yakov. Phys. Rev. B **54**, 5, 3286 (1996).
- [7] S.A. Ostanin, E.I. Salamatov, V.Yu. Trubitsin. High Press. Res. **17**, 385 (2000).
- [8] H. Olijnyk, A.P. Jephcoat. Phys. Rev. B **56**, 17, 10 751 (1997).
- [9] U. Pinsook, G.J. Ackland. Phys. Rev. B **58**, 17, 11 252 (1998).
- [10] U. Pinsook, G.J. Ackland. Phys. Rev. B **59**, 21, 13 642 (1999).
- [11] Ю.Н. Горностырев, М.И. Кацнельсон, А.Р. Кузнецов, А.В. Трефилов. Письма в ЖЭТФ **70**, 6, 376 (1999).
- [12] A.O. Animalu. Phys. Rev. B **8**, 8, 3542 (1973).
- [13] А.А. Кацнельсон, О.М. Татаринская, М.М. Хрушов. ФММ **64**, 4, 655 (1986).
- [14] Е.Б. Долгушева, В.Г. Чудинов, А.Г. Чирков. ФТТ **41**, 10, 1729 (1999).
- [15] C. Stassis, J. Zarestky, D. Arch, O.D. McMasters, B.N. Harmon. Phys. Rev. B **18**, 6, 2632 (1978).
- [16] A. Heiming, W. Petry, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H.R. Schober, G. Vogl. Phys. Rev. B **43**, 13, 10 948 (1991).
- [17] F. Willaime, C. Massobrio. Phys. Rev. B **43**, 14, 11 653 (1991).
- [18] В.Г. Вакс, В.Г. Капинос, Ю.Н. Осейцкий, Г.Д. Самолук, А.В. Трефилов. ФТТ **31**, 3, 139 (1989).

- [19] S.H. Liu, C. Stassis, K.-M. Ho. *Phys. Rev. B* **24**, 9, 5093 (1981).
- [20] F. Willaime, C. Massobrio. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 20, 2244 (1989).
- [21] В.А. Зильберштейн, Н.Л. Чистотягина, А.А. Жаров, Н.С. Гришин, Э.И. Эстрин. *ФММ* **39**, 2, 445 (1975).
- [22] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura. *J. Phys. Soc. Jap.* **59**, 11, 3843 (1990).
- [23] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura. *J. Phys. Soc. Jap.* **60**, 10, 3211 (1991).
- [24] Е.Ю. Тонков. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. Наука, М. (1979). С. 103–105.
- [25] A. Jayaraman, W. Klement, G.C. Kennedy. *Phys. Rev.* **131**, 2, 644 (1963).
- [26] E.G. Moroni, G. Grimvall, T. Jarlborg. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 15, 2758 (1996).