

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА АЛЮМИНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Ю. Б. Кудасов^{a,b,*}, О. М. Сурдин^a, А. С. Коршунов^{a,b},
В. Н. Павлов^{a,b}, Н. В. Фролова^b, Р. С. Кузин^b

^a Саровский физико-технический институт НИЯУ «МИФИ»
607188, Саров, Россия

^b Российский федеральный ядерный центр — ВНИИЭФ
607188, Саров, Россия

Поступила в редакцию 21 марта 2013 г.

Выполнен расчет дисперсии фононов ГЦК-, ГПУ- и ОЦК-фаз алюминия при сверхсильных давлениях методом малых смещений в суперячейке. Исследована устойчивость фононной подсистемы. Вычислены термодинамические характеристики в квазигармоническом приближении, и построена фазовая диаграмма алюминия. По сравнению с моделью Дебая использование расчетного фононного спектра в квазигармоническом приближении значительно расширяет область ГПУ-фазы и сильно смещает фазовую границу между ГЦК- и ОЦК-фазами. Выполнен расчет нормальной изоэнтропы при мегабарных давлениях. Она пересекает фазовые границы ГЦК–ГПУ и ГПУ–ОЦК. Вычислена скорость звука вдоль нормальной изоэнтропы. Показано, что она имеет немонотонный характер.

DOI: 10.7868/S004445101310009X

1. ВВЕДЕНИЕ

Свойства веществ при высоких давлениях традиционно представляют значительный интерес для физики и техники ударных волн, гео- и астрофизики [1–3]. В последнее время был обнаружен ряд новых явлений в твердых телах в области высоких давлений: образование экзотических кристаллических структур в щелочных и щелочноземельных металлах [4–6], переход некоторых металлов в полупроводящее состояние [5, 7], металлизация инертных газов [8], водорода [9] и их смесей [3, 10]. Сейчас активно используются несколько экспериментальных методов создания давлений свыше 100 ГПа. Статические давления на образцах малых размеров получают в алмазных наковальнях [2, 8, 11]. Ударно-волновые эксперименты позволяют достигать очень высоких давлений, однако при этом происходит сильный разогрев вещества [2, 12]. Сжатие вещества импульсным магнитным полем дает возможность получить изоэнтропический режим [13]. При этом динамическое сжатие сопровождается уме-

ренным разогревом вещества. Существует также ряд методов для создания промежуточных (квазиизоэнтропических) режимов динамического сжатия [14].

Алюминий занимает особое место в технике сверхсильных давлений, поскольку он часто используется в качестве эталона давления при динамическом сжатии [12, 15, 16]. При этом точность измерения давления в веществе напрямую зависит от точности уравнения состояния используемого эталона. Алюминий тщательно исследовался при ударно-волновом [12, 17, 18], квазиизоэнтропическом [14], изоэнтропическом [16] и стационарном сжатии [11]. В частности, при изучении рентгеновской дифракции в алмазных наковальнях [11] был обнаружен структурный фазовый переход из гранцентрированной кубической (ГЦК) в гексагональную плотноупакованную (ГПУ) фазу при давлении между 189 и 215 ГПа. Детальные измерения нормальной изоэнтропы алюминия при давлениях менее 240 ГПа были выполнены на *Z*-машине электродинамическим разгоном оболочки [19]. Сравнительный анализ данных по уравнению состояния алюминия, полученных различными методами, представлен в работе [20].

*E-mail: yu_kudasov@yahoo.com

Расчеты фазовой диаграммы и уравнения состояния *ab initio* показали, что при мегабарных давлениях в алюминии должны произойти два структурных фазовых перехода: сначала ГЦК–ГПУ, как это наблюдалось в алмазных наковальнях [11], а затем из фазы ГЦК в объемноцентрированную кубическую (ОЦК) структуру [21]. При очень высоких давлениях (3.2 ТПа) в алюминии также может произойти переход в экзотическую несоизмеримую фазу с симметрией $I4/mcm$ [22]. Расчет в рамках теории функционала плотности (ТФП) в приближении неподвижных ядер дает заниженную оценку (около 170 ГПа) [21] для перехода ГЦК–ГПУ. В некоторых работах (см., например, [14]) считалось, что границы переходов ГЦК–ГПУ и ГПУ–ОЦК определяются приближением неподвижных ядер и не зависят от температуры. Детальные расчеты показали, что нулевые колебания заметно сдвигают границы этих переходов в глубь ГЦК-фазы, а линии фазовых переходов имеют очень сильную температурную зависимость [23]. Таким образом, вопрос о том, пересекает ли нормальная изоэнтропа границы фаз ГЦК–ГПУ и ГПУ–ОЦК или только границу ГЦК–ОЦК, остается открытым. Это влечет за собой неопределенность физических характеристик изоэнтропически сжатого вещества, например, скорости звука. Следует отметить, что в настоящее время показана возможность расчета уравнений состояния методами ТФП до давлений порядка нескольких десятков ТПа и температур порядка десятка электронвольт [24], причем возможно даже исследование кристаллических фаз, которые неустойчивы при нулевой температуре [25].

В работах [23, 26, 27] была разработана модельная методика определения тепловой части уравнения состояния, которая заключалась в следующем. После расчета полной энергии кристалла в приближении неподвижных ядер *ab initio* методом линейаризованных МТ-орбиталей (ЛМТО) вычислялись упругие константы, по которым находилась скорость звука вдоль различных направлений. Она, в свою очередь, позволяет построить модельный фоннный спектр в приближении Дебая и рассчитать энергию нулевых и тепловых колебаний решетки. Данная методика дает качественно верные результаты, однако, во-первых, граница перехода ГЦК–ГПУ оказывается несколько завышенной по сравнению с экспериментальными данными, во-вторых, сравнение реального фоннного спектра с моделью Дебая показывает, что при высоких энергиях их расхождение достаточно сильно (см. рис. 1), при этом начальный участок кривой совпадает, поскольку модель-

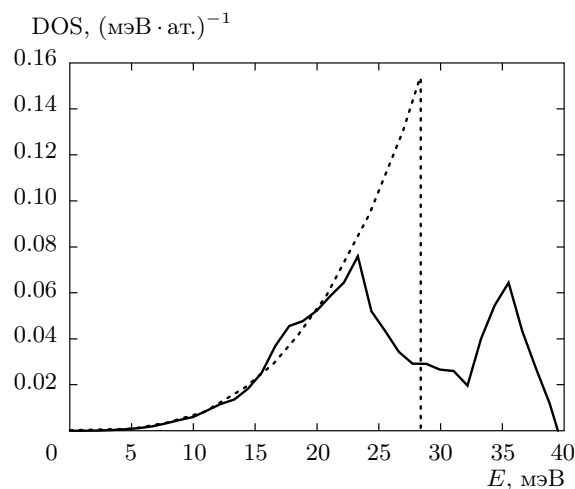


Рис. 1. Плотность состояний фононов в ГЦК-фазе алюминия при нормальных условиях (сплошная линия) и плотность по модели Дебая (штриховая линия)

ная скорость звука вычисляется с хорошей точностью из упругих констант. Таким образом, строгий расчет кристалла в квазигармоническом приближении, включая расчет фоннных спектров, может существенно изменить фазовую диаграмму.

В работе [28] выполнялся расчет фазовой диаграммы алюминия с использованием метода псевдопотенциала. Тепловая часть свободной энергии вычислялась из расчетных фоннных спектров в квазигармоническом приближении. При этом фазовые диаграммы, полученные в работах с расчетом фоннных спектров [28] и с модельным дебаевским спектром [23, 26], довольно сильно отличаются друг от друга. В частности, согласно данным [28], ГПУ-фаза существует до $T = 2000$ К, а согласно модели Дебая, верхняя граница оценивается как $T = 500$ К [23, 26], т. е. в первом случае нормальная изоэнтропа пересекает область ГПУ-фазы, а во втором — нет. Следует также обратить внимание на то, что применение псевдопотенциала, т. е. приближение жесткого кора, в широком диапазоне давлений в мегабарной области может быть сопряжено с дополнительными погрешностями. В работах [29, 30] методами молекулярной динамики *ab initio* исследовались линия плавления и жидкая фаза алюминия при высоких давлениях.

В настоящей работе выполнен прецизионный расчет *ab initio* колебаний решетки алюминия в различных фазах с использованием квазигармонического приближения [5], построена фазовая диаграмма и

исследованы физические характеристики алюминия вдоль нормальной изоэнтропы. В разд. 2 представлены методики расчета, использованные в данной работе, в разд. 3 выполнены расчеты законов дисперсии фононов и термодинамических характеристик алюминия при нормальных условиях для их сравнения с известными экспериментальными данными, в разд. 4 представлены результаты расчета фазовой диаграммы и нормальной изоэнтропы, а также скорости звука вдоль нее, в разд. 5 обсуждаются основные результаты работы и их возможные приложения.

2. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Все расчеты полной энергии кристалла *ab initio* были выполнены в настоящей работе полноэлектронным методом присоединенных плоских волн FP-LAPW+lo, реализованным в пакете программ WIEN2k [31] с учетом локальных орбиталей [32]. Обменно-корреляционный потенциал выбирался в форме GGA PBE [33]. Расчет состояний электронов кора (ниже 6 Ry от уровня Ферми) был во всех случаях полностью релятивистским.

Вычисление энергии кристалла с неподвижными ядрами F_0 выполнялось в примитивных ячейках ГЦК-, ОЦК- и ГПУ-решеток. Количество расчетных точек в полной зоне Бриллюэна выбиралось равным 50000 (соответственно 1240, 1230 и 2496 в неприводимой ее части). Для ГПУ-решетки проводилась оптимизация отношения параметров элементарной ячейки c/a . Оно оказалось меньше идеального значения ($c/a = \sqrt{8/3}$) примерно на 1%, что отлично согласуется с экспериментальными данными [11]. Влияние фононов на отношение c/a не учитывалось, и во всех расчетах для ГПУ-решетки c/a принималось равным 1.615.

Для расчета законов дисперсии фононов *ab initio* мы использовали метод малых смещений [34, 35]. Суперячейки состояли из $2 \times 2 \times 2$ условных кубических ячеек для ГЦК- и ОЦК-решеток (соответственно по 32 и 16 атомов в суперячейке) и $3 \times 3 \times 2$ примитивных ячеек в ГПУ-решетке (36 атомов в суперячейке). Центральный атом немного смещался из положения равновесия. Величина смещения выбиралась, с одной стороны, не слишком большой, чтобы можно было пренебречь влиянием нелинейных составляющих силы, а с другой, не слишком малой, чтобы сохранить достаточную точность при расчете сил. Типичное значение смещения атома из положения равновесия составляло 0.01 относительного

параметра суперячейки. Количество расчетных точек в полной зоне Бриллюэна при вычислениях в суперячейках составляло 5000 (405 в неприводимой ее части) для ГЦК- и ОЦК-фаз, а для ГПУ — в полной зоне Бриллюэна — 2000 (425 в неприводимой ее части). Значения сил определялись согласно теореме Гелмана–Фейнмана. При этом характерные максимальные силы (на сдвинутом атоме) в суперячейке достигали до 50 мRy/Å (при критерии сходимости по силе 1 мRy/Å). Кроме того, предварительно выполнялись расчеты с меньшим количеством точек в зоне Бриллюэна суперячеек (начиная от 100 в неприводимой части) для оценки погрешности вычисления силы.

Суперячейки, использованные для всех типов решеток, позволяли определять силы на соседях смещенного атома до четвертого порядка. Характерной проблемой при вычислении законов дисперсии методом малых смещений являются влияние конечности суперячейки и периодические граничные условия на ее границах, т. е. в действительности происходит смещение не одного атома, а подрешетки, образованной смещенным атомом и всеми отличающимися от него на векторы трансляции для суперячейки. Для частичного устранения этой проблемы мы проводили коррекцию сил на границах суперячейки [35]. Например, атом, находящийся в центре грани суперячейки, равноудален от двух атомов смещенной подрешетки, находящихся в центре суперячейки. Тогда для коррекции в гармоническом приближении силу, действующую на него, надо разделить на два. В остальных случаях коррекция сил проводится аналогичным образом.

Кроме того, для минимизации вычислительных погрешностей проводилась симметризация сил, т. е. усреднение их на эквивалентных атомах с учетом симметрии кристалла. И, наконец, силы корректировались с учетом известных правил сумм [35, 36]. Например, сумма всех сил должна равняться строго нулю согласно третьему закону Ньютона. При небольших отклонениях от этого правила вблизи точки Γ возникают нефизические особенности в законах дисперсии фононов.

При заданном смещении силы на окружающих атомах определяют силовую матрицу $A_{jj'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{a}_n)$ [37]:

$$F_j^\alpha(\mathbf{a}_n) = A_{jj'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{a}_n)u_{j'}^{\alpha'}, \quad (1)$$

где $F_j^\alpha(\mathbf{a}_n)$ — сила на атоме в ячейке, отличающейся от той, в которой было проведено смещение, на вектор трансляции \mathbf{a}_n , $u_{j'}^{\alpha'}$ — величина смещения центрального атома, нижние индексы j, j' обозначают

номер атома в элементарной ячейке, верхние α, α' — проекцию на ось координат. Отсюда путем преобразования Фурье можно получить динамическую матрицу

$$G_{jj'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}) = \sum_n A_{jj'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{a}_n) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_n). \quad (2)$$

Законы дисперсии фононов определяются решением характеристического уравнения [37]

$$\|G_{jj'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}) - M_j \omega^2 \delta_{jj'} \delta_{\alpha\alpha'}\| = 0. \quad (3)$$

В результате расчета мы получаем дисперсионные зависимости в виде $\omega_s(\mathbf{k})$, где s — номер фононной ветви. Всего три (акустические) ветви для ГЦК- и ОЦК-решеток и шесть ветвей для ГПУ-решетки, поскольку в последнем случае примитивная ячейка содержит два атома.

Полученные дисперсионные кривые позволяли найти фононный вклад в свободную энергию Гельмгольца

$$F_{ph} = \sum_{\mathbf{k}s} \left[n_s(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_s(\mathbf{k}), \quad (4)$$

где $n_s(\mathbf{k}) = \{\exp[\hbar \omega_s(\mathbf{k})/T] - 1\}^{-1}$. Первое слагаемое суммы (4) — тепловая часть, второе — вклад нулевых колебаний. Здесь и ниже при расчете фононного вклада в термодинамические функции суммирование проводилось на сетке из примерно 2000 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна, построенной модифицированным методом тетраэдров [38].

Предполагая температуры много меньше температуры Ферми, мы рассчитывали электронный вклад в тепловую часть свободной энергии как [39]

$$F_e = -\frac{\pi^2}{6} n_F T^2, \quad (5)$$

где n_F — плотность состояний электронов на уровне Ферми. Полная свободная энергия Гельмгольца была представлена в виде суммы

$$F = F_0 + F_{ph} + F_e. \quad (6)$$

Из выражения (6) вычислялись давление $P = -\partial F/\partial V$ и энергия Гиббса как $G(T, P) = F(T, V) + PV$.

3. АЛЮМИНИЙ ПРИ НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Для верификации расчетной модели, описанной выше, было проведено ее сравнение с экспериментальными данными для алюминия при нормальных

условиях ($P = 1$ бар, $T = 300$ К) в ГЦК-фазе. Как уже было показано ранее для обменно-корреляционного потенциала GGA-PBE [21], расчет равновесного параметра ячейки и объемного модуля упругости согласуется с экспериментальными данными с точностью в пределах 0.2% для параметра ячейки и 1.5% для объемного модуля.

На рис. 2 представлены расчетные законы дисперсии фононов вдоль трех направлений в зоне Бриллюэна и данные по неупругому рассеянию нейтронов [40]. Наблюдается в целом хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных. Максимальное расхождение составляет примерно 6% в точке $[0.4, 0.4, 0]$ для продольной моды. При вычислении термодинамических величин происходит усреднение по всей зоне Бриллюэна, поэтому погрешность их расчета оказывается значительно меньше этой величины.

Начальный наклон дисперсионных кривых для фононов определяет скорость звука ($c_s = d\omega_s/dk|_{k=0}$). В табл. 1 проведено сравнение теоретических и экспериментальных значений скорости звука для монокристалла алюминия. Кроме того, в ней приведены результаты усреднения по телесному углу согласно формуле [39],

$$\frac{1}{c^3} = \frac{1}{n_s} \sum_{\mathbf{k}s} \int \frac{1}{c_s^3} \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad (7)$$

где n_s — число ветвей, по которым проводится усреднение: продольная мода c_l в поликристалле ($n_s = 1$, суммирование выполняется по состояниям ветви продольных колебаний), поперечная мода в поликристалле c_t ($n_s = 2$, два значения s в сумме соответствуют поперечным ветвям колебаний), «дебаевская» скорость звука c_D ($n_s = 3$, усреднение по всем ветвям колебаний).

В табл. 1 видно хорошее совпадение для всех звуковых мод, кроме поперечной S_{100} (погрешность около 12%) и продольной L_{111} (около 5%). Все усредненные расчетные скорости звука (c_l, c_t, c_D) согласуются с экспериментальными данными в пределах 3%.

Квазигармоническое приближение частично включает в себя и ангармонические эффекты через зависимость фононных частот от объема. Для оценки погрешности расчета ангармонических эффектов мы вычислили коэффициент теплового линейного расширения (для поликристалла) [39]

$$\alpha = -\frac{1}{3B} \sum_{\mathbf{k}s} \left[\frac{\partial \hbar \omega_s(\mathbf{k})}{\partial V} \right] \frac{\partial n_s(\mathbf{k})}{\partial T}. \quad (8)$$

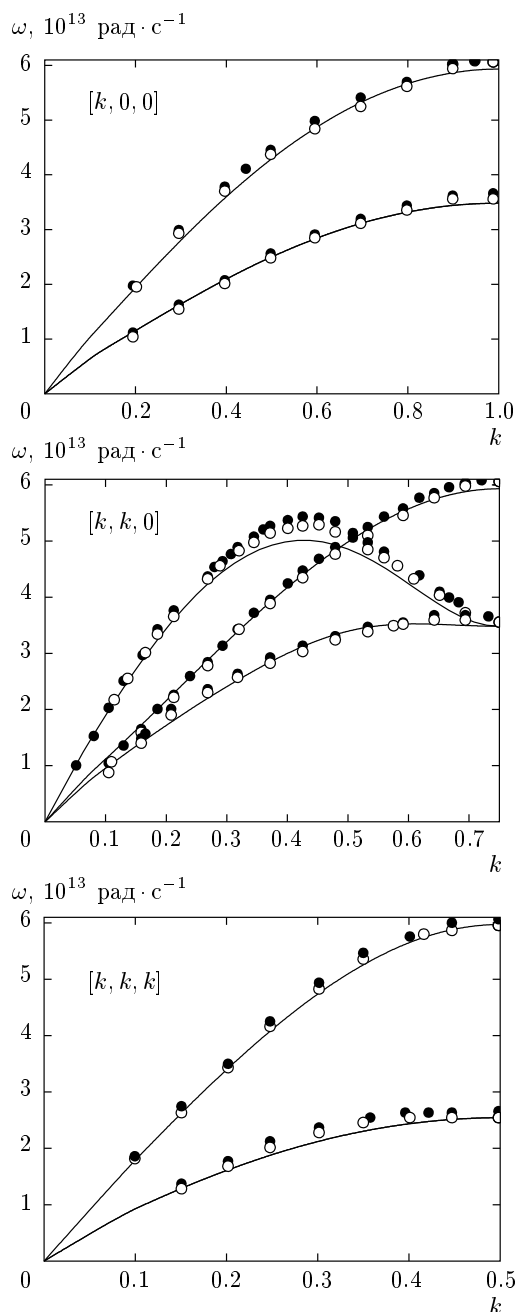


Рис. 2. Законы дисперсии фононов в алюминии при $P = 1$ бар: линии — расчет ($T = 300$ К), светлые и темные кружки — экспериментальные данные по неупругому рассеянию нейтронов соответственно при $T = 300$ К и $T = 80$ К [40]

В табл. 2 представлены результаты расчета α и сравнения его с экспериментальными данными при нормальном давлении. Следует отметить их хорошее согласие вплоть до температур близких к температуре плавления.

Таблица 1. Скорость звука при нормальных условиях ($P = 1$ бар, $T = 295$ К) в моно- и поликристалле. В скобках — температура Дебая

Мода	c , км/с эксперимент [42]	c , км/с расчет
L_{100}	6.28	6.27
S_{100}	3.26	3.66
L_{111}	6.473	6.8
S_{111}	3.05	3.17
L_{110}	6.47	6.61
$S_{110}^{1\bar{1}0}$	2.86	2.89
Продольная, поликристалл, c_l	6.26	6.22
Поперечная, поликристалл, c_t	3.08	3.16
«Дебаевская», c_D (температура Дебая)	— (416 К [41])	3.543 (414 К)

Таблица 2. Коэффициент линейного теплового расширения $\alpha(T)$

Температура, К	$\alpha(T)$, 10^{-6} К $^{-1}$ эксперимент [42]	$\alpha(T)$, 10^{-6} К $^{-1}$ расчет по (8)
10	0.051	0.055
100	12.3	13.69
200	20.2	21.18
300	23.3	23.32
500	26.2	24.56

4. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ ПРИ МЕГАБАРНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Прежде всего, мы исследовали устойчивость трех фаз алюминия в мегабарном диапазоне давлений. ОЦК-фаза оказалась неустойчивой при низких давлениях. На рис. 3 показаны дисперсионные кривые вдоль направления [110] при понижении давления ($T = 0$ К). Видно, что медленная поперечная ветвь смягчается и при $P = 140$ ГПа развивается неустойчивость на границе зоны Бриллюэна, кото-

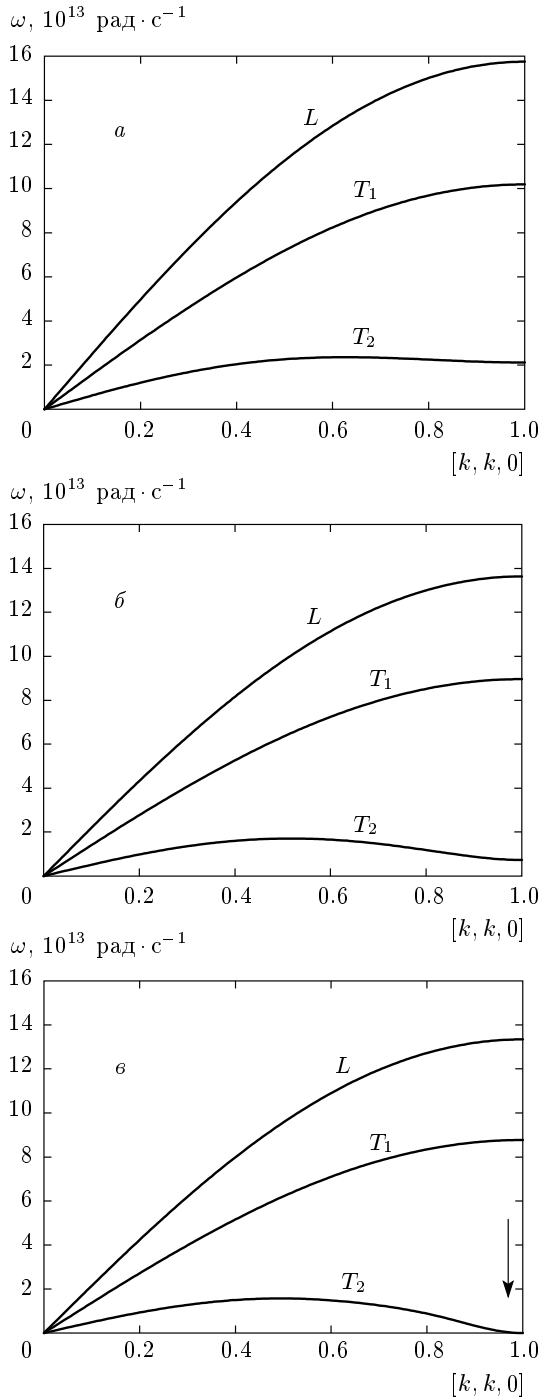


Рис. 3. Дисперсионные кривые фононов в ОЦК-фазе (L — продольная ветвь, T_1 и T_2 — поперечные ветви) вдоль направления $[1, 1, 0]$ при $T = 0$ К при снижении давления: a — $P = 203$ ГПа, b — $P = 143$ ГПа, v — $P = 140$ ГПа. Стрелкой показана точка, где появляются мнимые частоты на низкочастотной поперечной ветви T_2

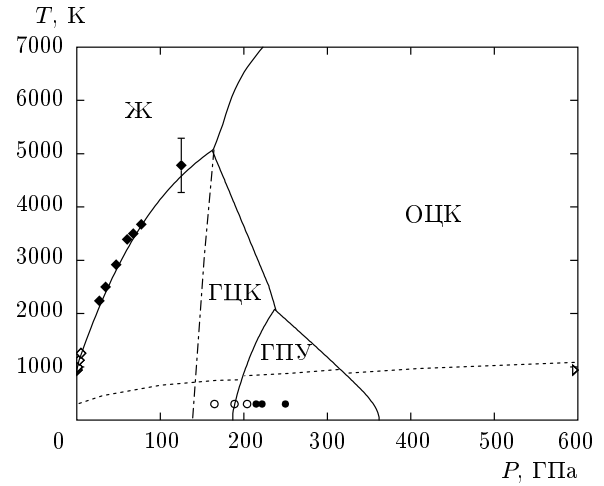


Рис. 4. Фазовая диаграмма алюминия: Ж — жидкая фаза. Нормальная изоэнтропа показана пунктиром. Кружками показаны данные рентгеноструктурного анализа [11]: светлые кружки — присутствует только ГЦК-фаза, темные кружки — имеется ГПУ-фаза. Ромбами показаны экспериментальные данные по плавлению: светлые [42], темные [49]. Штрихпунктирная кривая — расчетная граница устойчивости ОЦК-фазы

рая выражается в появлении мнимых фононных частот. Данная неустойчивость соответствует неустойчивости ОЦК-фазы, обнаруженной в работе [23] при исследовании упругих констант.

Сравнение энергии Гиббса для ГЦК-, ГПУ- и ОЦК-фаз позволяет построить фазовую диаграмму алюминия при мегабарных давлениях, которая представлена на рис. 4. Давления фазовых переходов в приближении неподвижных центров составляют 177 ГПа для перехода ГЦК–ГПУ и 381 ГПа для ГПУ–ОЦК. Учет нулевых колебаний сдвигает границы переходов при $T = 0$ К лишь незначительно (соответственно до 198 ГПа и 362 ГПа). Практически во всем исследованном диапазоне влияние электронного вклада в тепловую часть свободной энергии (5) на смещение фазовых границ оказалось пренебрежимо малым, что связано с двумя факторами. Во-первых, само по себе слагаемое (5) мало при температурах низких по сравнению с температурой Ферми, а во-вторых, плотности электронных состояний на уровне Ферми для различных фаз оказались очень близкими. Линия плавления оценивалась, согласно критерию Линдемана, по методике, использованной в работе [23].

Энтропия алюминия при различных степенях сжатия вычислялась по законам дисперсии фононов при помощи известного выражения [1, 36]

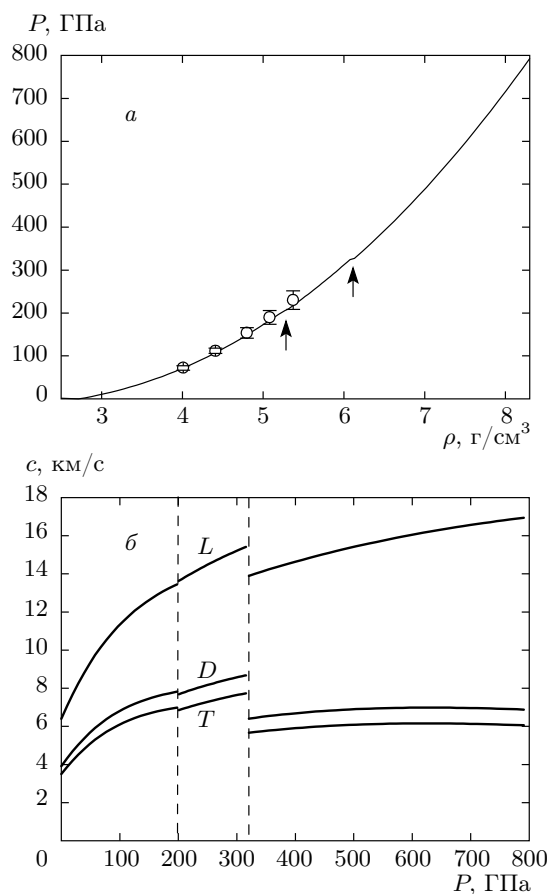


Рис. 5. а) Нормальная ($T_0 = 300$ К) изоэнтропа алюминия в плоскости $P-\rho$ (кружками показаны экспериментальные данные [19], стрелками обозначены фазовые переходы); б) скорости звука вдоль нормальной изоэнтропы (L — продольная, T — поперечная, D — усредненная дебаевская, вертикальные линии — границы фаз)

$$S = - \sum_{\mathbf{k}s} \left[\frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{2T} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{2T} - \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{2T} \right) \right]. \quad (9)$$

Расчетная энтропия алюминия при нормальных условиях ($T = 300$ К, $P = 1$ бар) составила 28.1 Дж/(моль·К), что отлично согласуется с известным значением 28.3 Дж/(моль·К) [43]. Выражение (9) позволяет построить изоэнтропы по известным законам дисперсии фононов. На фазовой диаграмме (рис. 4) представлена расчетная нормальная изоэнтропа алюминия в плоскости $T-P$, на рис. 5а она построена в плоскости $P-V$. Нормальная изоэнтропа пересекает границы фазовых переходов ГЦК–ГПУ и ГПУ–ОЦК при давлениях соответственно 198 ГПа и 316 ГПа.

Поскольку для оценки режима динамического сжатия (ударный, изоэнтропический) важным параметром является скорость звука в веществе, были вычислены зависимости усредненных скоростей звука вдоль нормальной изоэнтропы (см. рис. 5б).

5. ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Прежде всего, остановимся на неустойчивости ОЦК-фазы при низких давлениях, обнаруженной в предыдущем параграфе. На рис. 3 видно, что в результате ее развития происходит спонтанное смещение атомов в поперечном направлении по отношению к волновому вектору. Таким образом, по своей сути это — неустойчивость Борна [44], когда модуль сдвига стремится к нулю. Заметим, что ранее обсуждалась неустойчивость Борна при давлении около 750 ГПа в ГЦК-фазе алюминия [44].

Сравним результаты исследования фазовой диаграммы алюминия в квазигармоническом приближении с расчетом законов дисперсии фононов (настоящая работа и [28, 44]) и модельный подход, использованный в работах [23, 26] (расчет *ab initio* упругих констант и расчет термодинамических характеристик из модели Дебая). Модельный расчет приводит к значительному смещению фазовых границ за счет нулевых колебаний и резкому сужению области существования ГПУ-фазы по температуре (до $T = 500$ К) [23, 26]. В квазигармоническом приближении область существования ГПУ-фазы значительно расширяется как по температуре, так и по давлению. При сравнении расчетной линии фазового перехода ГЦК–ГПУ с экспериментальными данными при $T = 300$ К [11] следует принимать во внимание то, что структурный фазовый переход при столь низкой температуре может сопровождаться широким гистерезисом. Поэтому чуть более низкое значение, полученное в настоящей работе (190 ГПа), по сравнению с экспериментальным значением 215 ГПа [11] представляется вполне закономерным. Отметим также, что имеется сильное различие в ходе фазовой границы ГЦК–ОЦК при высоких температурах, представленной на рис. 4 и полученной в работе [23]. В частности, на фазовой диаграмме рис. 4 граница устойчивости ОЦК-фазы не выходит на линию фазового перехода ГЦК–ОЦК, хотя при высокой температуре она вплотную приближается к тройной точке ГЦК–ОЦК–жидкость. Поэтому нельзя исключать наличия небольшой области с новой высокотемпературной фазой в окрестности тройной точки. Этот вопрос требует дополнительного исследования.

Таким образом, замена реального фононного спектра модельным дебаевским спектром приводит к существенной погрешности при определении фазовых границ и уравнения состояния вещества. В частности, этот факт необходимо учитывать при восстановлении нулевой изотермы по данным ударно-волновых и квазиизоэнтропических экспериментов в области сверхсильных давлений [46].

Одной из существенных проблем при исследовании фазовой диаграммы в широком диапазоне является вопрос о корректности квазигармонического приближения при высоких температурах. Выше на примере теплового расширения нами показано, что вклад ангармонизма в значительной степени учитывается. Кроме того, измерения фононных спектров алюминия при высоких температурах [45] показали, что вплоть до $T = 775$ К при $P = 1$ бар изменения спектра незначительные и в основном сводятся к его «размытию».

На рис. 4 и 5а нормальная изоэнтропа алюминия ($T_0 = 300$ К) построена в плоскостях T - P и P - ρ . До 250 ГПа зависимость P - ρ совпадает в пределах погрешности с результатами, полученными недавно на Z -машине [19]. Фазовые переходы приводят к некоторому смягчению изоэнтропы, что также согласуется с экспериментальными данными [16]. Изоэнтропа проходит через ГПУ-фазу, пересекая две линии фазовых переходов.

Интересно отметить, что скорость звука вдоль изоэнтропы алюминия оказывается немонотонной функцией, как это видно на рис. 5б. При переходе из фазы ГЦК в ГПУ на скоростях звука имеется лишь слабая особенность, а на границе ГПУ-ОЦК происходит сильное изменение скоростей звука. Аналогичные результаты подробно обсуждались для натрия [48], где при переходе от решетки ГЦК к ОЦК возникал существенный разрыв в средних значениях фононных частот. Аномалии скорости звука могут иметь важные следствия для моделирования и оценки режимов динамического сжатия на таких установках, как взрывомангнитный генератор МК-1 и Z -машина, поскольку от них зависят условия формирования ударной волны.

Недавно была тщательно исследована применимость критерия плавления Линдемана на примере натрия [47, 48]. Здесь могут быть использованы два подхода. По скорости звука можно построить модель Дебая и затем использовать известную зависимость $T_m = \text{const} V^{2/3} T_D$ [23, 47], где V — объем. С другой стороны, строгий расчет среднеквадратичного смещения атомов при колебаниях приводит к зависимости $T_m = \text{const} V^{2/3} / \langle \omega^{-2} \rangle$ [48]. В дей-

ствительности, в обоих случаях получаются очень близкие результаты [47, 48], потому что, как следует из последнего выражения, температура плавления определяется низкочастотной частью фононного спектра и, следовательно, различия между модельным дебаевским и реальным фононным спектрами в данном случае не играют заметной роли. Для детального исследования линии плавления и структуры алюминия вблизи нее применяются крайне трудоемкие методы молекулярной динамики *ab initio* [29, 30]. Отметим, что из-за разрыва в скоростях звука на границе ГПУ-ОЦК невозможно использовать универсальную для всех фаз константу в критерии плавления алюминия. Похожая проблема детально обсуждалась на примере перехода ГЦК-ОЦК в натрии в работе [48].

Авторы благодарят Г. В. Борискова и В. В. Платонова за плодотворные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №№ 13-02-01194), а также в рамках целевой программы Министерства образования и науки РФ (проект 2.5771.2011).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Жарков, В. А. Калинин, *Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах*, Наука, Москва (1968).
2. В. Е. Фортов, УФН **179**, 653 (2009).
3. В. Я. Терновой, С. В. Кивитов, А. А. Пяллинг и др., Письма в ЖЭТФ **79**, 8 (2004).
4. Т. Н. Колобянина, УФН **172**, 1361 (2002).
5. Е. Г. Максимов, М. В. Магницкая, В. Е. Фортов, УФН **175**, 793 (2005).
6. J. Lv, Y. Wang, Li Zhu et al., Phys. Rev. Lett. **106**, 015503 (2011).
7. В. Е. Фортов, А. М. Молодец, В. И. Постнов и др., Письма в ЖЭТФ **79**, 425 (2004).
8. M. I. Eremets, E. A. Gregoryanz, V. V. Struzhkin et al., Phys. Rev. Lett. **85**, 2797 (2000).
9. G. V. Boriskov, S. I. Belov, A. I. Vykov et al., J. Low Temp. Phys. **159**, 307 (2010).
10. Ю. Б. Кудасов, А. С. Коршунов, Письма в ЖЭТФ **79**, 38 (2004).
11. Y. Akahama, M. Nishimura, K. Kinoshita et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 045505 (2006).

12. Р. Ф. Трунин, УФН **164**, 1215 (1994).
13. А. И. Pavlovskii, А. И. Bykov, М. И. Dolotenko et al., in *Megagauss Technology and Pulsed Power Applications*, ed. by C. M. Fowler, R. S. Caird, and D. J. Erickson, Plenum Press, New York (1987), p. 243.
14. К. Т. Lorenz, М. J. Edwards, А. F. Jankowski et al., *High Energy Density Phys.* **2**, 113 (2006).
15. G. V. Boriskov, А. И. Bykov, N. I. Egorov et al., *J. Phys.: Conference Series* **121** (2008).
16. Г. В. Борисков, С. И. Белов, А. И. Быков и др., Тез. докл. *Международной конференции «XIV Харитоновские чтения. Мощная электрофизика»*, РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров (2012), с. 99.
17. Л. В. Альтшулер, С. Б. Кормер, А. А. Баканов и др., *ЖЭТФ* **38**, 790 (1960).
18. R. G. Greene, H. Luo, and A. L. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2035 (1994).
19. J.-P. Devis, *J. Appl. Phys.* **99**, 103512 (2006).
20. M. H. G. Jacobs and R. Schmid-Fetzer, *Phys. Chem. Minerals* **37**, 721 (2010).
21. V. Mishra and S. Chaturvedi, *Physica B* **393**, 278 (2007).
22. C. J. Pickard and R. J. Needs, *Nature Mater.* **9**, 624 (2010).
23. G. V. Sin'ko and N. A. Smirnov, *J. Phys.: Condens. Matt.* **14**, 6989 (2002).
24. P. R. Levashov, G. V. Sin'ko, N. A. Smirnov et al., *J. Phys.: Condens. Matt.* **22**, 505501 (2010).
25. S. A. Ostanin, E. I. Salamatov, and V. Yu. Trubitsin, *Phys. Rev. B* **57**, 5002 (1998).
26. Г. В. Синько, Н. А. Смирнов, *Труды международной конференции «IX Харитоновские чтения»*, РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров (2007), с. 287.
27. G. V. Sin'ko, *Phys. Rev. B* **77**, 104118 (2008).
28. X. Lu and S. V. Hanagud, *AIP Conf. Proc.* **845**, 107 (2006).
29. B. Grabowski, L. Ismer, T. Hickel et al., *Phys. Rev. B* **79**, 134106 (2009).
30. V. Vlček, N. de Koker, and G. Steinle-Neumann, *Phys. Rev. B* **85**, 184201 (2012).
31. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen et al., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria (2001), ISBN 3-9501031-1-2 (WIEN).
32. G. K. H. Madsen et al., *Phys. Rev. B* **64**, 195134 (2001).
33. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (GGA-PBE) (1996).
34. G. J. Ackland, M. C. Warreny, and S. J. Clark, *J. Phys.: Condens. Matt.* **9**, 7861 (1997).
35. D. Alfè, G. D. Price, and M. J. Gillan, *Phys. Rev. B* **64**, 045123 (2001).
36. А. Марадудин, Э. Монтролл, Дж. Вейсс, *Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении*, Мир, Москва (1965).
37. Д. В. Ливанов, *Физика металлов: Учебник для вузов*, МИСиС, Москва (2006).
38. P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **49**, 16223 (1994).
39. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела*, т. 1, 2, Мир, Москва (1979).
40. R. Stedman and G. Nilsson, *Phys. Rev.* **145**, 492 (1966).
41. P. M. Sutton, *Phys. Rev.* **91**, 816 (1953).
42. *Физические величины, справочник*, под ред. И. С. Григорьева и Е. З. Мейлихова, Энергоатомиздат, Москва (1991).
43. J. C. Kotz, P. M. Treichel, and J. R. Townsend, *Chemistry & Chemical Reactivity*, Brooks/Cole, Cengage Learning, Canada (2010).
44. M. J. Tambe, N. Bonini, and N. Marzar, *Phys. Rev. B* **77**, 172102 (2008).
45. M. Kresch, M. Lucas, O. Delaire et al., *Phys. Rev. B* **77**, 024301 (2008).
46. W. J. Nellis, A. C. Mitchell, and D. A. Young, *J. Appl. Phys.* **93**, 304 (2003).
47. M. Martinez-Canales and A. Bergara, *J. Phys. Chem. Sol.* **69**, 2151 (2009).
48. С. В. Лепешкин, М. В. Магницкая, Е. Г. Максимов, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 688 (2009).
49. R. Boehler and M. Ross, *Earth Plan. Sci. Lett.* **153**, 223 (1997).