

# Молекулярно-динамический расчет ангармонических свойств колебательного спектра ОЦК-Zr под давлением

© В.Ю. Трубицын, Е.Б. Долгушева

Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук,  
426000 Ижевск, Россия

E-mail: tvynew@otf.pti.udm.ru

(Поступила в Редакцию 23 августа 2006 г.)

С использованием метода молекулярной динамики с парным псевдопотенциалом Анималу при фиксированной температуре  $T = 500$  К была исследована структурная стабильность и динамика решетки ОЦК-фазы высокого давления циркония при различных значениях объема. Вычисленные из молекулярно-динамического расчета дисперсионные кривые колебательного спектра при различных значениях объема сравниваются с фоновым спектром в гармоническом приближении. Показано, что при уменьшении объема происходит плавное возрастание всех частот колебательного спектра, причем ОЦК-цирконий остается сильноангармоничным вдоль всех линий высокой симметрии зоны Бриллюэна и во всем рассмотренном интервале изменений объема. В частности, вблизи границы структурной неустойчивости ОЦК-Zr при  $T = 500$  К и  $V = 0.87V_0$  происходит значительное смягчение сильноангармонического  $N_{T1}$ -фонона. Под давлением, при уменьшении объема до  $V = 0.73V_0$  ангармонические поправки для этого фонона уменьшаются почти на порядок и ангармоническими становятся фононы в окрестности точки  $H$  зоны Бриллюэна. Рассчитана зависимость затухания фононов  $T_1$ -моды от давления вдоль направления [110].

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

PACS: 63.20.Ry, 05.10.Gg, 63.20.Kr, 71.15.Nc

## 1. Введение

В течение последнего десятилетия структурная стабильность металлов, в которых при высокой температуре реализуется ОЦК-фаза, является предметом интенсивных исследований. В настоящее время установлено, что в таких металлах стабильность высокотемпературной ОЦК-фазы обеспечивается сильным ангармонизмом, эффекты которого наиболее ярко проявляются вблизи фазовых переходов в области высоких температур. Цирконий является одним из наиболее удобных элементов для теоретического изучения влияния ангармонизма колебательных мод на структурную стабильность переходных металлов. Известно, что  $\beta$ -фаза Zr при атмосферном давлении становится неустойчивой при температуре ниже 1136 К [1]. Эксперименты по неупругому рассеянию медленных нейтронов [2] показывают, что в ОЦК-Zr вблизи перехода  $\beta \rightarrow \alpha$  при уменьшении температуры наблюдается смягчение поперечной  $T_1$ -моды в точке  $N$  зоны Бриллюэна ( $\mathbf{k} = 1/2$  [110],  $N$ -фонон). Такое необычное поведение частоты с изменением температуры связано с сильным ангармонизмом данной моды. Впервые теоретически это показал Чен [3], который рассчитал изменение полной энергии электронной подсистемы кристалла при смещениях атомов, соответствующих  $N_{T1}$ -моды (модель замороженных фононов). Полученный им потенциал для  $N$ -фонона имел сильноангармонический двухъямный вид. В результате было установлено, что в гармоническом приближении (ГП) квадрат частоты фонона отрицателен, следовательно, ОЦК-решетка в этом приближении нестабильна. С ис-

пользованием теории возмущений для ангармонических эффектов в этой же работе было показано, что при учете вкладов третьего и четвертого порядка происходит перенормировка частоты колебаний  $N_{T1}$ -моды и при  $T = 1400$  К частота колебаний становится положительной и совпадает с экспериментальным значением. Причем смещение частоты колебаний в положительную область значений и стабильность решетки обеспечивают только вклады четвертого порядка, связанные со взаимодействием  $N$ -фонона с другими фононами ветви  $T_1$ . Использование модели замороженных фононов оказалось чрезвычайно плодотворным для описания ангармонических эффектов в цирконии и позволило понять особенности структурных превращений в цирконии как при атмосферном давлении [3], так и под давлением [4].

К сожалению, модель замороженных фононов может быть применена только для небольшого числа выделенных точек зоны Бриллюэна и не дает ответа на вопрос об ангармонизме решетки в целом. В работе [5] с использованием феноменологической модели потенциала Борна-Майера и ангармонических однофононных функций Грина были рассчитаны собственные энергии, сдвиги частот и характерные времена жизни фононов, а также спектры неупругого рассеяния по всей зоне Бриллюэна  $\beta$ -Zr и  $\beta$ -Ti. Было показано, что сильное квазиупругое рассеяние вблизи точек с векторами  $\mathbf{k} = 1/2$  [110] и  $\mathbf{k} = 2/3$  [111] ( $L$ -фонон) связано с ангармоническим уширением спектральных пиков и уменьшением времени жизни этих низкоэнергетических фононов до величины порядка периода колебаний. Расчет функций Грина в работе ограничивался учетом

только трех и четырех фононных слагаемых. Вклады от более высоких порядков не учитывались. Использование теории возмущений для анализа ангармонических поправок предполагает, что характерные амплитуды  $d$  тепловых колебаний атомов значительно меньше периода решетки  $a$ , т.е.  $d/a \ll 1$ . Тем не менее, как показано в работах [6,7], в цирконии для некоторых мод (например, для фононов с  $\mathbf{k} = 2/3 [111]$ ) смещения в течение одного периода равны межатомному расстоянию. В этом случае возможно нарушение фононной картины, выражающееся, в частности, в появлении сложной многопиковой структуры спектральной плотности колебаний (СПК). В работе [7] нами показано, что наличие даже одной сильноангармонической моды приводит к появлению „наведенного“ ангармонизма в других колебательных модах, которые в отсутствие взаимодействия являются почти гармоническими. Для описания таких колебаний с помощью функций Грина при суммировании необходимо учитывать члены еще более высоких порядков, чем третий и четвертый. Следовательно, можно утверждать, что динамика сильноангармонических кристаллов типа Zr, Ti, Hf все еще остается малоизученной.

Дополнительную информацию о влиянии ангармонизма на стабильность кристаллов можно получить, исследуя колебательные спектры под давлением. К сожалению, в настоящее время отсутствуют экспериментальные исследования такого рода. Теоретические исследования зависимости сильноангармонических  $N$ - и  $L$ -колебательных мод от давления, проведенные в работах [4,8], показывают, что эффективный потенциал, вычисленный в модели замороженных фононов, существенно меняется под давлением и при сильном сжатии может стать почти гармоническим. Исследования изменения колебательных спектров Zr, за исключением расчетов в точках Г, L и N зоны Бриллюэна, при воздействии давления отсутствуют.

Ответить на вопрос о том, какое влияние оказывает давление на колебательные спектры  $\beta$ -Zr, можно, проведя расчеты при различных значениях давления, основываясь на методе молекулярной динамики (МД). При нулевом давлении подобные расчеты были выполнены для  $\beta$ - и  $\alpha$ -Zr с использованием, модельных парных потенциалов [9] и с многочастичными потенциалами — в работах [10–12]. Согласно  $P$ - $T$ -фазовой диаграмме [1], температурная граница стабильности  $\beta$ -Zr при увеличении давления понижается и при 30 GPa ОЦК-цирконий остается стабильным при комнатной температуре [13,14]. В настоящее время отсутствуют экспериментальные систематические исследования границы стабильности ОЦК-фазы циркония при высоких давлениях и различных температурах. Поэтому представляет интерес определение границы стабильности ОЦК-фазы циркония из МД-расчетов при изменении давления и фиксированной температуре. Помимо стандартного исследования структурной стабильности (см., например, работы [9–12]) МД-расчеты могут быть использованы для изучения ангармонических эффектов вблизи

фазового перехода. Сравнивая результаты МД-расчета дисперсионных кривых с результатами, полученными в ГП, можно найти сдвиги частот, связанные с ангармоническими поправками. Так как в МД-расчете учтены взаимодействия всех атомов, то, естественно, отсутствуют проблемы, связанные с параметром  $d/a$ , возникающие в ангармонической теории возмущений. Метод восстановления дисперсии колебательного спектра из МД-моделирования может дать информацию о степени ангармонизма в целом по зоне Бриллюэна.

В настоящей работе представлены результаты серии МД-расчетов, проведенных при  $T = 500$  К и различных значениях объема  $V$ , меняющегося от  $0.87V_0$  до  $0.73V_0$  ( $V_0 = 23.5 \text{ \AA}^3$  — равновесный объем при атмосферном давлении и  $T = 1136$  К [1]). Кроме того, в работе последовательно рассмотрены изменения дисперсионных кривых колебательных спектров циркония, вычислены сдвиги частот, связанные с ангармоническими поправками, и определены времена жизни фононов в зависимости от давления вдоль линий высокой симметрии зоны Бриллюэна ОЦК-решетки.

## 2. Методы расчета

2.1. Молекулярная динамика. В настоящей работе для МД-моделирования  $\beta$ -фазы Zr строился кристаллит с идеальной ОЦК-структурой, состоящий из  $24 \times 24 \times 24$  элементарных ячеек (27 648 атомов). Во всех вариантах расчета вдоль направлений  $x$ ,  $y$ ,  $z$  использовались циклические граничные условия. В процессе МД-моделирования при достижении температуры  $T = 500$  К система свободно эволюционировала до равновесного состояния. Равновесие считалось достигнутым, если функция распределения по скоростям не изменялась со временем и основные характеристики системы (кинетическая, потенциальная, полная энергия, минимальное расстояние между атомами и т.п.) флуктуировали за счет конечных размеров системы около некоторых средних значений, которые не менялись в течение времени порядка  $10^{-12}$  с. Шаг по времени при МД-моделировании был равен  $\delta t = 1 \cdot 10^{-15}$  с. Координаты всех атомов системы сохранялись для последующих расчетов через каждые 10 временных шагов. Межатомное взаимодействие описывалось подобранным нами ранее [15] парным потенциалом, построенным в рамках псевдопотенциальной модели Анималу для переходных металлов [16]. Для подгонки псевдопотенциала использовался экспериментальный фононный спектр ГПУ-фазы циркония [17]. С помощью этого парного потенциала в работе [15] МД-методом нам удалось описать структурную стабильность ГПУ-Zr в широком интервале температур и давлений, получить переход из  $\alpha$ - в  $\beta$ -фазу и обратно, а также построить границы фазовых переходов на  $P$ - $T$ -диаграмме. Кроме того, было получено хорошее согласие вычисленных через динамическую матрицу фононных спектров ОЦК- и

ГПУ-Zr с результатами экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов [2,17].

2.2. Расчет дисперсионных кривых в одноатомной решетке на основе МД-данных. Одной из привлекательных особенностей МД является возможность достаточно просто рассчитать дисперсионные кривые фононных спектров. Для моноатомного металла с ОЦК-решеткой временная эволюция смещения атомов в нормальных координатах может быть определена из МД-данных следующим образом [18]:

$$\alpha_{\mathbf{k}}(t) = \sum_i [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{l}_i] \mathbf{e}_{\mathbf{k}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_i), \quad (1)$$

где  $\mathbf{l}_i$  — равновесные позиции атомов кристаллита, полученные путем усреднения координат каждого  $i$ -го атома по всему рассматриваемому временному интервалу;  $\mathbf{r}_i$  — координаты  $i$ -го атома в текущий момент времени, взятые из МД-расчета при заданной температуре и давлении. Векторы поляризации  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}$  для выбранной моды с волновым вектором  $\mathbf{k}$  вычислялись в ГП одновременно с фононным спектром. Необходимые для этого параметры решетки брались из соответствующего МД-расчета, проведенного при заданном давлении и температуре.

Так как при МД-моделировании кристаллит имеет конечный размер, волновой вектор может принимать только определенные дискретные значения

$$\mathbf{k} = \left( \frac{2\pi n_a}{a}, \frac{2\pi n_b}{b}, \frac{2\pi n_c}{c} \right), \quad (2)$$

где  $n_a, n_b, n_c$  есть целые числа, изменяющиеся от единицы до значения, равного числу элементарных ячеек в кристаллите вдоль соответствующих направлений  $a, b, c$  (в нашем случае от 1 до 24). Все расчеты в настоящей работе были проведены для четырех высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна ОЦК-структуры  $\Gamma-N, N-\Gamma, \Gamma-H$  и  $H-P-\Gamma$  с волновыми векторами:  $\mathbf{k}_1 = [\xi\xi2\xi], \mathbf{k}_2 = [\xi\xi0], \mathbf{k}_3 = [00\xi], \mathbf{k}_4 = [\xi\xi\xi]$ .

СПК для выбранной моды с волновым вектором  $\mathbf{k}$  определялась с помощью процедуры быстрого Фурье-преобразования функции  $\alpha_{\mathbf{k}}(t)$ . Усреднение координат проводилось по временному интервалу, равному 40 ps.

В случае гармонических колебаний Фурье-преобразование дает  $\delta$ -функцию на определенной частоте  $\omega_{\mathbf{k}}$ . С повышением температуры в результате ангармонического взаимодействия энергия конкретной моды не сохраняется, а может передаваться другим колебательным модам. Это приводит к уширению пиков СПК, а в случае сильного ангармонизма — к появлению тонкой структуры или даже дополнительных пиков на кривой спектральной плотности. Кроме того, ангармонизм проявляется в сдвиге положений пиков по частоте. Появление в результате ангармонических взаимодействий мод дополнительных пиков или тонкой структуры на кривой СПК затрудняет однозначное определение энергии фонона. В настоящей работе в качестве частоты ангармонического фонона мы выбирали частоту, при которой СПК выбранной моды с вектором  $\mathbf{k}$  максимальна.

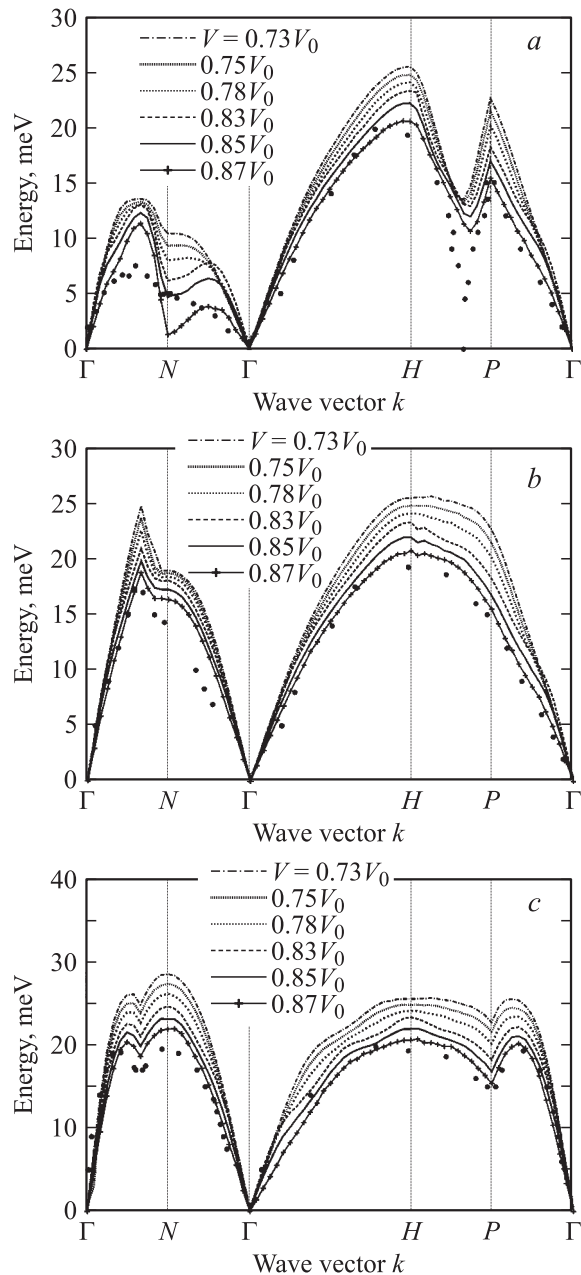
Таким образом, данный метод можно использовать для теоретического расчета дисперсионных кривых колебательных спектров при различных температурах и давлениях. Преимуществом его является то, что он позволяет изучать не только гармонические, но и сильноангармонические колебания, возникающие при высоком давлении и температуре или вблизи границы фазового перехода, когда смещения атомов из положения равновесия довольно значительные.

### 3. Результаты расчета и их обсуждение

Для выбранного в нашем МД-расчете потенциала межатомного взаимодействия и размера кристаллита получено, что при  $T = 500$  К ОЦК-решетка Zr становится неустойчивой при объеме  $V > 0.87V_0$ . Этот результат хорошо согласуется с теоретическим расчетом фазовой диаграммы [8], из которого следует, что при температуре  $T = 500$  К ОЦК-цирконий становится неустойчивым при давлении меньше 18 ГПа. Согласно уравнению состояния, этой величине давления соответствует значение объема  $V \approx 0.86V_0$ . Далее обсуждаются результаты серии МД-расчетов, проведенных при  $T = 500$  К и различных значениях объема  $V$ , меняющегося от  $0.87V_0$  до  $0.73V_0$ .

Рассчитанные описанным в предыдущем разделе способом фононные дисперсионные кривые  $\beta$ -Zr при различных значениях объема и температуре  $T = 500$  К приведены на рис. 1. Для наглядности и удобства обсуждения каждая из трех ветвей фононного спектра представлена на отдельной части рисунка: самая нижняя по энергии (или частоте) ветвь изображена на рис. 1, *a*, ветвь с максимальной при заданном значении волнового вектора частотой колебаний — на рис. 1, *c*, полоса спектра с промежуточным значением частоты — на рис. 1, *b*. На этих же рисунках точками обозначены соответствующие этим ветвям экспериментальные данные, полученные в работе [2] при атмосферном давлении и температуре  $T = 1400$  К.

Как видно из рис. 1, с уменьшением объема для волновых векторов вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна ОЦК-решетки наблюдается возрастание значений частот колебаний всех ветвей спектра. Наибольшие изменения спектра происходят в симметричных точках зоны Бриллюэна с максимальными волновыми векторами (точки  $H, N, P$ ). Характерный для циркония „провал“ частоты колебаний вдоль направления  $[111]$ , соединяющего точки  $H-P$ , присутствует при всех рассмотренных объемах. Однако значение частоты колебаний в точке с волновым вектором  $\mathbf{k} = 2/3 [111]$  примерно в 2 раза больше экспериментального. Как известно, данной моде колебаний соответствуют смещения цепочек атомов вдоль направления  $[111]$ . Из *ab initio* расчетов [19] следует, что низкие частоты колебаний обусловлены слабым взаимодействием между этими цепочками, которое в свою очередь возникает



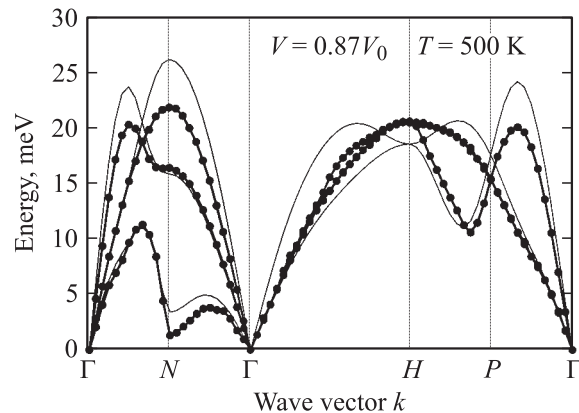
**Рис. 1.** Фононные дисперсионные кривые вдоль основных направлений зоны Бриллюэна ОЦК-Zr, вычисленные при температуре  $T = 500$  К и различных значениях объема. Точками отмечены экспериментальные значения частот [2], полученные при атмосферном давлении и  $T = 1400$  К.

из-за сильной анизотропии распределения электронной плотности валентных  $d$ -электронов. По этой причине использование сферически симметричного парного потенциала в МД-моделировании является достаточно грубым приближением, что и отражается в 2 раза завышенном значении частот колебаний в точке  $\mathbf{k} = 2/3 [111]$  в нашем расчете. Анализируя дисперсионные кривые в целом по зоне Бриллюэна и учитывая, что экспериментальные значения частот [2] получены при атмосферном давлении и более высокой температуре, мы можем

утверждать, что наш расчет дает несколько завышенные значения частот колебаний.

Наиболее существенные изменения спектра при увеличении объема наблюдаются в первой полосе в окрестности точки  $N$  ( $\mathbf{k} = 1/2 [110]$ ) рис. 1, *a*. А именно, при объеме  $V = 0.87V_0$  происходит значительное уменьшение частот поперечных колебаний  $N_{T1}$ -моды. Как известно, такое смягчение колебательных мод приводит к структурной неустойчивости и хорошо согласуется с тем фактом, что ОЦК-решетка при МД-моделировании становится неустойчивой для значений  $V > 0.87V_0$ . Роль поперечной колебательной  $N_{T1}$ -моды в мартенситном фазовом переходе  $\beta \rightarrow \alpha$  при атмосферном давлении достаточно подробно исследовалась в целой серии работ в рамках как *ab initio* расчетов [3,4], так и МД-расчетов [10]. В настоящее время считается установленным, что именно эта мода ответственна за данный переход в цирконии. Наш расчет показывает, что и при высоких давлениях данная колебательная мода играет значительную роль в структурной неустойчивости ОЦК-циркония вблизи границы фазового перехода.

Рассмотрим более подробно колебательный спектр при  $V = 0.87V_0$ , приведенный на рис. 2. В отличие от предыдущего рисунка здесь изображены одновременно все три ветви (полосы) колебаний. Жирные линии с кружками — результаты МД-расчета. Тонкими сплошными линиями изображены результаты расчета фононного спектра ОЦК-циркония в ГП. Фононный спектр в ГП вычислялся с помощью диагонализации динамической матрицы, рассчитанной в приближении парного потенциала. Необходимо заметить, что как МД-, так и ГП-расчеты выполнены при одном и том же значении объема элементарной ячейки с использованием одного и того же парного потенциала. Таким образом, все отличия в дисперсионных кривых на рис. 2 связаны с влиянием ангармонических поправок при температуре 500 К.

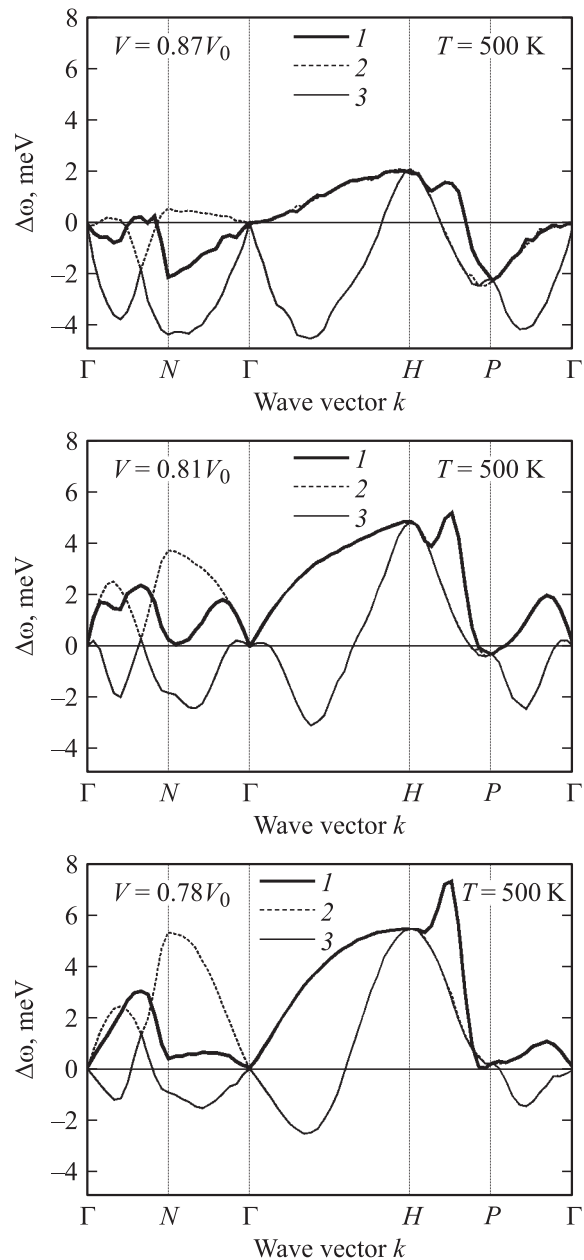


**Рис. 2.** Фононные дисперсионные кривые ОЦК-Zr, вычисленные при объеме  $V = 0.87V_0$  и температуре  $T = 500$  К по методу, описанному в тексте (жирные кривые с кружками). Тонкие сплошные линии — результаты расчета в гармоническом приближении.

Как видно из рис. 2, результаты МД-расчета в целом неплохо совпадают с результатами гармонического расчета. Оба расчета дают практически одну и ту же частоту колебаний для первой и второй полосы спектра вдоль направления  $\Gamma-N$  [112], для второй полосы направления  $N-\Gamma$  [110], а также для длинноволновых колебаний с небольшими значениями волновых векторов (окрестности точки  $\Gamma$ ). Наибольшие расхождения в колебательных спектрах наблюдаются для продольных колебаний в окрестности точек  $\mathbf{k} = 1/2[110]$  ( $N$ ) и  $\mathbf{k} = 2/3[111]$  ( $P-\Gamma$ ), продольных колебаний вдоль всего направления [001] ( $\Gamma-H$ ), а также поперечных колебаний в окрестности точки  $\mathbf{k} = 1/2[112]$  (третья полоса направления  $\Gamma-N$ ). Отметим, что для всех этих областей зоны Бриллюэна, кроме точки  $H$ , частота колебаний, определенная из МД-расчета, меньше, чем частота, полученная в ГП.

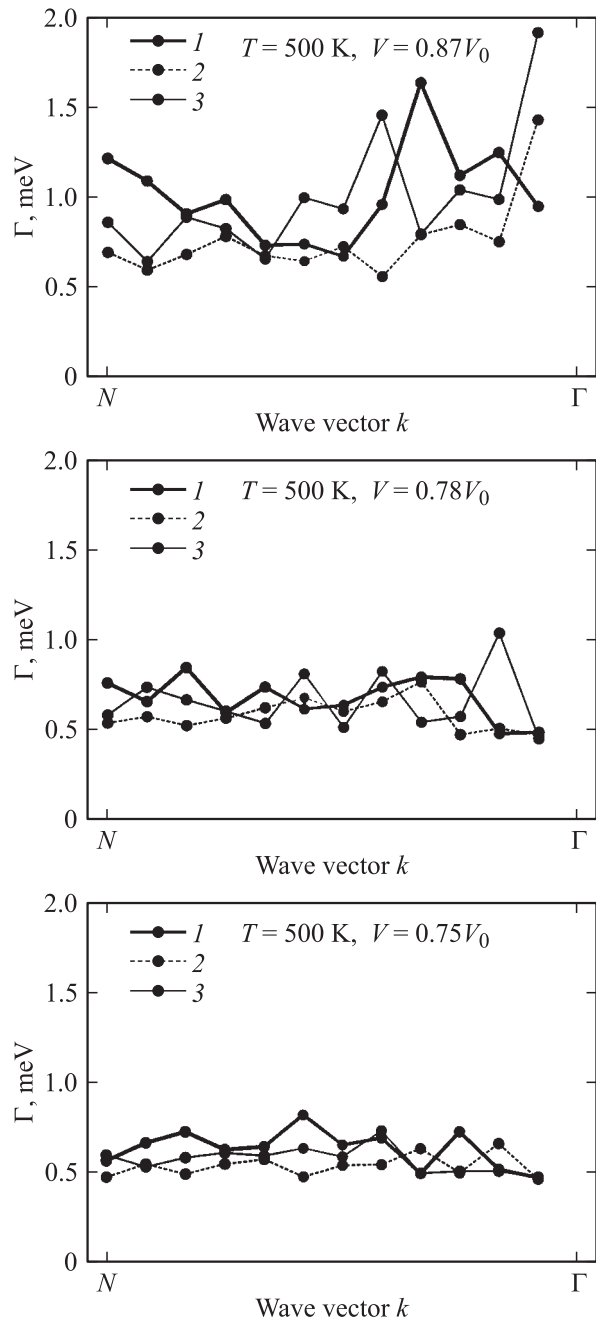
Смягчение поперечной  $N_{T1}$ -моды имеется как в МД-, так и в ГП-расчетах. В отличие от расчета [3] при нулевом давлении, в нашем расчете при  $V = 0.87V_0$  частота колебаний в обоих случаях положительна. Это означает, что даже в ГП при заданном объеме цирконий с ОЦК-решеткой остается стабильным по отношению к смещению атомов, соответствующих колебательной моде  $N_{T1}$ . В работе [3] учет ангармонических поправок приводит к тому, что квадрат частоты колебаний  $N_{T1}$  увеличивается и становится положительным при температуре  $T = 1400$  К. При  $V = 0.87V_0$  наш МД-расчет, в котором учитываются как собственный ангармонизм данной моды, так и взаимодействие ее со всеми остальными модами, дает значение частоты колебаний этой моды меньшее, чем в ГП-расчете. Таким образом, решетка оказывается менее стабильной по отношению к таким смещениям атомов в МД-расчете, чем в ГП.

На рис. 3 представлены ангармонические поправки — сдвиги частот в зависимости от волнового вектора вдоль основных направлений симметрии зоны Бриллюэна, вычисленные при различных значениях объема для температуры  $T = 500$  К. Цифрами 1–3 обозначены соответствующие номера полос колебательного спектра. Поправки вычислялись как разность между значениями частот, полученными в МД- и ГП-расчетах для всех трех ветвей колебаний:  $\Delta\omega = \omega_{\text{md}}(500 \text{ К}) - \omega_{\text{gp}}(0 \text{ К})$ . Из рис. 3 видно, что при  $V = 0.87V_0$  для большинства колебательных мод смещение частот за счет ангармонизма отрицательно, за исключением первой полосы колебаний вдоль всего направления  $\Gamma-H$  и окрестности точки  $H$ . Сдвиг частоты для полосы 3 спектра для всех направлений волнового вектора кроме точки  $H$ , отрицательный и не превышает по модулю  $4 \text{ meV}$ . При сжатии кристалла до объема  $V = 0.81V_0$  наблюдается смещение  $\Delta\omega$  для полос 1 и 2 в положительную область значений. Более чем в 2 раза увеличивается перенормировка частоты в окрестности точки  $H$ . При этом значении объема сдвиги частот для полос 1 и 2 почти полностью положительные, кроме точки  $P$ . Здесь все три полосы имеют отрицательное значение  $\Delta\omega$ , хотя и



**Рис. 3.** Зависимости сдвигов частот от волнового вектора ОЦК-Zr при температуре  $T = 500$  К и различных значениях объема. 1–3 — номер полос колебательного спектра.

небольшое по величине, около  $0.5 \text{ meV}$ . При  $V = 0.78V_0$  ангармонические поправки для полос 1 и 2 спектра полностью положительные, их максимальное значение составляет  $7.5 \text{ meV}$ . Отрицательными остаются лишь сдвиги частот для полосы 3 спектра. Из приведенных данных можно сделать вывод, что при большом давлении значительно изменяется характер динамики решетки ОЦК-циркония. А именно, уменьшается ангармонизм  $N_{T1}$ -фонона и становятся существенны ангармонические поправки для полосы 2 направления  $N-\Gamma$ , а также для векторов  $\mathbf{k}$ , локализованных в окрестности точки  $H$  зоны Бриллюэна.



**Рис. 4.** Зависимость затухания фононов от волнового вектора вдоль направления [110] зоны Бриллюэна ОЦК-Zr, вычисленная при температуре  $T = 500$  К и различных значениях объема. 1–3 – номера полос колебательного спектра.

Анализ, проведенный отдельно для  $N_{T1}$ -моды при различных объемах и  $T = 500$  К, показывает, что при уменьшении параметра решетки разность частот колебаний для этой моды, вычисленных в МД- и ГП-расчетах, уменьшается по модулю и становится нулевой при  $V = 0.81V_0$ . При дальнейшем сжатии кристалла ангармонические поправки становятся положительными и частота колебаний для моды  $N_{T1}$  в МД-расчете становится больше частоты, рассчитанной в ГП. Таким образом, ан-

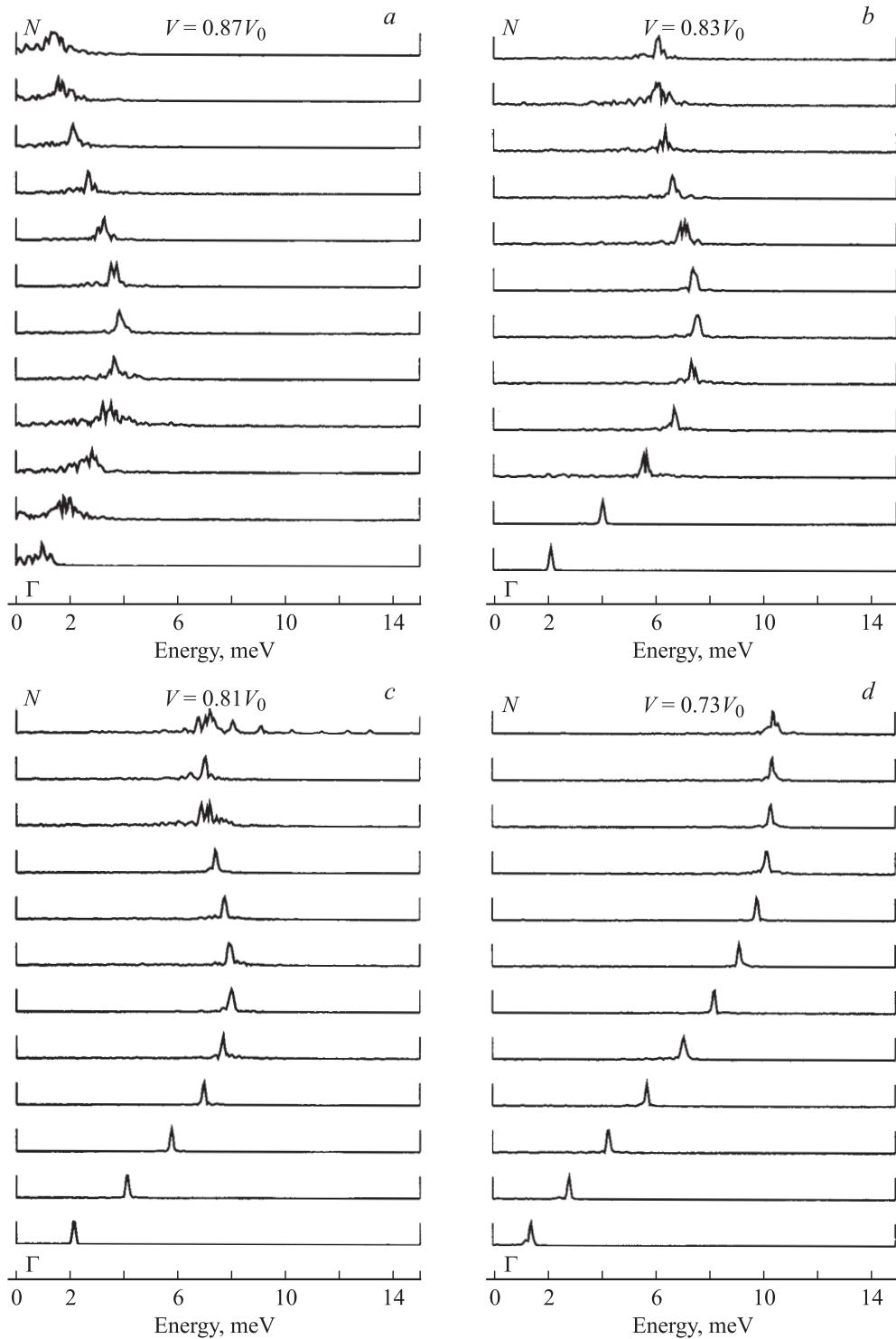
гармонические поправки для „мягких“ фононов меняют знак при высоких значениях давления.

На рис. 4 приведены результаты расчета зависимости затухания фононов от волнового вектора в направлении [110] от точки  $N$  до  $\Gamma$  для различных значений объема элементарной ячейки ОЦК-Zr и  $T = 500$  К. Затухание фононов вычислялось как полуширина предварительно сглаженной СПК для каждого значения волнового вектора и для всех трех ветвей спектра. Из рисунков видно, что „мягкие“ фононы при  $V = 0.87V_0$  характеризуются гораздо большим затуханием, чем при  $V = 0.78V_0$  и  $V = 0.75V_0$ . Неожиданно большим оказалось затухание фононов для первой и второй полосы спектра вдоль направления  $N-\Gamma$  при значениях волновых векторов, меньших  $1/4[110]$ . Особенно это заметно при  $V = 0.87V_0$  вблизи структурной неустойчивости ОЦК-фазы высокого давления циркония.

Изменение ангармонизма с давлением вдоль ветви поперечных колебаний  $T_1$  направления [110] можно проследить на рис. 5. Здесь приведены спектральные плотности нижней ветви колебаний вдоль направления  $N-\Gamma$  зоны Бриллюэна ОЦК-Zr при различных значениях объема. Верхний график на каждом из рисунков показывает кривую СПК в точке  $N$ , а нижний — в точке  $\Gamma$ , между ними располагаются графики СПК с промежуточными значениями волнового вектора с шагом  $1/12(\pi/a)$ . Из рис. 5, *a* видно, что СПК вдоль всего направления имеет сложную структуру со множеством максимумов. Как уже отмечалось, в случае гармонических колебаний с одной частотой СПК имеет дельтообразный вид. СПК, изображенные на рис. 5, *a*, характерны для сильноангармонических колебаний. Колебания имеют сильноангармонический вид не только вблизи точки  $N$  ( $1/2[110]$ ), но и вблизи точки  $\Gamma$ . С уменьшением объема СПК становятся все более близкими к гармоническому виду с единственным дельтообразным пиком. Причем первоначально характер колебаний изменяется в окрестности точки  $\Gamma$ , и постепенно этот процесс распространяется на всю  $T_1$  полосу направления [110] (рис. 5, *b, c*). Так что при объеме  $V = 0.73V_0$  (рис. 5, *d*) СПК всей ветви имеют гармонический вид. Из этих же рисунков видно, что частота колебаний  $N_{T1}$  возрастает с уменьшением объема. Все эти результаты превосходно согласуются с результатами работы [4], в которой в модели „замороженных“ фононов в рамках теории функционала электронной плотности FPLMTO-методом [20] рассчитано изменение эффективного потенциала  $N_{T1}$ -моды в ОЦК-цирконии. В этой работе показано, что с уменьшением объема эффективный потенциал из сильноангармонического двухъямного при  $V = V_0$  становится почти гармоническим при  $V = 0.7V_0$ .

Можно отметить более или менее подобное изменение кривых СПК с ростом давления для волновых векторов вдоль других высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна. Таким образом, настоящий расчет показывает, что при приближении к границе устойчивости  $\beta$ -Zr увеличивается ангармонизм всей





**Рис. 5.** Спектральные плотности поперечной  $T_1$  ветви колебательных состояний ОЦК-Zr вдоль направления  $N$ - $\Gamma$  зоны Бриллюэна при различных значениях объема и температуре  $T = 500$  К.

решетки, и эти изменения происходят по всей зоне Бриллюэна, а не только для выделенных волновых векторов, с которыми обычно связывают неустойчивость ОЦК-циркония при низких температурах, а именно:  $\mathbf{k} = 1/2 [110]$  ( $N$ -фонон) и  $\mathbf{k} = 2/3 [111]$  ( $L$ -фонон). При давлениях или температурах, далеких от границы устой-

чивости ОЦК-решетки, колебания практически по всей зоне Бриллюэна (включая указанные выше сильноангармонические при нормальных условиях  $N$ - и  $L$ -моды) становятся хорошо определенными с большим временем жизни, хотя ангармонические смещения частот увеличиваются.

## 4. Заключение

Проведенное исследование структурной стабильности и динамики решетки ОЦК-фазы высокого давления циркония при различных значениях объема кристаллита и фиксированной температуре  $T = 500$  К с использованием МД-расчетов показало, что ОЦК-структура становится неустойчивой при значениях относительного объема  $V > 0.87V_0$ . Такое изменение объема соответствует давлению порядка 18 ГПа, что хорошо согласуется с рассчитанной нами ранее фазовой диаграммой циркония [8].

Как и следовало ожидать, с уменьшением объема происходит плавное возрастание всех частот колебательного спектра. При сопоставлении дисперсионных кривых, восстановленных из колебаний атомов при МД-моделировании и рассчитанных в ГП (путем диагонализации динамической матрицы), было получено, что фаза высокого давления в цирконии является сильноангармонической. Причем ангармоническими являются не только выделенные колебательные моды ( $N$ -,  $L$ -фононы), но и большинство мод с волновыми векторами, направленными вдоль линий высокой симметрии зоны Бриллюэна ОЦК-циркония. Ангармонизм проявляется как в перенормировке частот колебаний, так и в уменьшении времен жизни фононов, рассчитанных из спектральной плотности колебаний каждой моды. Вблизи границы структурного перехода при  $T = 500$  К, как и в высокотемпературной  $\beta$ -фазе при атмосферном давлении, большое значение для структурной устойчивости имеет смягчение сильноангармонического  $N_{T1}$ -фонона. Под давлением при уменьшении объема до  $V = 0.73V_0$  ангармонические поправки для этого фонона уменьшаются почти на порядок. При высоком давлении наиболее сильно ангармонизм проявляется в окрестности точки  $H$  и второй полосе направления [110]. Необходимо отметить, что ОЦК-цирконий остается в целом сильноангармоничным во всем рассмотренном интервале изменений объема. Расчеты показывают, что сдвиги частот за счет ангармонизма под давлением могут менять знак на противоположный. Особенно сильно эти эффекты заметны для „мягких“ фононных мод.

## Список литературы

- [1] E.Yu. Tonkov. High Pressure Phase Transformations. Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia (1992). Vol. 2.
- [2] A. Heiming, W. Petry, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H.R. Schober, G. Vogl. Phys. Rev. B **43**, 10 948 (1991).
- [3] Y. Chen, C.-L. Fu, K.-M. Ho, B.N. Harmon. Phys. Rev. B **31**, 6775 (1985).
- [4] S.A. Ostanin, E.I. Salamatov, V.Yu. Trubitsin. High Pressure Research **17**, 385 (2000).
- [5] T. May, W. Müller, D. Strauch. Phys. Rev. B **57**, 5758 (1998).
- [6] Yu.N. Gornostyrev, M.I. Katsnelson, A.V. Trefilov, S.V. Tret'jakov. Phys. Rev. B **54**, 3286 (1996).
- [7] V. Trubitsin, S. Ostanin. Phys. Rev. Lett. **93**, 155 503 (2004).
- [8] V.Yu. Trubitsin. Phys. Rev. B **73**, 214 303 (2006).
- [9] Ю.Н. Горностырев, М.И. Кацнельсон, А.Р. Кузнецов, А.В. Трефилов. Письма в ЖЭТФ **70**, 376 (1999).

- [10] U. Pinsook, G.J. Ackland. Phys. Rev. B **59**, 13 642 (1999).
- [11] U. Pinsook, G.J. Ackland. Phys. Rev. B **58**, 11 252 (1998).
- [12] F. Willaime, C. Massobrio. Phys. Rev. B **43**, 11 653 (1991).
- [13] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura. J. Phys. Soc. Jap. **59**, 3843 (1990).
- [14] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura. J. Phys. Soc. Jap. **60**, 10, 3211 (1991).
- [15] В.Ю. Трубицин, Е.Б. Долгушева, Е.И. Саламатов. ФТТ **47**, 1729 (2005).
- [16] A.O. Animalu. Phys. Rev. B **8**, 3542 (1973).
- [17] C. Stassis, J. Zarestky, D. Arch, O.D. McMasters, B.N. Harmon. Phys. Rev. B **18**, 2632 (1978).
- [18] J.M. Dickey, A. Paskin. Phys. Rev. **188**, 1407 (1969).
- [19] G.B. Grad, P. Blaha, J. Luitz, K. Schwarz. Phys. Rev. B **62**, 12 743 (2000).
- [20] S.Y. Savrasov. Phys. Rev. B **54**, 16 470 (1996).