

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
КАФЕДРА ПРИКЛАДНОЇ ФІЗИКИ

«До захисту допущено»

завідувача кафедри

Г. Є. Монастирський

(підпис)

(ініціали, прізвище)

Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

(код і назва)

на тему: **Ab-initio** моделювання локального ближнього порядку в
 β -сплавах $Ti_{1-x}Nb_x$

Виконав: студент 2 курсу, групи ФФ-31мн

Недождій Олексій Сергійович

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Науковий керівник с.н.с, к. ф. -м. н. Тимошевський А. М.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Ст викладач ПФ Бех С.В.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Рецензент

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших авто-
рів без відповідних посилань.

Студент

(підпис)

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Навчально-науковий Фізико-технічний інститут
Кафедра прикладної фізики

Рівень вищої освіти — другий (магістерський)

Спеціальність 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

«ЗАТВЕРДЖЕНО»

Завідувач кафедри

Монастирський Г. Є.

(підпис)

(ініціали, прізвище)

« ____ » _____ 2023 р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту

Недождій Олексії Сергійовичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

1. Тема роботи: *Ab-initio* моделювання локального ближнього порядку в β -сплавах $Ti_{1-x}Nb_x$,
науковий керівник роботи _____ с.н.с, к. ф. -м. н. Тимошевський А. М. _____,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
_____ Ст викладач ПФ Бех С.В. _____,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від « 20 » березня 2025 р № 1199-с

2. Термін подання студентом роботи « 12 » травня 2025 р.
3. Об'єкт дослідження: Локальний ближній порядок та пружні властивості β -сплавів $Ti_{1-x}Nb_x$.
4. Предмет дослідження: Зв'язок між атомною та електронною структурою й механічними властивостями сплавів $Ti_{1-x}Nb_x$.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: Розрахувати моделні структури SQS типу для системи Ti–Nb у діапазоні концентрацій 1.9-29.6 ат.% Nb; Провести *ab-initio* розрахунки атомної та електронної структури за допомогою програмного пакету VASP; Визначити пружні константи та модуль Юнга для кожної модельної структури; Проаналізувати хімічний зв'язок методом СОНР для різних типів міжатомних взаємодій (Ti–Ti, Ti–Nb, Nb–Nb); Дослідити вплив концентрації ніобію на стабільність ОЦК-фази через аналіз атомних ланцюжків; Порівняти отримані теоретичні результати з експериментальними даними;
6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу: презентація — 12 аркушів
А4

7 Орієнтовний перелік публікацій: Ab-initio моделювання локального ближнього порядку в β -сплавах $Ti_{1-x}Nb_x$, Nedozhdi O.S., Timoshevskii A.N. Simulation of the deformation and breakage of a polyyne carbon chain thesis, Ab initio-моделювання деформації і розриву нескінченних карбінових ланцюжки,

8 Дата видачі завдання « 10 » вересня 2024 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів проекту	Примітка
1.	Опрацювання літератури за темою	10.09.2024 - 05.10.2024	Завдання виконано
2.	Написання літературного огляду	05.10.2024 - 15.10.2024	Завдання виконано
3.	Розрахунок модельних структур SQS типу	15.10.2024 - 30.01.2025	Завдання виконано
4.	Написання другої частини дипломної роботи	01.02.2025 - 20.02.2025	Завдання виконано
5.	Розрахунки електронної та атомної будови	21.02.2025 - 13.03.2025	Завдання виконано
6.	Розрахунок пружних констант та модулів Юнга	14.03.2025 - 05.04.2025	Завдання виконано
7.	Аналіз хімічного зв'язку метод СОНР	06.04.2025 - 24.04.2025	Завдання виконано
8.	Підготовка тез	01.05.2025 - 11.05.2025	Завдання виконано
9.	Виступ на конференції	14.05.2025	Завдання виконано
10.	Написання третьої частини дипломної роботи	06.04.2025 - 24.04.2025	Завдання виконано
11.	Подання роботи на рецензування	01.05.2025	Завдання виконано
12.	Підготовка доповіді та презентації	02.05.2025 - 11.05.2025	Завдання виконано
13.	Подання роботи до захисту	12.05.2025	Завдання виконано

Студент

Науковий керівник роботи

(підпис)

(підпис)

(підпис)

О. С. Недождій

(О. С. Недождій)

А. М. Тимошевський

(ініціали, прізвище)

С. В. Бех

(ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка дипломної роботи за обсягом становить 76 сторінки, містить 1 таблиці та 22 рисунок. Для дослідження було використано 75 бібліографічних найменувань.

Метою роботи є дослідження локального ближнього порядку в β -сплавах $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x$ за допомогою *ab-initio* моделювання. Робота спрямована на розрахунок атомної та електронної будови, пружних властивостей та аналіз хімічного зв'язку в кристалічних структурах, що моделюють β -фазу сплавів титану з ніобієм. Предметом дослідження є взаємозв'язок між електронною структурою, параметрами хімічного зв'язку та механічними характеристиками сплавів у широкому діапазоні концентрацій.

Виконано моделювання спеціальних квазівипадкових структур (SQS) для системи $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x$ з використанням програмного пакета VASP. Проведено розрахунки тензора пружності, модулів Юнга, аналіз СОНР для оцінки енергетичних внесків міжатомних взаємодій. Досліджено вплив концентрації ніобію на стабілізацію β -фази, деформаційні характеристики та зміни координаційних сфер.

Аналіз результатів показав, що збільшення вмісту ніобію призводить до зменшення середніх довжин зв'язків Ti-Nb, руйнування координаційних сфер і зниження модуля Юнга. Виявлено кореляцію між інтегральними значеннями ІрСОНР для зв'язків Ti-Nb та стабільністю ОЦК-ґратки.

Ключові слова: *числове моделювання, ab-initio методи, β -сплави титану, ніобій, пружні властивості, кристалічна структура, хімічний зв'язок, модуль Юнга, SQS, VASP.*

SUMMARY

The explanatory note of the thesis consists of 76 pages, contains 1 tables and 22 figures. 75 bibliographic references were used for the research.

The purpose of this work is to investigate the local short-range order in β -phase $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x$ alloys using *ab-initio* modeling. The study focuses on calculating atomic and electronic structures, elastic properties, and chemical bonding analysis in crystal configurations mimicking β -phase titanium-niobium alloys. The research object is the relationship between electronic structure, bond parameters, and mechanical characteristics across a wide range of concentrations.

Special quasirandom structures (SQS) for the $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x$ system were modeled using the VASP software package. Calculations included elastic tensor analysis, Young's modulus estimation, and Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) to evaluate interatomic interaction energies. The influence of niobium concentration on β -phase stabilization, lattice deformation, and coordination sphere changes was studied.

Results analysis revealed that increasing niobium content reduces average Ti-Nb bond lengths, disrupts coordination spheres, and lowers Young's modulus. A correlation between IpCOHP values for Ti-Nb bonds and bcc lattice stability was identified. The results align with experimental data and provide guidelines for designing alloys with tailored elastic properties.

Key words: *numerical simulation, ab-initio methods, titanium β -alloys, niobium, elastic properties, crystal structure, chemical bonding, Young's modulus, SQS, VASP.*

ЗМІСТ

ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1. Літературний огляд	10
1.1. Фазові перетворення в титані та його сплавах	10
1.2. Стабілізація β -фази	10
1.3. Експериментальні дослідження пружних властивостей.	11
1.4. Сучасні теоретичні дослідження пружних властивостей сплавів Ti-Nb.	12
1.5. Методи апроксимації у дослідженні сплавів.	13
1.6. Застосування титанових сплавів у медицині.	14
1.7. Висновки до розділу 1	15
РОЗДІЛ 2. Теоретичні основи методу псевдопотенціала	17
2.1. Теорія функціонала густини	17
2.2. Метод псевдопотенціалів.	21
2.2.1. Нормозберігаючі псевдопотенціали	22
2.3. Обмінно-кореляційні взаємодії: локальне та градієнтне наближення 23	
2.4. Висновки до розділу 2	26
РОЗДІЛ 3. Обчислення модулів Юнга	27
3.1. Тензор пружності для систем з кубічною симетрією.	27
3.2. Оцінка модулів Юнга в полікристалах.	30
3.3. Висновки до розділу 3	31
РОЗДІЛ 4. Теоретичні основи методу Crystal Orbital Hamilton Population	32
4.1. Теоретичні основи СООНР	34
4.2. Проекція з плоских хвиль (pСООНР)	35
4.3. Застосування	38
4.4. Висновки до розділу 4	40

РОЗДІЛ 5. Генерація Модельних Структур $Ti_{54-n}Nb_n$	42
5.1. Теоретичні основи генерації спеціальних квазівипадкових структур	
43	
5.2. Застосування	46
5.3. Висновки до розділу 5	47
РОЗДІЛ 6. Розрахунки атомної й електронної структури системи Ti–Nb.	48
6.1. Деталі розрахунку	48
6.2. Вплив атомів заміщення на ОЦК ґратку титана	49
6.3. Розрахунок електронної будови модельних структур	52
6.4. Аналіз зміщення атомів з ідеальних положень	54
6.5. Аналіз атомних ланцюжків в ОЦК ґратці титану	56
6.6. Розрахунки енергетичних й силових залежностей нескінчених	
вуглецевих ланцюжків	58
6.7. Концентраційні залежності енергетичних та міцнісних характе-	
ристик ОЦК сплаву $Ti_{1-x}Nb_x$	62
6.8. Висновки до розділу 6	65
ВИСНОВКИ.	67
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	68

ВСТУП

Актуальність роботи. Сплави титану β -типу з об'ємно-центрованою кубічною (ОЦК) структурою мають високу питому міцність, низький модуль Юнга та гарну корозійну стійкість, що робить їх привабливим вибором для багатьох застосувань як функціональних, так і конструкційних матеріалів. Важливою характеристикою цих сплавів є різноманітність фазових перетворень і режимів деформації, які залежать від стабільності β -фази.

Зі збільшенням стабільності β -фази утворення метастабільної фази змінюється з орторомбічної α'' -мартенситної на гексагональну ω -фазу і далі лише на ОЦК β -фазу [1—4].

Слід зазначити, що інтенсивна розробка сплавів титану розпочалася на початку 50-х років, коли стали очевидними їх потенційні можливості для використання в авіації як жароміцних матеріалів з високою питомою міцністю [5]. Наукові результати, представлені в роботах [6—8], свідчать про широке застосування титану та його сплавів у аерокосмічній техніці (як для виготовлення елементів корпусів, так і двигунів), а також у хімічній та суміжних галузях промисловості, де може бути використана ще одна їхня позитивна властивість — високий опір корозії.

До 1972 року на міжнародному ринку у вигляді прокату вже було доступно близько 30 марок промислових сплавів. Останнім часом β -сплави титану знаходять широке застосування в медицині завдяки їхній біосумісності та низькій токсичності. Однак ці сплави повинні володіти необхідними пружними властивостями, щоб не зашкодити здоровим кістковим тканинам організму.

Експериментальні дослідження пружних властивостей сплавів є дуже трудомістким процесом. Тому перед нами постає завдання проведення *ab-initio* комп'ютерного моделювання властивостей сплавів та прогнозування створення нових сплавів, що може суттєво спростити експериментальні дослідження.

Мета роботи. Метою даної роботи на першому етапі був розрахунок набору кристалічних структур, які адекватно моделюють β -сплав $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x$ у широкому інтервалі концентрацій. Метою другого етапу були розрахунки електронної будови, параметрів хімічного зв'язку, а також пружних властивостей цих модельних структур. Третій етап полягав у дослідженні зв'язку між електронною будовою модельних структур та їхніми пружними властивостями.

Методи дослідження. У роботі використовувався першопринципний метод псевдопотенціалу, реалізований у пакеті VASP [9]. Для розрахунку пружних властивостей полікристала використовувався метод усереднення Фойгта-Ройса-Хілла [10], який дозволив отримати значення модулів всебічного стиску, зсуву та Юнга.

Практичне значення отриманих результатів. Результати розрахунків електронної будови, параметрів хімічного зв'язку, а також пружних властивостей набору кристалічних структур, що моделюють β -сплав $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x$, дозволяють отримати комплексне фізичне розуміння процесів та пояснити низку експериментальних результатів. Проведені розрахунки дають змогу сформулювати конкретні рекомендації для розробки нових сплавів Ti-Nb із заданими пружними властивостями.

Наукова новизна отриманих результатів. Проведено розрахунки атомної та електронної будови, а також параметрів хімічного зв'язку в наборі кристалічних структур, що моделюють β -сплав $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x$. Виконано розрахунки пружних властивостей цих структур у широкому діапазоні концентрацій легуючого елемента. Отримано добрий збіг з експериментальними даними.

РОЗДІЛ 1.

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Фазові перетворення в титані та його сплавах

Титан зазнає алотропного перетворення з α -фази (гексагональної щільно-упакованої структури) у β -фазу (об'ємноцентровану кубічну) при температурі вище 882,5°C [11]. Легувальні елементи, що стабілізують ОЦК решітку (знижують температуру фазового переходу) в титані, називаються β -стабілізатори, останні. До β -стабілізаторів належать перехідні та благородні метали, які мають незаповнені або повністю заповнені d-електронні оболонки, подібно до титану.

У сплавах однофазна α -область не межує безпосередньо з однофазною β -областю, як у чистому титані, а розділена двома фазами ($\alpha + \beta$). Ширина цієї області зростає зі збільшенням концентрації легуючого елемента. За цими критеріями технічні сплави титану класифікують як α , ($\alpha + \beta$) та β .

1.2. Стабілізація β -фази

Типові β -сплави містять значну кількість так званих « β -ізоморфних» добавок – V, Nb, Ta та Mo. Систематика стабілізації β -фази в подвійних та багатокомпонентних сплавах на основі титану детально розглянута в [12].

Хоча β -сплави є технологічними [13], вони мають в'язко-крихкий перехід [14] і, як інші ОЦК сплави, непридатні для використання при низьких температурах [15]. Стабільність кристалічної ґратки відіграє ключову роль у фізиці металів та сплавів, особливо для титанових сплавів, де вона має як технічне, так і фундаментальне значення.

Електронна структура та фазова стабільність змінюються систематично: від ГПУ до ГЦК зі зростанням номера групи від IV до VIII. Існує кореляція між кристалічною структурою та номером групи для чистих елементів, а також між структурою та середнім номером групи (або числом валентних електронів на атом) для сплавів.

Дослідження показали [16], що відносно менш щільна ОЦК структура має вищі ентропійні коливання порівняно з щільноупакованими ГПУ та ГЦК структурами. При нагріванні вільна енергія ОЦК ґратки зменшується швидше, ніж в інших структур, що призводить до фазового переходу при досягненні певної температури.

Термодинамічні особливості цього перетворення базуються на атомній моделі, яка враховує електронні сили зв'язку та вплив атомних розмірів. Хоча ранні дослідження [17] припускали домінування атомного розмірного ефекту, подальші роботи показали, що основний механізм стабілізації фази має електронну природу, хоча розмірний ефект також слід враховувати. Ця точка зору є загальноприйнятою [16].

1.3. Експериментальні дослідження пружних властивостей

Визначення резонансних частот поперечних, поздовжніх та крутильних коливань дозволило виміряти залежності модуля Юнга E та модуля зсуву G від складу β -ізоморфного сплаву Ti-Nb для двох станів: загартованого з 1173K (після 24-годинної витримки) та відпаленого (200 год при 973 K + 500 год при 873K) після загартування.

Спостерігається чіткий паралелізм між залежностями E та G від складу. Аналіз цих результатів потребує врахування присутності нерівноважних α_m -фаз та атермічної ω -фази, що утворюються під час загартування. Особливу увагу привертають сплави, багаті на Ti, структура яких спочатку пред-

ставлена α' -фазою, а зі збільшенням вмісту легуючого елемента переходить у α'' -фазу. У області існування мартенситних фаз сплав демонструє швидке розупорядкування при зростанні концентрації розчинених атомів.

1.4. Сучасні теоретичні дослідження пружних властивостей сплавів Ti-Nb

На сьогодні існує низка теоретичних робіт з вивчення пружних властивостей сплаву Ti-Nb за допомогою *ab-initio* методів. У дослідженні [18] представлено результати експериментів з розробки нових β -сплавів на основі Ti та дослідження їх властивостей, де автори використали параметри, що характеризують електронну будову сплавів.

У роботі [19] теоретично досліджено кореляцію між фазовою стабільністю та пружними властивостями β -сплавів Ti з використанням декількох електронних параметрів. У роботі [20] методом слабого псевдопотенціалу були вивчені пружні властивості бінарних сплавів $\text{Ti}_{1-x}\text{Me}_x$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{V}, \text{Ta}, \text{Mo}$ та W , $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) з використанням обмінно-кореляційного потенціалу у градієнтному наближенні (GGA). Елементарні комірки розміром $2a_0 \times 2a_0 \times 2a_0$, де a_0 – розмір елементарної ОЦК комірки, були використані для розрахунку рівноважних параметрів ґраток та пружних постійних для різних концентрацій. Метод усереднення Фойгта-Ройса-Хілла показав, що кількість валентних електронів на атом є важливим параметром для опису пружних характеристик сплавів, а модель жорсткої зони може бути застосована для дослідження класичних властивостей сплавів $\text{Ti}_{1-x}\text{X}_x$.

У роботі [21] методом суперкомірки були розраховані електронна структура та пружні властивості β -сплаву $\text{Ti}_{1-x}\text{X}_x$ ($\text{X} = \text{Nb}$ та Mo , $x = 0.041\text{--}0.375$) з використанням 16-атомної суперкомірки, що містить 8 елементарних ОЦК комірок. Результати показали, що константа тетрагонального зсуву C^* , мо-

дулі пружності та зсуву монотонно зростають із збільшенням концентрації Nb. При кількості валентних електронів ≈ 4.10 (концентрація Nb 9.87%) спостерігається $C^* \approx 0$, що відповідає низькій фазовій стабільності та низьким модулям пружності.

У дослідженні [22] застосовано метод псевдопотенціалу в межах GGA для розрахунку електронної фазової стабільності, електронної структури та модулів пружності β , α^{**} , ω метастабільних фаз у $\text{Ti}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}$. Модулі пружності, жорсткості та Юнга цих фаз були розраховані на основі теоретичних пружних констант за допомогою методу усереднення Фойгта-Ройса-Хілла. Результати показали, що з точки зору енергетики та електронної структури фази стабілізуються у такій послідовності: $\alpha^{**} > \omega > \beta$. Модулі пружності β , α^{**} та ω фаз є близькими між собою, проте модулі Юнга та жорсткості зростають у вказаному порядку.

Застосування комп'ютерних засобів моделювання має значну цінність, оскільки дозволяє уникнути проведення численних дорогих експериментів. Використання високоточного методу FLAPW дає можливість буквально "заглянути всередину кристала". Отримані результати в цих дослідженнях були порівняні з експериментальними роботами [23—25], при цьому було виявлено, що існуючі теоретичні результати погано описують немонотонність експериментальної концентраційної залежності модулів Юнга. У монографії [26] такий характер залежності пояснюється впливом метастабільних мартенситних та атермічних фаз.

1.5. Методи апроксимації у дослідженні сплавів

Існує кілька методів апроксимації для дослідження сплавів:

Апроксимація віртуального кристала (VCA) [27] була застосована Тегнером та співавторами [28] для розрахунку густини станів сплавів Ti-X

($X = \text{Al, Cr, Mo, Nb, Sc, V}$). Вони підкреслили важливість концентрації d-електронів для вивчення фазової стабільності. Цей метод може описувати сплави лише з атомами однакового розміру, оскільки зберігає кристалічну симетрію за рахунок незначного спотворення ґратки. Однак він непридатний для сплавів з атомами, що значно відрізняються за розміром, оскільки не враховує вплив релаксації ґратки на симетрію кристала.

Апроксимація когерентного потенціалу (CPA) [29] має схожий підхід до роботи з невпорядкованим розподілом легуючого елементу, але використовує повний потенціал замість псевдопотенціалу [30].

Спеціальні квазівипадкові структури (SQS) [31] вводять випадковість розподілу атомів шляхом емуляції кореляційних функцій нескінченного випадкового сплаву в межах скінченної суперкомірки. Сахара та співавтори [32] досліджували структурні та електронні властивості валентної зони ОЦК-сплавів Ti-X ($X = \text{V, Cr, Fe, Co, Nb і Mo}$) і виявили, що модель SQS демонструє кращі результати порівняно з впорядкованими структурами.

У даній роботі для моделювання було обрано спеціальні квазівипадкові структури (SQS) розміром $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$, де a_0 — параметр елементарної комірки. Такий підхід дозволив провести розрахунки з урахуванням повної структурної оптимізації, що забезпечує більш точний опис впливу деформаційної енергії на пружні властивості сплавів.

1.6. Застосування титанових сплавів у медицині

Сучасні дослідження зосереджені на використанні β -сплавів титану як матеріалів для кістокраплення. β - та β -метастабільні сплави титану розглядаються як перспективні матеріали для ортопедичних імплантатів завдяки:

- Високій біосумісності
- Корозійній стійкості

- Низькій токсичності
- Зниженим значенням модуля Юнга

Модуль Юнга кісткової тканини (20-40 ГПа) значно нижчий, ніж у чистого титану. Ця різниця може призводити до пружної несумісності та пошкодження здорової кісткової тканини. Тому розуміння впливу β -стабілізуючих елементів на пружні властивості титану є критично важливим.

Додавання елементів Va (Nb, Ta) або VIa (V) груп до чистого титану дозволяє отримати сплави зі зниженим модулем Юнга. Механізм цього явища потребує подальшого вивчення для розробки ефективних матеріалів із заданими пружними характеристиками.

Дослідження пружних властивостей в роботі [33] сплаву Ti–Nb–Sn показали, що добавка Sn знижує модуль Юнга сплаву Ti–Nb та підвищує межу міцності. В роботі [33] показано, що мінімум модуля Юнга відповідає пригніченню ω -фази, причому у випадку холодного прокату рефлекси ω -фази виражені сильніше, ніж після загартування.

1.7. Висновки до розділу 1

- **Фазові перетворення та леговані сплави титану.** Титан та його сплави демонструють складну алотропію, зокрема перехід між α - і β -фазами, який критично залежить від температури та вмісту легуючих елементів. β -стабілізатори (Nb, V, Ta, Mo) знижують температуру переходу, утворюючи метастабільні структури, що визначають механічні та функціональні властивості сплавів.
- **Взаємозв'язок між структурою та властивостями.** Дослідження пружних характеристик сплавів Ti–Nb показали залежність модулів Юнга E та зсуву G від фазового складу, зокрема вплив метастабільних α'' -

і ω -фаз. Мінімум пружних модулів спостерігається при концентраціях Nb, що призводять до пригнічення ω -фази.

- **Перспективи медичного застосування.** β -Титанові сплави є перспективними для імплантатів завдяки поєднанню низького модуля Юнга (близького до кісткової тканини), біосумісності та корозійної стійкості. Оптимізація їх складу дозволяє досягти балансу між міцністю та пружністю.
- **Методи моделювання та прогнозування властивостей.** Сучасні *ab-initio* методи (VCA, CPA, SQS) ефективно описують електронну структуру та пружні константи сплавів. Найточніші результати дає підхід зі спеціальними квазівипадковими структурами (SQS), який враховує локальні деформації ґратки.

Проведений аналіз літератури обґрунтовує необхідність подальших досліджень впливу легуючих елементів на фазову стабільність та пружні властивості β -титанових сплавів, зокрема з використанням методів комп'ютерного моделювання.

РОЗДІЛ 2.

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МЕТОДА ПСЕВДОПОТЕНЦІАЛА

2.1. Теорія функціонала густини

При квантово-механічному розгляді твердого тіла нам необхідно побудувати гамільтоніан і знайти хвильові функції системи, що складається з великої кількості електронів та атомних ядер, які взаємодіють між собою. Така система має величезну кількість ступенів вільності, і розв'язати для неї рівняння Шредінгера практично неможливо. Виникає необхідність спробувати, використовуючи якісь властивості системи, зменшити кількість ступенів вільності в розглянутій моделі й тим самим спростити задачу. Перше, що можна використати — це той факт, що атомні ядра мають у десятки і сотні тисяч разів більшу масу порівняно з електронами. При взаємодії ядра і електрона вони діють один на одного з однаковою силою, а отже їх імпульси також однакові. Однак, через величезну різницю в масі кінетична енергія ядра буде набагато меншою за енергію електрона. На цій ідеї базується наближення Борна-Оппенгеймера [34] або адиабатичне наближення, в якому припускається, що електрони миттєво реагують на зміщення ядер. В рамках цього наближення ми вважаємо, що за будь-якої зміни положення ядер електронна підсистема миттєво переходить в основний стан, і розраховуємо повну енергію системи в цьому стані. За будь-якого зміщення ядер змінюється багатовимірний потенціал основного стану системи, а рух самих ядер можна розглядати як рух класичних частинок у цьому потенціалі. Надалі будемо розглядати модельну систему з деяким фіксованим положенням ядер.

Повна енергія системи взаємодіючих електронів та атомних ядер може бути записана у такому вигляді:

$$E_{tot} = E_{e-e} + E_{e-nuc} + E_{nuc-nuc} \quad (2.1)$$

Перший доданок описує кінетичну енергію електронів та потенціальну енергію їх взаємодії між собою. Другий доданок — це потенціальна енергія взаємодії електронів з атомними ядрами. І, нарешті, третій доданок описує взаємодію ядер між собою.

Для дослідження властивостей електронного газу, що знаходиться у зовнішньому полі, в 1964 році Хоенбергом і Коном [35] був запропонований метод функціонала густини. В основі методу лежить теорема, яка стверджує наступне: повна енергія E системи взаємодіючих електронів, що знаходяться у зовнішньому потенціалі, є функціоналом електронної густини $n(\vec{r})$ основного стану системи.

$$E = E[n(\vec{r})], \quad (2.2)$$

за умови $\int n(\vec{r})d\vec{r} = N$, де N - кількість електронів у системі.

Третій доданок у (2.1) від електронної густини не залежить. Другий доданок виражається через $n(\vec{r})$ наступним чином:

$$E_{e-nuc} = \int V_{nuc}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.3)$$

де $V_{nuc}(\vec{r})$ - електростатичний потенціал ядер. Тоді, згідно з теоремою, повну енергію системи можна записати у вигляді:

$$E_{tot} = F[n(\vec{r})] + \int V_{nuc}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{nuc-nuc}. \quad (2.4)$$

Мінімізуючи цей вираз можна знайти енергію основного стану та електронну густину, яка відповідає цій енергії. На жаль, сама теорема не дає нам

форму функціонала $F[n(\vec{r})]$, і для використання формалізму теорії функціонала густини (DFT) нам необхідно побудувати досить хороше наближення для $F[n(\vec{r})]$.

У 1965 році Кон і Шем [36] запропонували наступне наближення для функціоналу міжелектронної взаємодії:

$$E_{e-e} = F[\{\psi_i\}] = 2 \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2}\right) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.5)$$

$\{\psi_i\}$ позначає набір одночастинкових електронних хвильових функцій.

Електронна густина при даному записі функціоналу виражається як

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.6)$$

Перший доданок у (2.5) відповідає енергії невзаємодіючого електронного газу. Другий доданок — це класичний електростатичний потенціал електрон-електронної взаємодії (енергія Хартрі). Третій доданок має назву обмінно-кореляційної енергії. У даному формулюванні мінімізація енергетичного функціоналу (2.4) може проводитися шляхом варіювання набору $\{\psi_i\}$ (хоча згідно з теоремою варіювання має проводитися по $n(\vec{r})$). У цьому випадку вимога збереження числа частинок у системі замінюється вимогою нормування хвильових функцій:

$$\int |\psi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1 \quad (2.7)$$

Ця умова формально враховується шляхом введення множників Лагранжа ε_i .

Використовуючи варіаційний принцип, ми отримуємо набір рівнянь, відомих у літературі як рівняння Кона-Шема:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{nuc}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.8)$$

де

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.9)$$

а V_{xc} - обмінно-кореляційний потенціал, формально визначений як функціональна похідна

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.10)$$

Таким чином, в рамках даної моделі задача про взаємодіючий електронний газ, що знаходиться у зовнішньому полі, зведена до задачі про невзаємодіючі електрони, що рухаються в деякому ефективному потенціалі. Ми бачимо, що потенціали V_H і V_{xc} залежать від електронної густини, і, таким чином, система рівнянь (2.8) може бути розв'язана методом самопогодженого поля. Зауважимо, що у випадку розрахунку періодичних структур теорема Блоха значно спрощує використання формалізму DFT. Оскільки одночастинковий гамільтоніан Кона-Шема є трансляційно інваріантним, то хвильові функції ψ_i (орбіталі Кона-Шема) з різними величинами імпульсу (вектора $\vec{k}$ у оберненому просторі) пов'язані одна з одною лише через потенціал, що залежить від електронної густини. Це дозволяє розв'язувати системи одночастинкових рівнянь незалежно для певних $\vec{k}$ -точок у незвідній частині зони Бріллюена, після чого використовувати отримані хвильові функції для побудови електронної густини.

Практично завжди виникає необхідність розрахунку повної енергії системи. Зокрема, у даній роботі постійні ґратки всіх систем визначені саме після розрахунку повної енергії для кількох об'ємів кристала. В принципі, повна енергія може бути отримана безпосередньо використовуючи вираз (2.4) з урахуванням (2.5). Однак, з точки зору чисельної реалізації алгоритму бажано уникати використання оператора ∇^2 і виразити кінетичну енергію через суму одночастинкових власних значень ε_i . Тоді повна енергія записується у вигляді

$$E_{tot} = 2 \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int V_{xc}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc} + E_{nuc-nuc} \quad (2.11)$$

Зауважимо, що вираз (2.11) для повної енергії є точним лише для самопогодженої електронної густини, а в ході ітераційного процесу він дає лише наближене значення повної енергії, причому іноді воно може бути навіть нижче енергії основного стану. Інша складність виникає внаслідок того, що числові вирази для енергії Хартрі та для електростатичної енергії взаємодії ядер самі по собі розходяться. Однак, як показали Вінерт, Віммер і Фріман, ці сингулярності можуть бути аналітично скорочені шляхом нескладного перетворення [37].

2.2. Метод псевдопотенціалів

У дослідженні електронних станів у твердих тілах так само часто можна розділити хімічно інертні внутрішні стани атомів від хімічно активних валентних станів. Перші не змінюються суттєво при переході від вільних атомів до кристалів і не впливають на хімічні властивості матеріалів; другі, разом із самоузгодженою хвильових функцій та густин заряду в різних середовищах, визначають реальні властивості матеріалів.

Основна стратегія методу ортогоналізованих плоских хвиль (OPW) полягає у використанні внутрішніх станів для ефективного визначення валентних та провідних енергетичних зон. Метод псевдопотенціалів, навпаки, полягає у заміні сильного кристалічного потенціалу слабким псевдопотенціалом, який дозволяє ефективно визначати енергетичні зони. Псевдохвильові функції при цьому відтворюють реальні кристалічні хвильові функції лише поза межами внутрішніх областей.

У методі OPW внутрішні стани враховуються через умову ортогональності валентних та провідних станів до них. Валентні та провідні стани визнача-

ються з вирішення рівняння для ефективного оператора:

$$H^{(\text{eff})} = -\nabla^2 + V(r) + \sum_{\text{серцевих}} (E - E_c) |\Phi_{ck}\rangle \langle \Phi_{ck}|,$$

де $-\nabla^2 + V(r)$ — звичайний кристалічний гамільтоніан. Додатковий оператор є енергетично-залежним та нелокальним. Його ефект полягає у компенсації сильного потенціалу $V(r)$ у внутрішній області, що дозволяє замінити його гладким псевдопотенціалом.

Для створення атомних псевдопотенціалів спочатку виконують повноелектронні самоузгоджені атомні розрахунки. Радіальне рівняння Шредінгера має вигляд:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_a(r) \right] r R_{nl}(r) = E_{nl} r R_{nl}(r).$$

Псевдопотенціал визначають у формі:

$$V_a^{(\text{pseudo})}(r) = \begin{cases} V(r; \{\lambda_i\}) & \text{для } r < r_c, \\ V_a(r) & \text{для } r > r_c, \end{cases}$$

де параметри $\{\lambda_i\}$ підбирають для відповідності експериментальним даним.

2.2.1. Нормозберігаючі псевдопотенціали

Нормозберігаючі псевдопотенціали забезпечують рівність псевдохвильових функцій та реальних хвильових функцій поза межами ($r > r_c$). Процедура Керкера [38] передбачає параметризацію псевдохвильової функції у вигляді:

$$R_a^{(\text{pseudo})}(r) = \begin{cases} r^l e^{p(r)} & \text{для } r < r_c, \\ R_a(r) & \text{для } r > r_c, \end{cases}$$

де $p(r)$ — поліном четвертого ступеня. Псевдопотенціал обчислюється з рівняння Шредінгера:

$$V_a^{(\text{pseudo})}(r) = \begin{cases} E_a + \frac{l+1}{r}p'(r) + p''(r) + [p'(r)]^2 & \text{для } r < r_c, \\ V_a(r) & \text{для } r > r_c. \end{cases}$$

2.3. Обмінно-кореляційні взаємодії: локальне та градієнтне наближення

У наближенні (2.5) до функціоналу електронної взаємодії не враховуються деякі важливі особливості електронної підсистеми, хоча саме вони можуть істотно впливати на зменшення повної енергії. Для їх урахування до формалізму вводиться додатковий функціонал E_{xc} , який описує обмінно-кореляційну (ОК) енергію. Потенціал V_{xc} , що діє на електрони, визначається як функціональна похідна (2.10). Оскільки точний вигляд функціоналу E_{xc} невідомий, необхідне використання певних наближень для вирішення задачі. Це створює потребу в моделях, здатних адекватно описувати ОК-ефекти.

ОК-взаємодія виникає з двох фізичних причин. Перша — це наслідок принципу Паулі: хвильова функція системи повинна змінювати знак при перестановці двох електронів, що відображає їхню ферміонну природу. Як наслідок, хвильова функція $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ набуває нульового значення, якщо два електрони з однаковим спіном перебувають у тій самій точці простору. Це призводить до виникнення так званої “дірки Фермі” — області навколо електрона, де ймовірність знайти інший електрон з паралельним спіном є нульовою. Таке явище, відоме як обмінна кореляція, сприяє зниженню енергії системи.

У методах, що одразу враховують антисиметричність хвильової функції, зокрема в методі Гартрі–Фока, обмінна енергія автоматично враховується. У цьому підході хвильова функція Ψ подається у вигляді детермінанта Слейтера.

Обмінна енергія виникає як від’ємний внесок для кожної пари одноелектронних станів зі спільним спіном і обчислюється за формулою:

$$K_{mn} = - \int \int \psi_m(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_m(\vec{r}') \psi_n(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.12)$$

У підході з функціоналом у формі (2.5) така антисиметричність не враховується, тому обмінна енергія вводиться через окремий функціонал E_{xc} .

Друга причина потреби врахування E_{xc} — це обмеження наближення середнього поля, яке розглядає лише класичну кулонівську взаємодію електронів через енергію Гартрі:

$$E_H = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.13)$$

Цей підхід зводить багатоелектронну взаємодію до дії середнього потенціалу, але не враховує те, що електрони уникають одне одного через кулонівське відштовхування, що створює кореляції в їх русі. Ці кореляції, не пов’язані з обміном спінами, теж ведуть до зниження енергії системи.

Таким чином, обидва ефекти — обмінний і кореляційний — повинні бути включені у функціонал E_{xc} , оскільки модель незалежних частинок не може повноцінно описати багаточастинкову природу електронної системи.

Одним з перших успішних наближень до E_{xc} стало наближення локальної густини (LDA), запропоноване Слейтером у 1951 р. [39]. У цьому підході обмінно-кореляційна енергія в кожній точці простору вважається рівною відповідній енергії однорідного електронного газу тієї ж густини. Таким чином:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.14)$$

де ε_{xc} — енергія ОК-взаємодії однорідного електронного газу з густиною $n(\vec{r})$. Відповідний потенціал має вигляд:

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) + n(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})}. \quad (2.15)$$

Очевидно, що LDA найточніше працює в умовах майже сталої густини. Проте численні дослідження показали, що це наближення дає прийнятні результати навіть у випадках значної неоднорідності [40—42]. Серед відомих моделей для ε_{xc} — параметризації Барт–Хедін [43], Моррузі–Янак–Вільямс [44], Воско–Вілк–Нузаїр [45]. Найчастіше використовується параметризація Кеperлі–Олдера [46], адаптована Педью і Зангером [47].

Для покращення опису неоднорідних систем було розроблено градієнтне наближення (GGA), у якому функціонал залежить не лише від густини, а й від градієнта густини:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|) d\vec{r}. \quad (2.16)$$

Серед найвідоміших моделей GGA — параметризації Педью–Ванга [48] та Педью, Бьорка і Ернцерхофа [49], остання з яких особливо цінується за простоту та високу точність для слабо неоднорідних систем.

Висновки на основі численних розрахунків із використанням GGA [50] такі:

- GGA дозволяє більш правильно описувати властивості основного стану молекул, кластерів і твердих тіл, що складаються з атомів легких елементів (включаючи сполуки з вуглецем та воднем).
- Більш правильно описуються багато властивостей перехідних 3d металів. Зокрема, GGA розрахунок показує, що основним станом заліза є bcc-фаза, що відповідає експерименту. У той же час використання LDA показує, що найменшою енергією володіють fcc- або навіть hcp-фази.
- GGA розрахунки призводять до завищення параметрів ґратки деяких кристалів, що містять важкі елементи, у той час як LDA дає кращу відповідність з експериментом для цих сполук.

2.4. Висновки до розділу 2

Метод псевдопотенціалу є ефективним інструментом у квантово-механічному моделюванні електронної структури матеріалів. Його суть полягає у заміні справжнього іонного потенціалу на згладжений псевдопотенціал, що дозволяє уникнути необхідності опису осциляцій хвильових функцій поблизу ядер.

Використання псевдопотенціалів значно знижує обчислювальні витрати, оскільки валентні електрони описуються менш складними хвильовими функціями, які можна представити за допомогою обмеженої кількості плоских хвиль. Це забезпечує можливість ефективного розрахунку електронної структури для періодичних систем у рамках методів теорії функціонала густини (DFT).

Переваги методу псевдопотенціалу:

- зменшення розмірності обчислювальної задачі;
- можливість застосування до складних періодичних структур;
- висока точність відтворення властивостей валентних електронів;
- сумісність з різними апроксимаціями обмінно-кореляційного функціоналу (наприклад, LDA, GGA).

РОЗДІЛ 3.

ОБЧИСЛЕННЯ МОДУЛІВ ЮНГА

3.1. Тензор пружності для систем з кубічною симетрією

Розглянемо повну енергію недеформованої кристалічної структури E_{tot}^0 та її рівноважний об'єм V_0 . При пружному зсуві об'єм змінюється на V , а загальна енергія системи набуває вигляду:

$$E_{tot} = E_{tot}^0 + P(V - V_0) + \varphi_{\text{elast}}, \quad (3.1)$$

де P — тиск у точці рівноваги:

$$P = \left(-\frac{\partial E_{tot}^0}{\partial V} \right) \Big|_{V_0}, \quad (3.2)$$

а φ_{elast} — частина енергії, пов'язана з пружною деформацією.

Зв'язок між деформованими $\overleftarrow{a}$ та початковими $\overleftarrow{a}_0$ векторами ґратки описується як $\overleftarrow{a} = (I + \bar{\varepsilon}) \cdot \overleftarrow{a}_0$, де $\bar{\varepsilon}$ — тензор деформації. В межах теорії Гука енергія пружної деформації визначається як:

$$\varphi_{\text{elast}} = \frac{V}{2} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}, \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3)$$

або у скороченому записі Фойґта:

$$\varphi_{\text{elast}} = \frac{V}{2} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j, \quad (i, j = 1, \dots, 6). \quad (3.3)$$

Оскільки $V - V_0 = V_0 \cdot \text{Tr}(\bar{\varepsilon}) = V_0 \cdot \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i$, пружні сталі можна визначити з другого порядку похідних енергії:

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j}. \quad (3.4)$$

Матриця пружних сталих $[C_{ij}]$ для загального кристалу — симетрична матриця розміром 6×6 . Для кубічної симетрії вона спрощується:

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

Таким чином, для повного опису пружних властивостей монокристала з кубічною симетрією достатньо трьох незалежних компонент: C_{11} , C_{12} і C_{44} .

Для знаходження цих констант використовуються три незалежні типи деформацій:

- **Гідростатичне стиснення:** дозволяє обчислити об'ємний модуль $B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$. Значення B отримується шляхом апроксимації залежності $E_{tot}(V)$ рівнянням Бірча–Мурнагана [51]:

$$B(V_0) = V_0 \left(\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial V^2} \right) \bigg|_{V_0} \quad (3.6)$$

- **Тетрагональне розтягнення:** деформація без зміни об'єму. Відношення $c/a = (1 + e)$ змінюється, породжуючи тензор деформацій виду:

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\varepsilon_1)^2} - 1 \end{pmatrix} \quad \text{де } \varepsilon_1 = (1 + e)^{-1/3} - 1.$$

$$\frac{\varphi_{\text{tetra}}}{V_0} = 3(C_{11} - C_{12})\varepsilon_1^2 + o(\varepsilon_1^3) \quad (3.7)$$

Після апроксимації $E_{tot}(\varepsilon_1)$ поліномом $P(\varepsilon_1)$, друга похідна дозволяє визначити:

$$P''(0) = 6V_0(C_{11} - C_{12}) \quad (3.8)$$

- **Ромбоедрична деформація:** реалізується варіацією довжини головної діагоналі куба. Вектор $\vec{c}_H$ змінюється за правилом $\vec{c}_H = \vec{c}_{H_0}(1 + e)$, що дає тензор:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{e}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

З цього випливає:

$$\frac{\varphi_{\text{rhomb}}}{V_0} = \frac{e^2}{3} \left(\frac{C_{11} + C_{12}}{2} + 2C_{44} \right) + o(e^3) \quad (3.9)$$

та

$$P''(0) = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + C_{44}) \quad (3.10)$$

З рівнянь (3.6), (3.8) та (3.10) можна обчислити всі незалежні компоненти тензора пружності для кубічного кристалу.

3.2. Оцінка модулів Юнга в полікристалах

Використовуючи константи C_{ij} для монокристалу, можна отримати ефективні макроскопічні модулі. За підходом Фойгта:

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}), \quad B_V = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3.11)$$

Підхід Ройса, навпаки, оперує пружними податливостями S_{ij} :

$$\frac{1}{G_R} = \frac{1}{5}(4S_{11} - 4S_{12} + 3S_{44}), \quad \frac{1}{B_R} = S_{11} + 2S_{12} \quad (3.12)$$

Ці вирази можна переписати через комбінації констант жорсткості:

$$G_V = \frac{1}{5}(2C' + 3C_{44}), \quad \frac{1}{G_R} = \frac{1}{5} \left(\frac{2}{C'} + \frac{3}{C_{44}} \right), \quad (3.13)$$

де $C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$.

Арифметичне середнє Фойгта та Ройса, запропоноване Хіллом (VRH-наближення), дає:

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2}, \quad B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (3.14)$$

а модуль Юнга:

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \quad (3.15)$$

Для напрямної залежності модулю Юнга:

$$\frac{1}{E_{\langle ijk \rangle}} = S_{11} - 2 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44} \right) (i^2 j^2 + j^2 k^2 + k^2 i^2) \quad (3.16)$$

де i, j, k — напрямні косинуси. Для осі $\langle 001 \rangle$:

$$E_{\langle 001 \rangle} = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}} \quad (3.17)$$

3.3. Висновки до розділу 3

Були розглянуті теоретичні основи визначення пружних властивостей матеріалів, зокрема модулів Юнга, зсуву та об'ємного стиску. Розрахунок модулів проводиться на основі тензора пружності, компоненти якого для кристалів кубічної симетрії зводяться до трьох незалежних величин: C_{11} , C_{12} та C_{44} . На основі цих пружних констант за допомогою наближення Фойгта–Ройса–Гілла (VRH) отримують ефективні значення макроскопічних модулів для полікристалічного зразка.

Метод дозволяє пов'язати мікроскопічні пружні характеристики кристалічної решітки з макроскопічними механічними властивостями матеріалу. Такий підхід є важливим для прогнозування поведінки сплавів у різних умовах навантаження та має практичне значення для розробки нових матеріалів з керованими механічними властивостями.

РОЗДІЛ 4.

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МЕТОДУ CRYSTAL ORBITAL
HAMILTON POPULATION

Чисельна квантова хімія стикається з серйозною проблемою — як отримати хімічну інформацію з надзвичайно складних обчислень. Повний набір класичних описів хімічного зв'язку не може бути однозначно визначений у межах квантової механіки, оскільки ці величини не є безпосередньо вимірюваними для мікроскопічної системи. Незважаючи на це, були розроблені інтерпретаційні схеми для молекулярних хвильових функцій.

У своїй піонерській роботі Маллікен [52] показав, як можна привз'яти електрони як до зв'язків, так і до атомних центрів. Якщо молекулярна орбіталь ψ утворена з двох атомних орбіталей φ_r та φ_s , то взаємодія між ними проявляється через інтеграл перекриття S_{rs} , а популяція перекриття $C_r^* C_s S_{rs}$ може інтерпретуватися як міра порядку зв'язку. Традиційно популяції перекриття порівну розподіляються між атомами для обчислення загальних значень. Проте у схемі Маллікена існує значна неоднозначність та залежність від вибору базису.

Подальші розробки та узагальнення для поліатомних молекул були запропоновані Девідсоном і Робі [53; 54], які використовували оператор густини та проекції, що дозволяє обчислювати числа заповнення N та кількість спільних електронів σ . Метод Алерікса та ін. [55; 56] базується на мінімальних наборах модифікованих атомних орбіталей, що робить аналіз популяцій менш залежним від вибору базису. Емпірично підтверджено, що спільні числа електронів добре корелюють із енергіями зв'язку малих молекул і можуть слугувати мірою міцності зв'язку, що підтверджує відому апроксимацію Вольфсберга–Гельмгольца [57].

У твердих тілах розуміння природи хімічного зв'язку також є одним з центральних завдань сучасної хімії та фізики твердого тіла. На відміну від молекулярних систем, де електронна структура добре описується у термінах локалізованих атомних або молекулярних орбіталей, у кристалах електрони делокалізовані внаслідок періодичності структури, що ускладнює інтерпретацію електронної густини і, відповідно, хімічного зв'язку.

Незважаючи на те, що поняття хімічного зв'язку не є квантово-механічною спостережною величиною, тобто його не можна прямо виміряти або строго визначити в рамках формалізму квантової механіки, його практична корисність і евристичний потенціал забезпечили широке застосування у теоретичній та прикладній хімії. Внаслідок цього з'явився цілий набір інструментів, які дозволяють аналізувати електронну структуру кристалів у термінах локальних взаємодій — серед них виділяється метод Crystal Orbital Hamilton Population (COHP), який дозволяє безпосередньо пов'язати енергію орбітального перекриття з природою хімічного зв'язку між атомами у кристалі.

Концепція локалізованих хімічних зв'язків у періодичних системах бере свій початок з методу Crystal Orbital Overlap Population (COOP), який було розроблено Хофманом і Хьюгбенксом у 1980-х роках на базі напівемпіричної розширеної Гюккель-теорії [58]. У COOP перекриття атомних орбіталей зважується відповідними коефіцієнтами з розкладу хвильових функцій, і таким чином можна графічно визначити, які енергетичні діапазони відповідають зв'язуючим або анти-зв'язуючим станам.

Однак COOP аналіз базується на напівемпіричних моделях з локалізованими базисами (переважно орбіталі типу Slater), що суттєво обмежувало його застосування до сучасних розрахунків з перших принципів, які найчастіше виконуються у площинно-хвильових базисах із псевдопотенціалами.

У 1993 році Ріхард Дронсковскі та Петер Бльохль запропонували енергетичну альтернативу COOP — метод COHP (Crystal Orbital Hamilton Population) [59], який замість перекриття використовує елементи Гамільтоніана. Це дозволило

проводити енергетичне розщеплення загальної енергії електронів кристала на внески пар орбіталей, надаючи кількісну оцінку зв'язків між атомами. СОНР показав переваги в точності та інтерпретованості результатів. Зокрема, він дозволяє кількісно розрізняти зв'язуючі та анти-зв'язуючі стани шляхом використання матриці Гамільтоніана замість матриці перекриття, як це було у СООР. Такий підхід забезпечує більш фізично обґрунтовану оцінку енергетичних внесків орбітальних взаємодій, знижуючи залежність результатів від вибору базису. Крім того, технічні причини, що виникають у методах функціоналу густоти, пропонують вибрати останній.

4.1. Теоретичні основи СООНР

В описі електронної структури твердих тіл часто використовується представлення одноелектронних хвильових функцій як лінійної комбінації атомовентрованих орбіталей χ_{RL} з коефіцієнтами змішування $u_{RL,j}$:

$$|\psi_j\rangle = \sum_{RL} |\chi_{RL}\rangle u_{RLj}$$

де індекс j відповідає номеру енергетичної зони, R — положенню атома в елементарній комірці, а $L = (l, m)$ — скорочене позначення квантових чисел орбітального моменту.

Перекриття між базисними функціями описується матрицею:

$$S_{RL,R'L'} = \langle \chi_{RL} | \chi_{R'L'} \rangle$$

У цьому базисі рівняння для одноелектронних станів набуває вигляду:

$$\sum_{R'L'} (H_{RL,R'L'} - \varepsilon S_{RL,R'L'}) u_{R'L',j} = 0$$

де елементи матриці Гамільтона $H_{RL,R'L'}$ виражаються через:

$$H_{RL,R'L'} = \langle \chi_{RL} | -\nabla^2 + V(\vec{r}) | \chi_{R'L'} \rangle,$$

де $V(\vec{r})$ — зовнішній потенціал.

Зонна енергія E^{band} визначається як зважена сума власних значень:

$$E^{\text{band}} = \sum_j f_j \varepsilon_j$$

де f_j — число заповнення (від 0 до 2 у немагнітному випадку). Її також можна подати у вигляді інтегралу:

$$E^{\text{band}} = \int^{\varepsilon_F} f_i \varepsilon_i \delta(\varepsilon_i - \varepsilon) d\varepsilon$$

Перемноживши рівняння Шредінгера на спряжений коефіцієнт, можна отримати наступну форму:

$$\sum_{RL} \sum_{RL'} u_{RL,j}^* H_{RL,RL'} u_{RL',j'} = \varepsilon_j \delta_{jj'}$$

Тоді розподіл зонної енергії записується як:

$$\sum_j f_j \varepsilon_j \delta(\varepsilon_j - \varepsilon) = \sum_{RL} \sum_{RL'} H_{RL,RL'} N_{RL,R'L'}(\varepsilon) = \sum_{RL} \sum_{RL'} COHP_{RL,R'L'}(\varepsilon)$$

де $N_{RL,RL'}(\varepsilon)$ — енергетично розділена густина парного внеску.

4.2. Проекція з плоских хвиль (pCOHP)

Метод COHP, спочатку побудований у базисі локалізованих орбіталей, був адаптований до обчислень у плоскохвильовому базисі [60; 61]. Після завер-

шення самоузгодженого розрахунку електронної структури хвильові функції зон $\psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ набувають вигляду:

$$\psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{j\mathbf{G}}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$

Хоча це представлення формально відрізняється від ЛКАО, очікується суттєва відповідність між хвильовими функціями обох базисів. З цією метою вводиться $\mathbf{k}$ -залежна ЛКАО-функція:

$$\Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = c_{\mu\nu}(\mathbf{k})\varphi_\mu(\mathbf{r}) + c_{\nu\mu}(\mathbf{k})\varphi_\nu(\mathbf{r}) + \dots \approx \psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

На рис. 4.1 продемонстровано приклад такої відповідності для молекули СО. Орбіталь $|\psi_j\rangle$ переважно формована атомною $2s$ -орбіталлю вуглецю, що зумовлює суттєве перекриття з відповідною локальною орбіталлю $|\varphi_1\rangle$ і майже нульове з p -типом $|\varphi_2\rangle$.

Для кількісного аналізу якості проєкції обчислюється так звана «матриця переносу» $T(\mathbf{k})$:

$$T_{\mu j}(\mathbf{k}) = \langle \psi_j(\mathbf{k}) | \varphi_\mu \rangle$$

На її основі будується проєктована матриця густини:

$$P_{\mu\nu}^{(proj)}(\mathbf{k}) = T_{\mu j}^*(\mathbf{k}) T_{\nu j}(\mathbf{k})$$

Аналогічно, у базисі локальних функцій формується проєктована матриця Гамільтона на основі хвильових функцій плоских хвиль:

$$H_{\mu\nu}^{(proj)}(\mathbf{k}) = \sum_j \varepsilon_j(\mathbf{k}) T_{\mu j}^*(\mathbf{k}) T_{\nu j}(\mathbf{k})$$

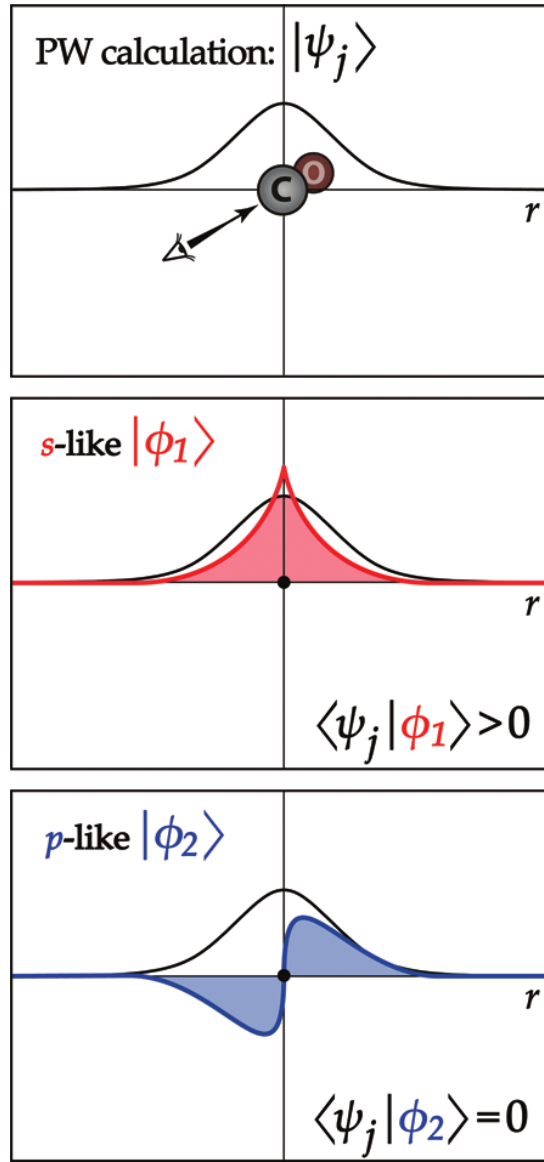


Рис. 4.1. Схематичне зображення проєкції хвильової функції $|\psi_j\rangle$, отриманої з періодичного розрахунку, на локальні атомні орбіталі $|\varphi_\mu\rangle$.

Ці два об'єкти дозволяють визначити pCONP:

$$pCONP_{\mu\nu}(E, \mathbf{k}) = \sum_j \mathcal{D}_j [P_{\mu\nu}^{(proj)}(\mathbf{k})]^* H_{\mu\nu}^{(proj)}(\mathbf{k}) \delta(\varepsilon_j(\mathbf{k}) - E)$$

Інтегрований pCONP (IpCONP) визначається як енергетичний інтеграл pCONP до рівня Фермі ε_F .

$$\text{IpCONP}(\varepsilon_F) = \int^{\varepsilon_F} \text{pCONP}(E) dE$$

Ця величина дозволяє оцінити загальний внесок зв'язуючих та антзв'язуючих станів.

Для оцінки точності проекції запроваджується параметр *spilling*:

$$S_Q = \frac{1}{N_k N_j} \sum_{\mathbf{k}, j} (1 - O_{jj}(\mathbf{k})) f_j(\mathbf{k})$$

який характеризує втрати проекції. Ідеальний випадок $S_Q = 0$ відповідає повному опису зайнятого підпростору обраним базисом.

4.3. Застосування

Цю методику можна застосовувати, наприклад, для синтезування нових феромагнетик, достатньо хімічно відрегулювати рівень Фермі — наприклад, шляхом окиснення або відновлення — таким чином, щоб наблизити його до області антизв'язуючих взаємодій [62; 63].

В умовах постійного зростання обсягів цифрових даних особливої актуальності набувають нові методи їхнього збереження. Одним з перспективних підходів є використання матеріалів з фазовим переходом (PCM) [64], які можуть оборотно перемикатися між кристалічним і аморфним твердими станами, дозволяючи, таким чином, зберігати бінарну інформацію. Загальний принцип ілюструє рис. 4.2.

Багато з таких PCM належать до потрійної системи Ge–Sb–Te (відомої як GST). Наприклад, сполука $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ використовується у DVD-RAM, а $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ — у перезаписуваних Blu-Ray дисках. Незважаючи на різну стехіометрію, ці матеріали мають хімічну спорідненість, і їхня електронна структура варіюється за єдиним принципом.

У роботі [64] було розглянуто гіпотетичну сполуку $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$, структурно подібну до кам'яної солі, де Ge та Sb випадково розподілені по катіонній

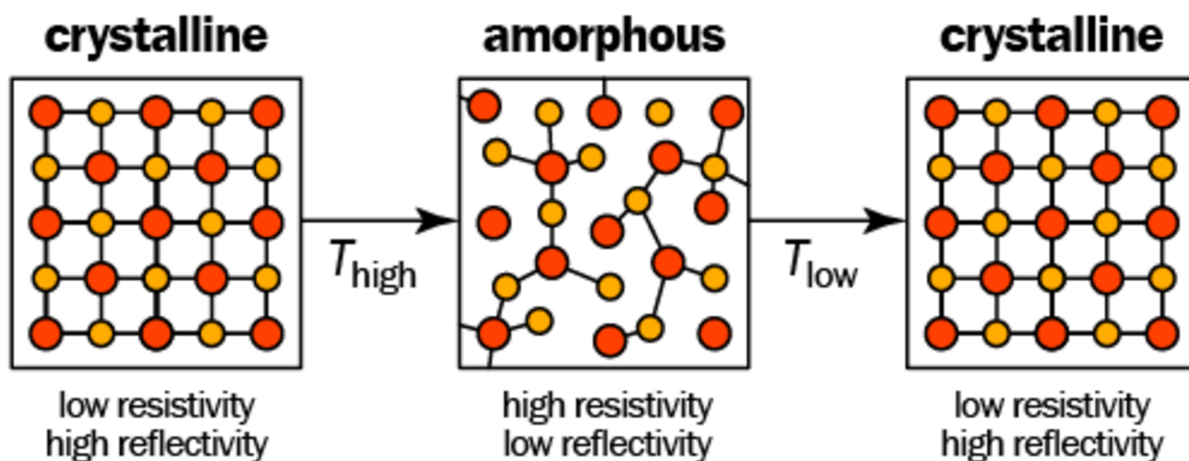


Рис. 4.2. Схематичне представлення фазового переходу в PCM-матеріалах [64].

ГЦК-підґратці, а Te повністю заповнює аніонну. Попри логічність такої моделі, реальна стабільність цього з'єднання є сумнівною: воно розкладається з утворенням елементарного германію. Причину цього пояснює аналіз СОНР, наведений на рис. 4.3.

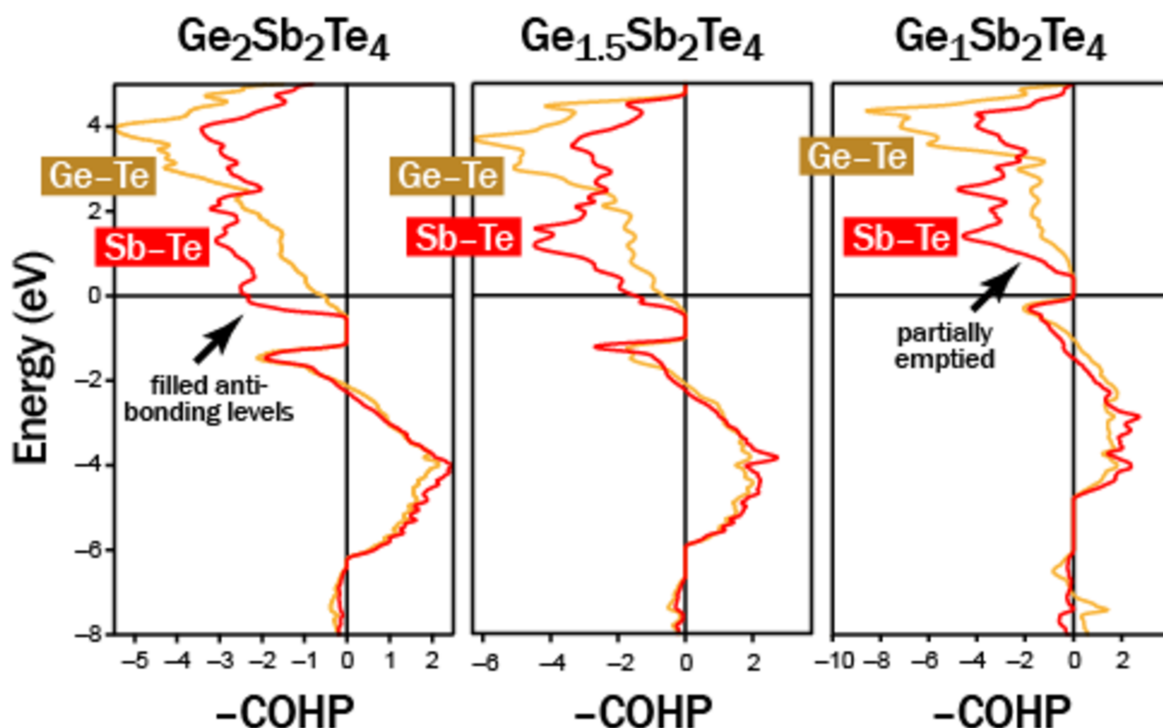


Рис. 4.3. СОНР-аналіз для моделей $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ (ліворуч) та GeSbTe з вакансіями (праворуч) [64].

Як видно з графіків, взаємодії Ge–Te та Sb–Te у повністю заповненій моделі 224 потрапляють у зону антизв’язування навколо рівня Фермі, що вказує на електронну нестабільність. Зменшуючи кількість катіонів (тобто вводячи вакансії у відповідну підґратку), можна ефективно знижувати рівень Фермі, виводячи електрони з цих антизв’язуючих станів. На правому графіку для з’єднання типу GST-124 видно, як частина антизв’язків була «вимита», а решта зв’язків стабілізована.

Таким чином, електронна структура таких складних сполук керується тими ж принципами, що й прості метали, і СОНР-аналіз забезпечує ефективний інструмент проєктування матеріалів з заданими властивостями — у цьому випадку фазовою стабільністю, що критично важлива для РСМ-технологій.

4.4. Висновки до розділу 4

СОНР (crystal orbital Hamilton population) — це теоретичний інструмент для виявлення зв’язків у твердих тілах. СОНР розділяє енергію зонової структури на взаємодії орбітальних пар. Діаграма СОНР показує внесок зв’язків і антизв’язків в енергію зони структури. Подібно до того, як інтегрування електронної DOS дає кількість електронів у системі, інтеграл енергії СОНР показує внесок конкретного контакту («зв’язку») в енергію зони: іншими словами, інтегрована СОНР вказує на міцність зв’язку і виражається в еВ. Незалежно від складності структури, розрахунок СОНР (в принципі) можна виконати відразу після обчислення самоузгодженої електронної хвильової функції, і кількість програм, які це підтримують, зростає.

Раніше аналіз СОНР був обмежений кодами локальної орбітальної структури (такими як TB-LMTO-ASA), але з 2011 року можна проєктувати інформацію СОНР (а також COOP) з DFT даних плоских хвиль за допомогою пакета LOBSTER [65]. Незалежно від складності структури, розрахунок СОНР

можна виконати після обчислення самоузгодженої електронної хвильової функції, і кількість програм, які це підтримують постійно зростає, прикладами таких програм є VASP [9], ABINIT [66], Quantum ESPRESSO [67] ...

РОЗДІЛ 5.

ГЕНЕРАЦІЯ МОДЕЛЬНИХ СТРУКТУР $\text{Ti}_{54-n}\text{Nb}_n$

Точне та ефективне моделювання неупорядкованих кристалічних сплавів має широкий спектр застосувань у матеріалознавстві, оскільки багато технологічно важливих матеріалів із регульованими властивостями існують у формі неупорядкованих сплавів. Один із популярних, простих і зрозумілих підходів полягає у використанні великої суперкомірки з випадковим заповненням кожної ґраткової позиції. Однак цей метод не є найефективнішим, оскільки випадково згенеровані структури в скінченній суперкомірці мають відносно високу ймовірність відхилення від «ідеальної» випадковості з точки зору локальних кореляцій між зайнятістю хімічних видів на сусідніх ґраткових позиціях. Концепція спеціальних квазівипадкових структур (SQS) [68] забезпечує систематичне вдосконалення цього методу. SQS представляють найкраще періодичне наближення до істинного неупорядкованого стану для заданої кількості атомів у суперкомірці. SQS є оптимальними згідно з критерієм, що певний набір кореляцій між зайнятістю сусідніх позицій у SQS відповідає кореляціям істинного, повністю неупорядкованого стану.

Традиційно SQS генеруються шляхом повного перебору всіх можливих конфігурацій заповнення позицій у суперкомірці — алгоритмом експоненційної складності. Це єдиний метод, який гарантовано знаходить оптимальні SQS, але він обчислювально здійснений лише для малих комірок (на сьогодні до ≈ 25 атомів, навіть з найефективнішими алгоритмами перебору структур [69]). Однак сучасні методи електронної структури вже можуть обробляти досить великі комірки, що робить повний перебор непрактичним. Тому генерація SQS за допомогою стохастичних підходів [70—72] стає бажаною альтернативою.

У статті [73] представлено новий алгоритм генерації Special Quasirandom Structures (SQS) — періодичних суперкомірок, які найкраще апроксимують не-

впорядкований стан для заданої кількості атомів. SQS є критично важливими для моделювання властивостей неупорядкованих сплавів, таких як електронні та термодинамічні характеристики.

5.1. Теоретичні основи генерації спеціальних квазівипадкових структур

Кожен кластер α — це набір атомних позицій, а кореляційна функція $\rho_\alpha(\sigma)$ вимірює ступінь узгодженості їх зайнятості:

$$\rho_\alpha(\sigma) \equiv \langle \Gamma_\alpha(\sigma) \rangle_\alpha \quad (5.1)$$

де $\Gamma_\alpha(\sigma)$ — кластерна функція, визначена як:

$$\Gamma_\alpha(\sigma) = \prod \gamma_{\alpha_i, M_i}(\sigma_i) \quad (5.2)$$

де $\gamma_{\alpha_i, M_i}(\sigma_i)$ задовольняє умову $\gamma_{0, M_i}(\sigma_i) = 1$ та наступну умову ортогональності:

$$\frac{1}{M_i} \sum_{\sigma_i=0}^{M_i-1} \gamma_{\alpha_i, M_i}(\sigma_i) \gamma_{\beta_i, M_i}(\sigma_i) = \begin{cases} 1, & \text{якщо } \alpha_i = \beta_i, \\ 0, & \text{інакше.} \end{cases} \quad (5.3)$$

У бінарних сплавах поширеним вибором є $\gamma_{0,2}(0) = 1$, $\gamma_{0,2}(1) = 1$, $\gamma_{1,2}(0) = -1$, $\gamma_{1,2}(1) = +1$. Хоча добуток 5.2, в принципі, охоплює всі вузли ґратки, вибір $\gamma_{0, M_i}(\sigma_i) = 1$ гарантує, що він зводиться до добутку лише по вузлах усередині кластера α .

У роботі [73] представлено методологію обчислення кореляцій у повністю неупорядкованому стані для даної композиції. Розглядаються два типи кореляцій: $\rho_\alpha(\sigma^{\text{md}})$ — кореляції у неупорядкованому (випадковому) стані, та $\rho_\alpha(\sigma)$

— кореляції для певної кандидатної спеціальної квазівипадкової структури (SQS) σ . Різниця між ними визначається як:

$$\Delta\rho_\alpha(\sigma) = \rho_\alpha(\sigma) - \rho_\alpha(\sigma^{\text{md}})$$

Особливу увагу приділено тому, що значення $\rho_\alpha(\sigma^{\text{md}})$ можна легко обчислити завдяки припущенню незалежності заселення вузлів у безладному стані. Це дозволяє подати загальну кореляцію як добуток середніх значень функцій базису для окремих вузлів:

$$\rho_\alpha(\sigma^{\text{md}}) = \left\langle \prod_i \gamma_{\alpha'_i, M_i}(\sigma_i) \right\rangle_\alpha = \prod_i \langle \gamma_{\alpha'_i, M_i}(\sigma_i) \rangle_\alpha$$

Тут середнє $\langle \gamma_{\alpha'_i, M_i}(\sigma_i) \rangle_\alpha$ визначається з середнього складу відповідного сайту i і може бути обчислене безпосередньо. Такий підхід дозволяє спростити аналіз кореляцій у складних багатокomпонентних системах та є ключовим елементом у побудові SQS.

Цільна функція, яка використовується для оцінки якості кандидатної спеціальної квазівипадкової структури (SQS) та керування процесом її побудови має вигляд:

$$Q = -\omega L + \sum_{\alpha \in A} |\Delta\rho_\alpha(\sigma)|, \quad (5.4)$$

де L — найбільше значення l , для якого $\Delta\rho_\alpha(\sigma) = 0$ для всіх кластерів α з $\text{diam}(\alpha) \leq l$, тобто кореляції до певної відстані точно відтворюються; A — множина кластерів, задана користувачем. Вона зазвичай значно ширша за набір кластерів, для яких очікується точне відтворення кореляцій; ω — ваговий коефіцієнт, який встановлюється користувачем і визначає важливість відтворення кореляцій на коротких відстанях.

Перший доданок у функції 5.4, $-\omega L$, є ключовим елементом методу і відображає традиційний критерій якості SQS: кількість кореляцій у безладному

стані, які вдається відтворити точно. Це особливо важливо для короткодійних кореляцій, які мають найбільший вплив на фізичні властивості матеріалу. Як правило, побудова SQS починається з відтворення парних кореляцій на малих відстанях, поступово розширюючи суперкомірку до досягнення збіжності бажаних властивостей.

Другий доданок у рівняння 5.4, що включає суму абсолютних значень відхилень кореляцій $|\Delta\rho_\alpha(\sigma)|$, забезпечує поступове зменшення помилок у тих кореляціях, які ще не відтворені точно. Це дозволяє алгоритму ефективно орієнтуватися у просторі можливих конфігурацій, поступово розширюючи діапазон точно відтворених кореляцій.

Такий підхід поєднує точність (через максимізацію L) із гнучкістю і поступовістю (через штраф за неточні кореляції), що робить його ефективним інструментом для пошуку оптимальної SQS.

Кроки алгоритму можна представити наступним списком:

1) Перераховуються всі суперкомірки з заданою кількістю n атомів на комірку. (Оскільки перерахування комірок має поліноміальну складність (по n), повне перерахування є обчислювально здійсненим.)

2) Для кожної суперкомірки вузли заповнюються випадковим чином відповідно до складу, заданого користувачем для кожної підґратки. Алгоритм розміщує точно $n_s x_{ts}$ атомів типу t на підґратці s , де n_s — кількість вузлів на підґратці s у суперомірці, а x_{ts} — склад, заданий користувачем. Це досягається шляхом випадкового вибору однієї з $n_s!$ можливих перестановок n_s вузлів на підґратці s та її використання для перестановки атомних зайнять. (Код завершує роботу, якщо $n_s x_{ts}$ не є цілим числом, оскільки це означатиме, що навіть заданий склад не може бути відтворений з даним розміром суперомірки.)

3) Серед кожної таким чином отриманої суперкомірки визначається найкраща SQS згідно з критерієм 5.4. (Всі інші суперкомірки також зберігаються в пам'яті для подальшого використання.)

4) Потім цільова функція 5.4 використовується в циклі імітації відпалювання, де конфігурації вибіркові з ймовірністю, пропорційною $\exp(-Q/T)$, де T — задана користувачем фіктивна температура, з використанням алгоритму Метрополіса. На кожному кроці алгоритм намагається перейти до випадкової іншої форми суперкомірки та переставити два атоми в межах однієї підґратки цієї суперкомірки. Такі переходи приймаються або відхиляються на основі алгоритму Метрополіса.

5) Нововідвідана суперкомірка та конфігурація порівнюються з найкращою SQS, отриманою на даний момент, і остання оновлюється за необхідності. Кожного разу, коли знаходиться краща SQS, вона виводиться на диск.

5.2. Застосування

Як приклад у статті [73] розглядається генерація SQS для сплаву Re–W зі структурою D8b. Результати показують точне відтворення кореляцій на відстанях до 1.5 радіусів найближчої координаційної сфери.

Добре відомо, що атоми заміщення в β -сплавах титану розподіляються випадковим чином. Тому в даній роботі використовувалися ці модельні структури SQS (Special Quasirandom Structures) типу, які дозволяли моделювати випадковий розподіл атомів в решітці. Методика розрахунку таких структур реалізована в пакеті програм The Alloy-Theoretic Automated Toolkit (ATAT) [73].

Були обрані модельні кристалічні структури, які найбільш адекватно описують реальні β -сплави Ti–Nb. Використовувалися структури $\text{Ti}_{54-n}\text{Nb}_n$ розміром $3 \times 3 \times 3$, де $n = 1 - 4, 6, 8 - 10, 12, 14, 16$ кількість атомів заміщення. Це відповідає концентраційному інтервалу $x = 0,04 - 0,30$ у сплаві $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x$. Ці структури показані на рис. 5.1.

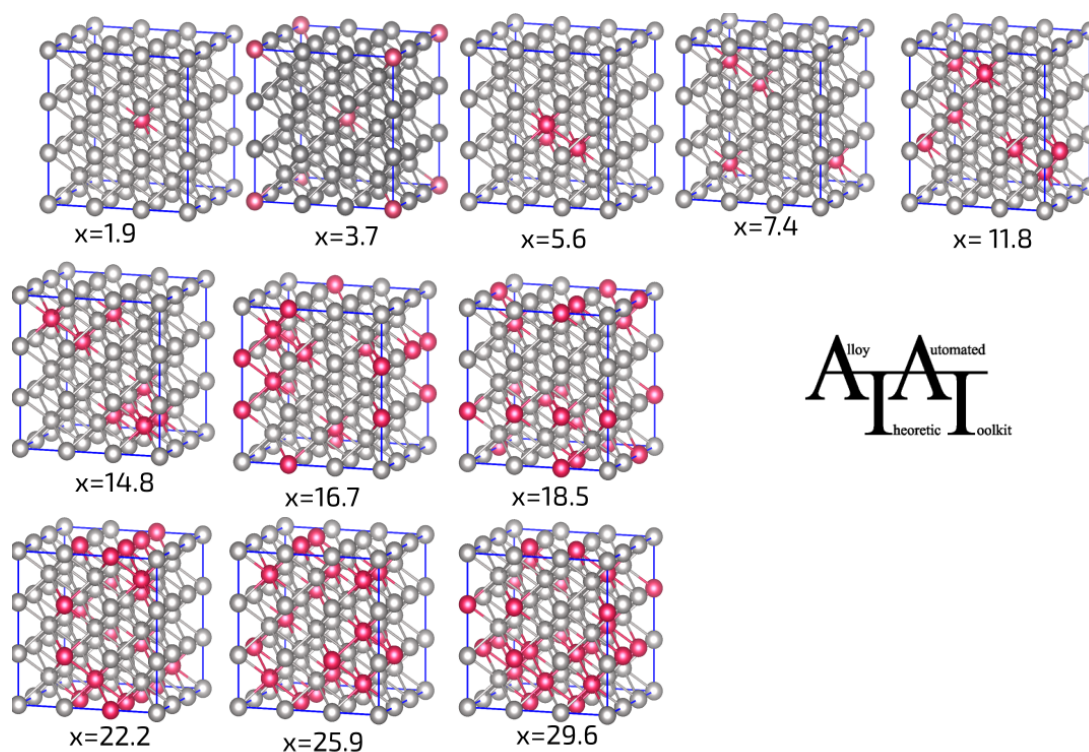


Рис. 5.1. Згенеровані модельні структури SQS типу для системи $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x$ для інтервалу концентрацій $x = 1.9 - 29.6$ ат.‰.

5.3. Висновки до розділу 5

Спеціальні квазівпадкові структури (SQS) типу $\text{Ti}_{54-n}\text{Nb}_n$ були успішно згенеровані за допомогою алгоритмів, що мінімізують відхилення кореляційних функцій від ідеального неупорядкованого стану. Це дозволило адекватно моделювати локальний ближній порядок у β -сплавах титану з ніобієм у діапазоні концентрацій $x = 1.9 - 29.6$ ат.‰ Nb.

РОЗДІЛ 6.

РОЗРАХУНКИ АТОМНОЇ Й ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ СИСТЕМИ TI–NB

Для дослідження впливу атомів ніобію на структурні та електронні характеристики титану було виконано моделювання на основі методу псевдопотенціалу. Представлено результати *ab-initio* розрахунків, що дозволяють простежити зміну локального атомного оточення, характеру хімічного зв'язку при варіюванні вмісту Nb у матриці Ti. Такий підхід дозволяє не лише інтерпретувати експериментальні дані, а й прогнозувати нові стабільні структури та відповідні їм фізико-хімічні властивості.

6.1. Деталі розрахунку

Розрахунки модельних структура $\text{Ti}_{54-n}\text{Nb}_n$, де n —кількість атомів в суперячейці виконані в рамках теорії функціоналу щільності. Використовувався *ab-initio* псевдо-потенційний метод, реалізований в пакеті VASP (The Vienna Ab initio Simulation Package) [9]. Було обрано метод PAW (Projector-augmented Wave) [74]. Використовувався обмінно-кореляційний потенціал GGA-PBE (Generalized Gradient Approximation Perdew-Burke-Ernzerhof) [49] з конфігурацією валентних електронів $3p4s3d$.

Енергетична межа для набору плоских хвиль становила 550eV. Точність розрахунку повної енергії атомної структури при електронній узгодженості становила 10^{-5} eV. Розрахунки проводилися з повною оптимізацією положень атомів та довжин параметрів решітки в елементарній комірці. Оптимізація припинялася, коли сума всіх сил ставала меншою за 0,02eV/Å.

Збіжність для сітки по продемонстрована на рис. 6.1. Показано, що починаючи зі значення 7 повна енергія не змінюються. Відповідно зона Бріллю-

ена була дискретизована Γ -центрованою сіткою з кількістю k -точок $7 \times 7 \times 7$. У непривідній частині зони Бріллюена це відповідало 172 k -точкам.

Варто зазначити, що в програмному забезпеченні VASP, під повними енергіями маються на увазі енергії зв'язку, тобто за вирахуванням енергії атомів у вакуумі.

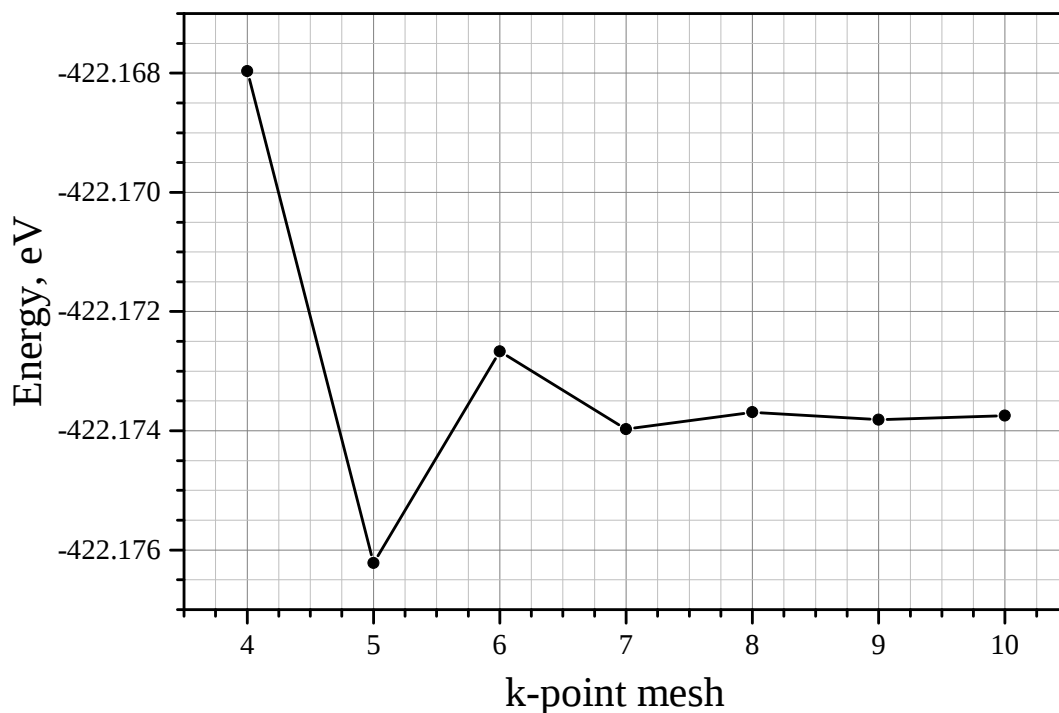


Рис. 6.1. Залежність повної енергії від дискретизації зони Бріллюена.

6.2. Вплив атомів заміщення на ОЦК ґратку титана

Як зазначалось вище, в основному стані титан має гексагональну щільно упаковану структуру. Розрахунки залежності повної енергії структури від об'єму для чистого титану, показані на рис. 6.2, підтверджують цей результат. Мінімум енергії ГПУ структури знаходиться нижче відносно ОЦК структури.

Легування ніобієм приводить до зменшення цієї різниці, що показано на рис. 6.3, де наведені розрахунки для модельних структур $\text{Ti}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}$ та $\text{Ti}_{0.89}\text{Nb}_{0.11}$. Таким чином, ніобій стабілізує β -фазу титану.

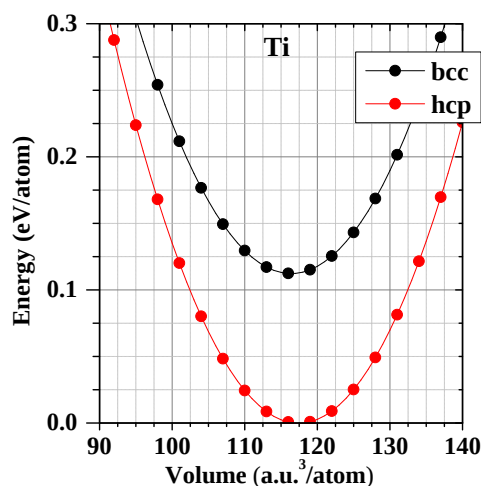


Рис. 6.2. Залежності енергій Ti від об'єму на атом для об'ємно центрованої та гексагональної щільно упакованої ґратки.

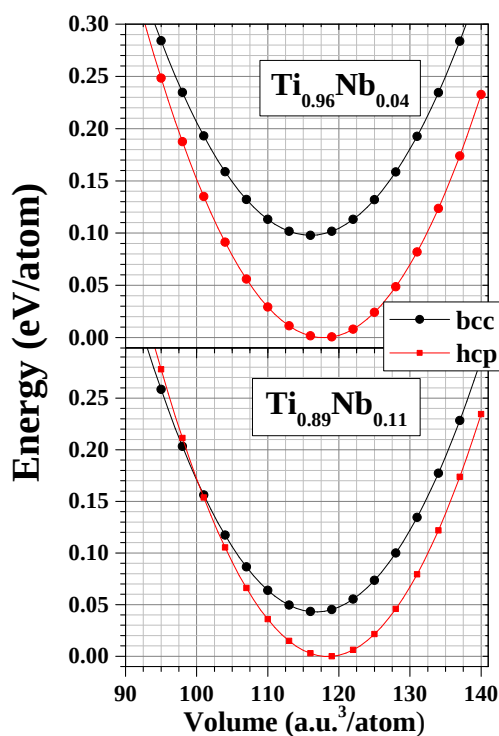


Рис. 6.3. Залежності енергій системи Ti–Nb від об'єму на атом для об'ємно центрованої та гексагональної щільно упакованої ґратки. Зверху структура $\text{Ti}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}$. Внизу структура $\text{Ti}_{0.89}\text{Nb}_{0.11}$

Для оцінки й розуміння механізму стабілізації ОЦК структури були розраховані довжини зв'язків в суперкомірці. На першому етапі дослідили, як впливають різні атоми заміщення на довжини зв'язків Ti–Nb. Для цього були вибрані елементи V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Hf та Ta. На один з цих

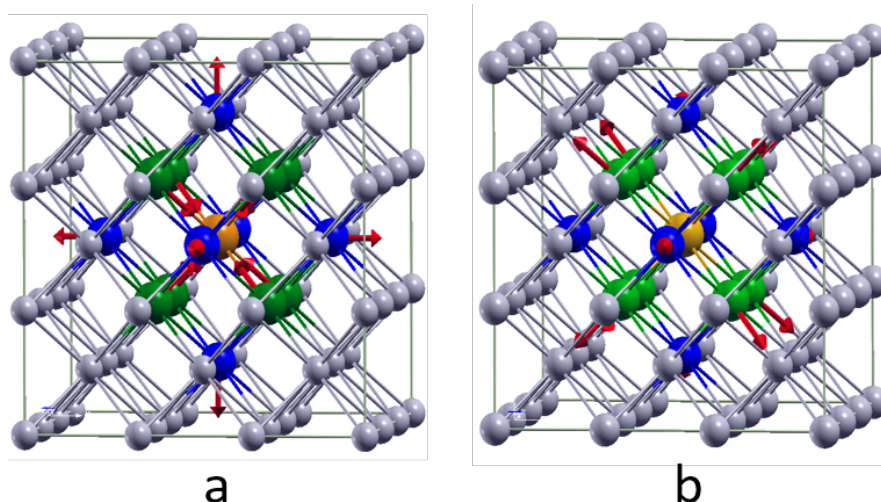


Рис. 6.4. Модельні $3 \times 3 \times 3$ ОЦК-структури з одним атомом заміщення. Показано сили, що виникають на атомах Ті, найближчих до атома домішки: (a) Me = V, Cr, Mn, Co, Fe, Nb, Mo; (b) Me = Zr, Hf.

елементів замінювався центральний атом титану в суперячейці, як показано на рис. 6.4.

Розрахунки показали, що є типи атомів які провокують сили притягання рис. 6.4 (a), і є атоми, як цирконій і гафній, які навпаки викликають сили відштовхування рис. 6.4 (b).

З відповідності до цих сил, після оптимізації були розраховані відстані Ті - Me. Результати продемонстровані на рис. 6.5. Показано, що атом заміщення молібдену та феруму призводить до найменшої довжини зв'язку, що корелює з їх критичними концентраціями. Необій, якій має велику критичну концентрацію, навпаки менше впливає на ОЦК структуру Титану. Як і говорилося раніше цирконій та гафній спричиняють сили відштовхування, відповідно довжина зв'язку титан-метал збільшується. Цікавим є те що заміна атома титана танталом не призводить до геометричних змін ґратки титану.

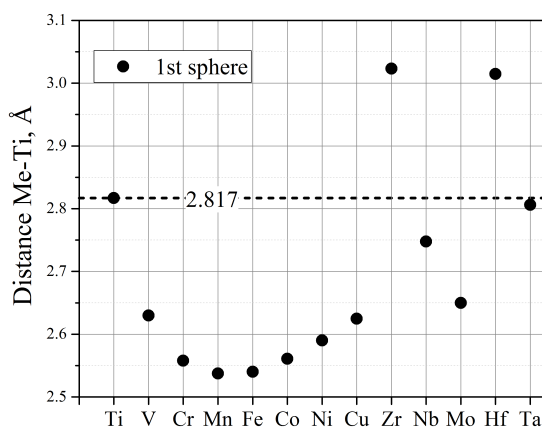


Рис. 6.5. Залежності енергій системи Ti–Nb від об'єму на атом для об'ємно центрованої та гексагональної щільно упакованої ґратки. Зверху структура $\text{Ti}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}$. Внизу структура $\text{Ti}_{0.89}\text{Nb}_{0.11}$

6.3. Розрахунок електронної будови модельних структур

Для детального аналізу результатів розрахунків на рис. 6.6а були побудовані локальні густини електронних станів. Показано, що зі збільшенням концентрації перекриття між густиною електронних станів Ti та Nb стає сильнішим. При критичній концентрації ніобію 22ат.% на рівні Фермі формується мінімум густини електронних станів, що може говорити про стабільність структури (ефект Ямашити).

З метою кількісного аналізу міжатомних взаємодій та їх впливу на структурну стабільність і механічні властивості сплаву був проведений розрахунок діаграм рСОНР для системи $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x$. Результати приведені на рис. 6.6б. З рисунка слідує, що зв'язки Nb-Nb не будуть очікувано сильними за рахунок заповнення антиз'вязучих станів, що підтверджують розрахунки інтегрального значення -ІрСОНР на рис. 6.7.

З залежності значення ІрСОНР від концентрації атомів ніобію слідує, що значення для зв'язку Ti-Nb та Nb-Nb збільшується з концентрацією, тоді як Ti-Ti зменшується. При концентрації 0.22 значення ІрСОНР для зв'язків Ti-Nb стає однаковим.

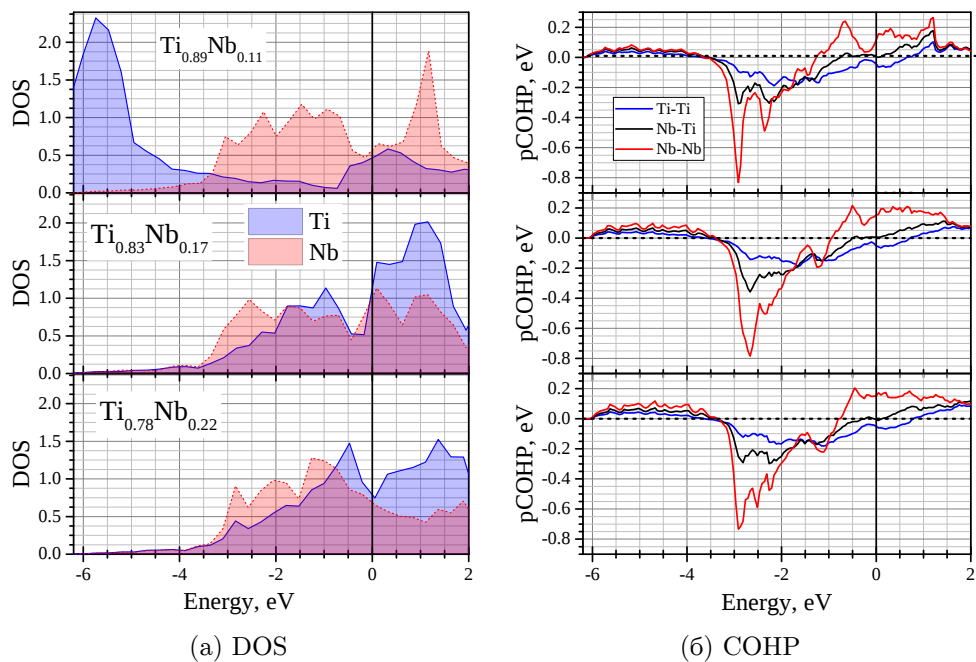


Рис. 6.6. Локальні густини електронних станів (DOS) та діаграми Crystal orbital Hamilton populations (COHP) для набору структур $\text{Ti}_{0.89}\text{Nb}_{0.11}$, $\text{Ti}_{0.83}\text{Nb}_{0.17}$, $\text{Ti}_{0.78}\text{Nb}_{0.22}$

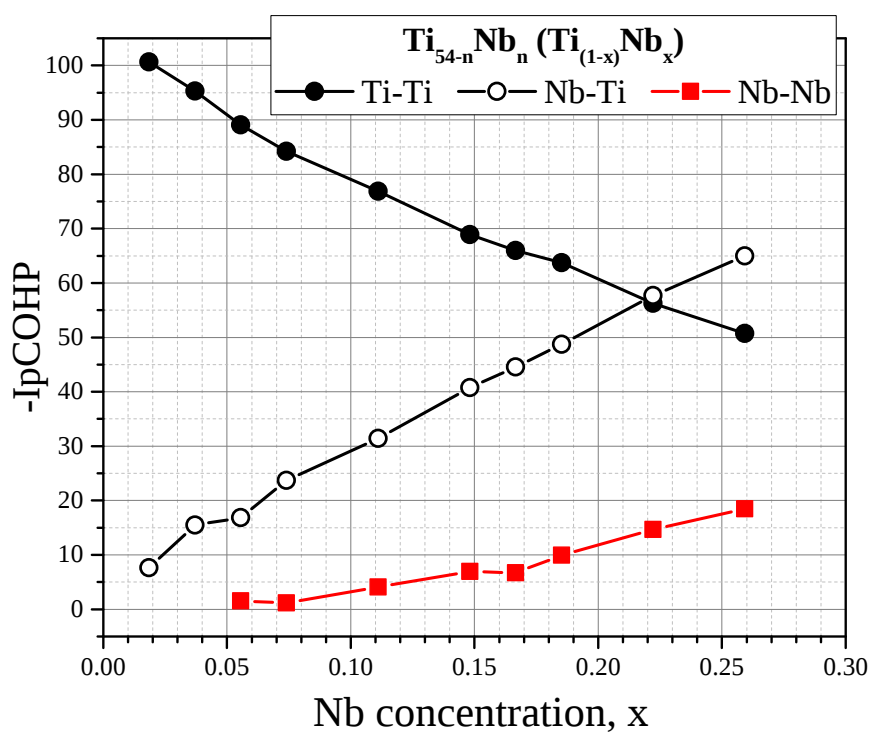


Рис. 6.7. Залежності значень IpCOHP Ti-Nb, Ti-Ti та Nb-Nb від концентрації ніобію.

6.4. Аналіз зміщення атомів з ідеальних положень

З метою оцінки стабільності ОЦК структури був проведений аналіз зміщення атомів з ідеальних положень. Були розраховані зміщення для кожного атома у всіх модельних структурах, результати для концентрації $\text{Ti}_{0.78}\text{Nb}_{0.22}$ представлені на рис. 6.8, пунктиром відмічені координаційні сфери титану без атомів заміщення. Видно, що лише невелика кількість відстаней збереглась, більшість атомів з першої координаційної сфери зменшила свої відстані.

Для статичної оцінки представлених відстаней були побудовані гістограми (рис. 6.9) для кожної з концентрацій, які показують переважаючи відстані. Так само, як і на минулому графіку показані перша (синій колір) та друга (червоний колір) координаційні сфери. Продемонстровано, що деякі атоми з другої координаційної сфери переходять в першу і навпаки. Можна зробити висновок, що координаційні сфери зруйновані й втрачають свій сенс.

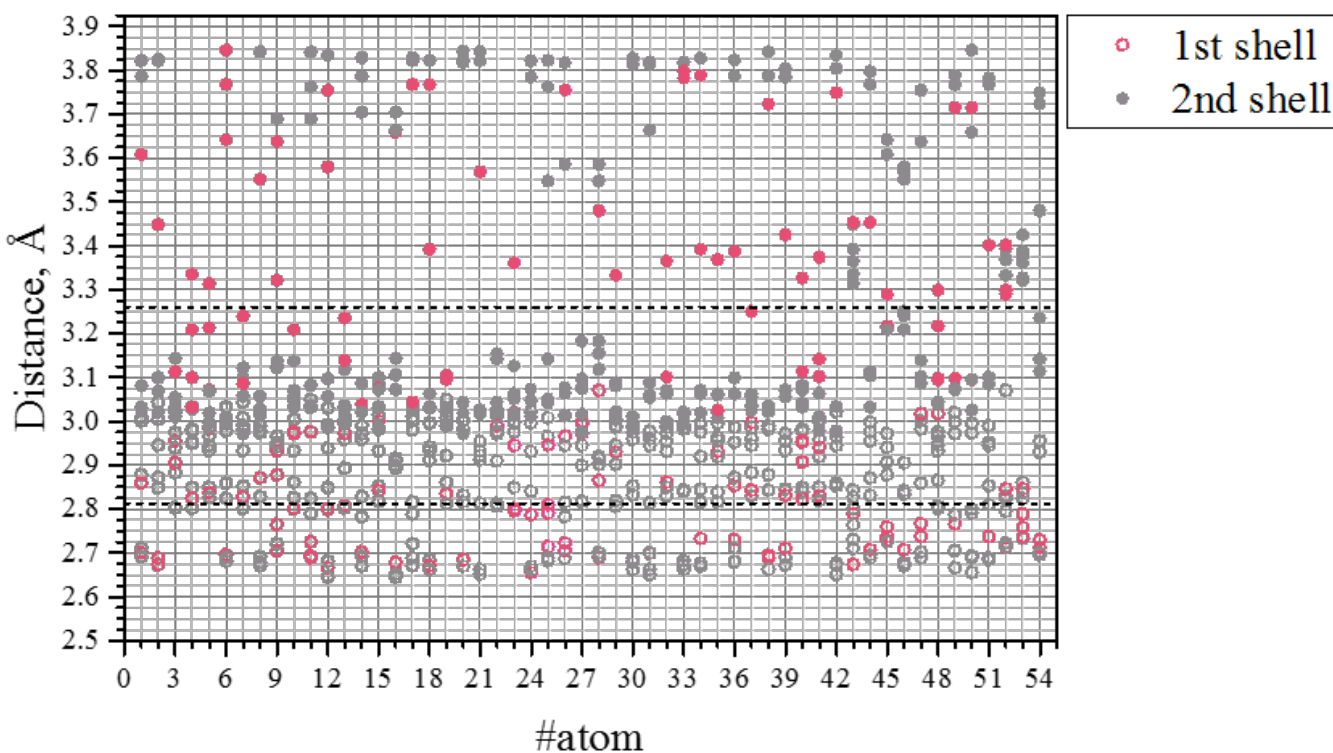


Рис. 6.8. Перша та друга координаційні сфери кожного в структурі $\text{Ti}_{0.78}\text{Nb}_{0.22}$.

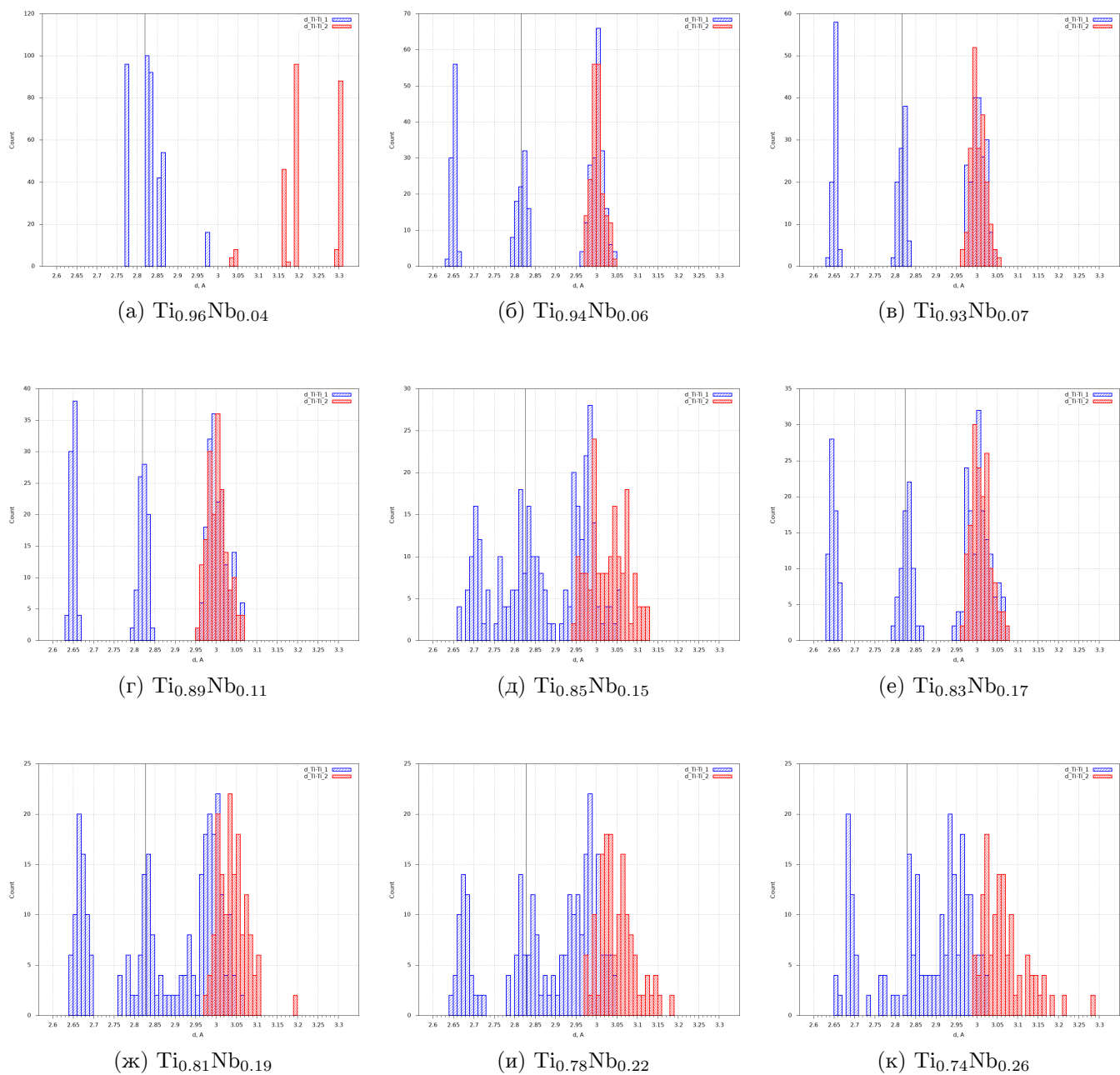


Рис. 6.9. Гістограми розподілу відстаней Ti-Ti в першій і другій координаційних схемах. Для систем $Ti_{1-x}Nb_x$, де $x = 0.04 - 0.26$. Синій колір — перша координаційна сфера. Червоний колір — друга координаційна сфера.

Для узагальнення результатів були розраховані середні значення довжин зв'язків Nb-Ti, Ti-Ti та всіх загалом. Результати продемонстровані на рис. 6.10. Показано, що в середньому зі збільшенням концентрації відстані зменшуються й починаються з концентрації 0.22 стають меншими за відстані в ОЦК ґратці ніобію.

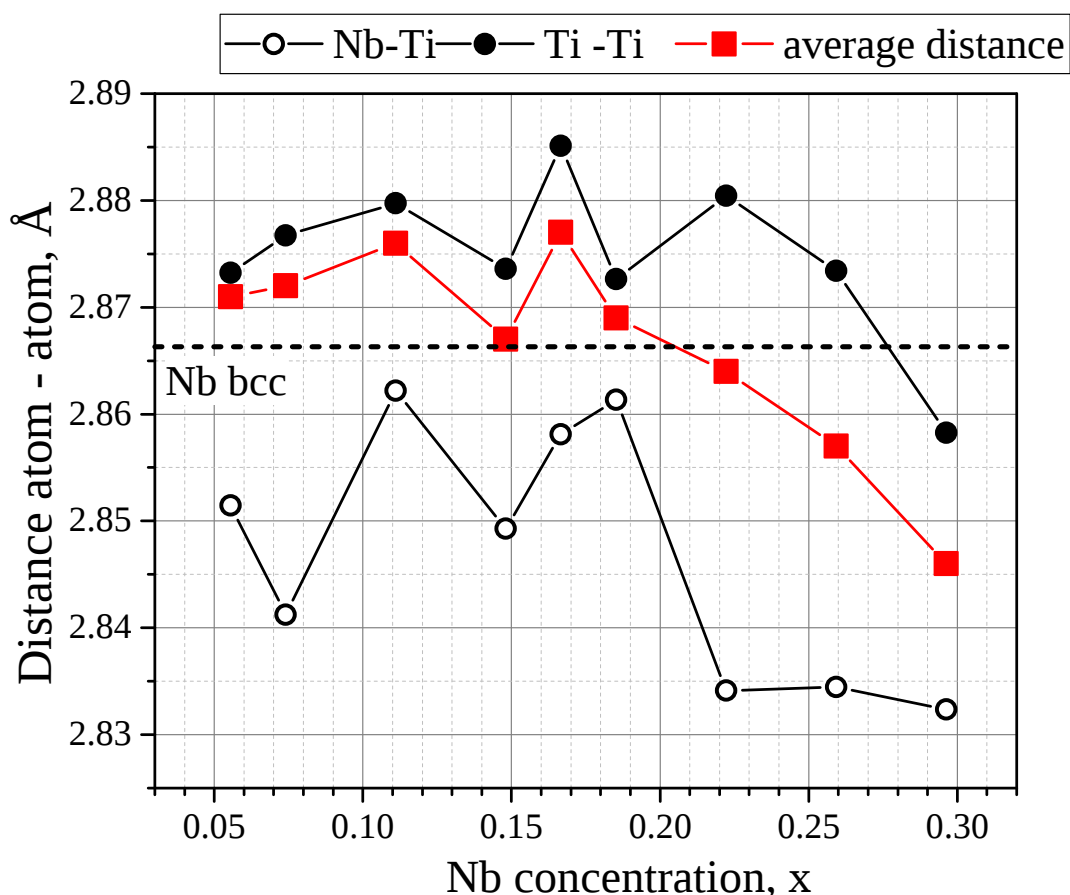


Рис. 6.10. Залежності середніх значень відстаней Ti-Nb, Ti-Ti та всіх значень відстаней загалом від концентрації ніобію.

6.5. Аналіз атомних ланцюжків в ОЦК ґратці титану

В процесі аналізу довжин зв'язків встановлено, що зміна довжин зв'язків призводить до утворення коротких зв'язків — Ti-Nb, та довгих — Ti-Ti, що як буде показано далі впливає на характеристики міцності.

Для детального розгляду цього процесу виділили атомні ланцюжки. В ОЦК решітці через кожен атом можна провести 4 ланцюжки. Критерій існування таких ланцюжків — мінімальна довжина хімічного зв'язку, яка характеризує силу міжатомної взаємодії. Приклад таких атомних ланцюжків показаний на рис. 6.11.

Очікується, що зі збільшенням концентрації Nb і відповідною стабілізацією ОЦК-ґратки, ланцюжки наблизатимуться до ідеального стану. Для кількісної оцінки наведено результати обчислень зміщень атомів від ідеальних

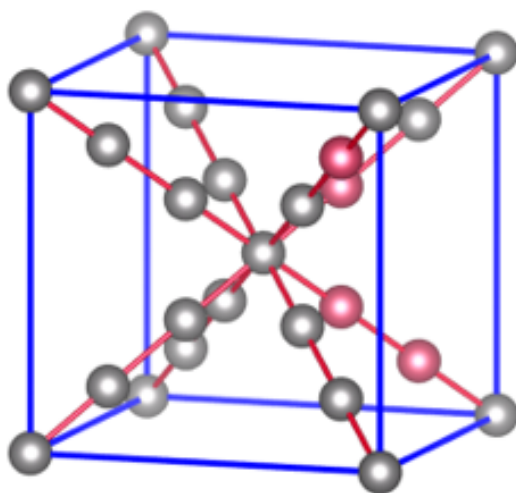


Рис. 6.11. Ідеальні ланцюжки для центрального атома в суперкомірці $3 \times 3 \times 3$.

положень у ланцюжках, що формують ідеальну решітку. На рис. 6.12 видно, що з підвищенням концентрації Nb атоми повертаються до своїх ідеальних позицій.

При збільшені концентрації атомів ніобію в ОЦК ґратці титану відбувається низка складних структурних перетворень, описаних в секції 6.4. Відповідно такі зміни мали вплив і на описані ідеальні ланцюжки. Розрахунки показали, що при збільшені концентрації, після оптимізації структури можна виділити два типи ОЦК ланцюжків: квазіідеальний та зруйнований. Схематично вони зображені на рис. 6.13, де зверху показаний ідеальний варіант, без атомів заміщення. Нижче продемонстрований квазіідеальний ланцюжок з утворенням короткого та довгого зв'язків. Й останнім для титану показаний зруйнований варіант в процесі релаксації.

Оскільки бінарні β -сплави титану являють собою складний об'єкт для *ab-initio* моделювання їх атомної структури та механічних властивостей, на першому етапі дослідження варто зробити оцінки на простішому об'єкті. В якості такого модельного об'єкта в цій роботі було обрано нанооб'єкт, одновимірний нескінченний ланцюжок вуглецю, поліїн. В нього аналогічно наявні короткі й довгі зв'язки. Його схематичне зображення наведено в нижній частині рисунка 6.13.

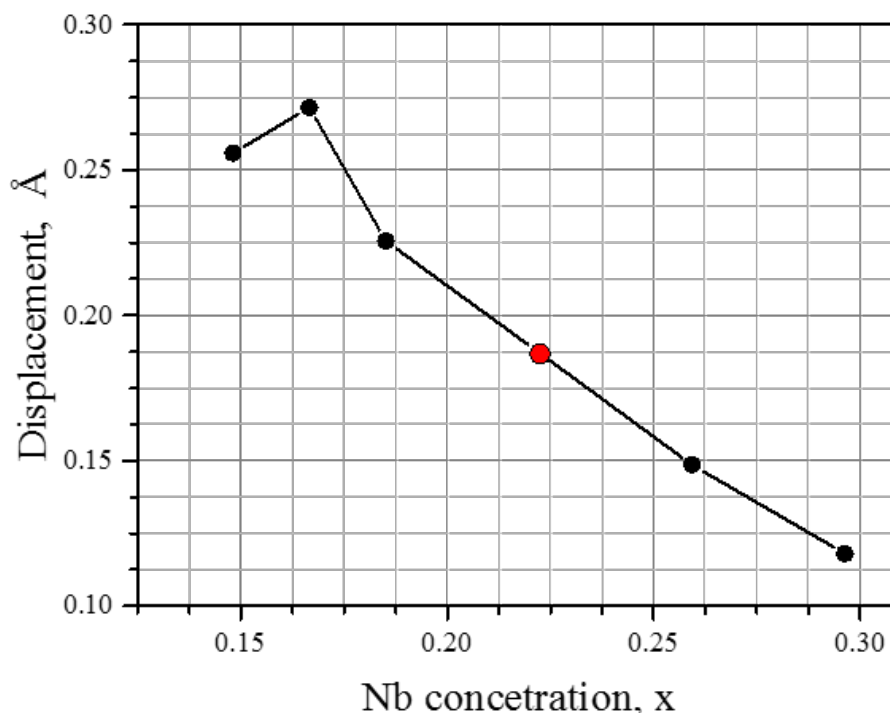


Рис. 6.12. Зміщення атомів з ідеальних положень у ланцюжках.

6.6. Розрахунки енергетичних й силових залежностей нескінченних вуглецевих ланцюжків

Для коректного моделювання атомної та електронної будови невзаємодіючого нескінченного ланцюжка вуглецю була використана елементарна комірка, схематично зображена на рис. 6.14. Відстань між сусідніми ланцюжками становила 15Å , що практично виключає їхню взаємодію. В елементарних комірках поліїну та кумулену містилося два атоми карбону. Для моделювання деформаційних і міцнісних властивостей нескінченних вуглецевих ланцюжків були проведені серії розрахунків повної енергії ланцюжків при різних параметрах ґратки c . Таким чином були отримані діаграми деформації нескінченних вуглецевих ланцюжків до їх руйнування. Точність обчислення повної енергії атомної конфігурації ланцюжка при електронному самозгодженні становила 10^{-5} еВ. Розрахунки проводилися з повною оптимізацією положень атомів в елементарній комірці. Оптимізацію завершували, коли сума всіх сил ставала

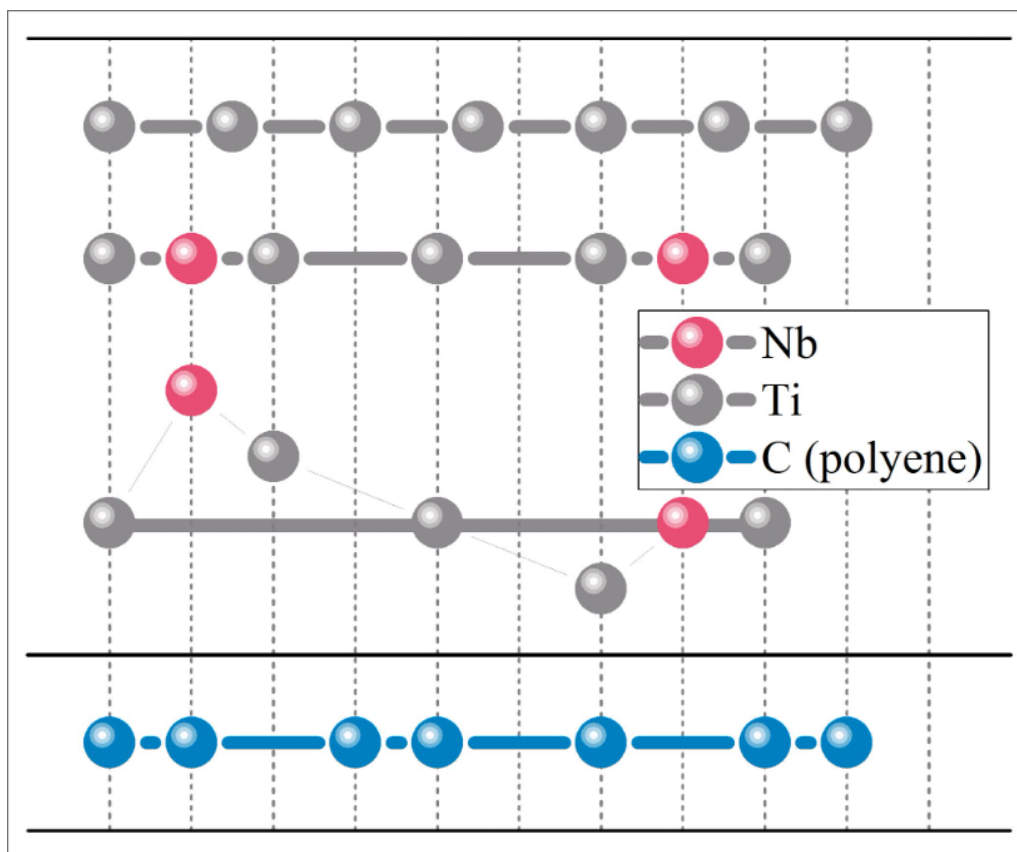


Рис. 6.13. У верхній частині рисунка ідеальний ланцюжок в ОЦК ґратці титану без атомів заміщення. Під ним квазіідеальний варіант, в якому утворюються чергування коротких і довгих зв'язків. Нижче зруйнований ланцюжок, що виникає в процесі релаксації структури. Останній вуглецевий ланцюжок типу поліін.

меншою за 10^{-4} eV/Å. Зона Бріллюена була дискретизована Γ -центрованою сіткою з числом k -точок $1 \times 1 \times 96$. У незвідній частині зони Бріллюена було отримано 49 k -точок.

В загальному випадку існує два типи одномірних ланцюжків вуглецю кумулен та поліін. Кумулен має однакову довжину зв'язків і є провідником, тоді як у поліїна чергується короткий та довгий зв'язки і наявна заборонена щільна. Їх електронна структура в основному стані наведена на рис. 6.15. На верхній частині рисунка наведено розподіли густини електронних станів для орбіталей типу $2s$ та $2p$. Відзначається характерна картина sp -гібридизації, притаманна лінійним вуглецевим ланцюжкам. Для поліїну спостерігається наявність забороненої зони шириною приблизно 0.3eV, що свідчить про напівпровідниковий характер електронної структури. У нижній частині рисунка показано просторові розподіли електронної густини в області π -зони. На лівому зображенні,

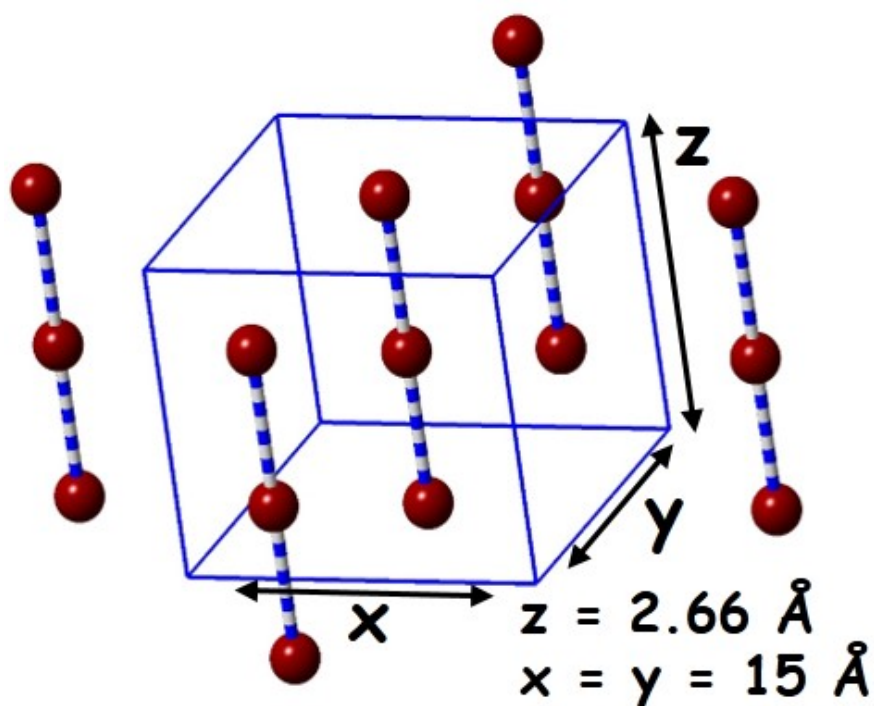


Рис. 6.14. Елементарна комірка вуглецевого ланцюжка поліїну.

яке відповідає структурі поліїну, чітко видно локалізацію електронної густини на коротких хімічних зв'язках, що вказує на наявність чіткої чергованості зв'язків у ланцюжку. Натомість кумулен демонструє симетричний розподіл електронної густини вздовж усього ланцюжка. Такий контраст у розподілах електронної густини між поліїном та кумуленом підтверджує відмінність у характері зв'язків: у поліїні реалізується чергування простих і потрійних зв'язків, тоді як у кумулені — послідовність подвійних зв'язків.

Для дослідження впливу наявності різних довжин зв'язків, на характеристики міцності був проведений порівняльний аналіз для поліїна та кумулена. Залежності будувались від відносного подовження $\varepsilon = \ln R/R_0$, де R контактний зв'язок (довгий зв'язок для поліїну), що дозволяє провести пряме порівняння процесів деформації у ланцюжках кумулену та поліїну. Отримані результати представлені на рис. 6.16.

Отриманні дані демонструють суттєву різницю у міцності досліджуваних структур. Гранична сила розриву для кумулену становить 17.5нН, що на 52% перевищує аналогічний показник для поліїну (11.5нН). Важливо відзначити

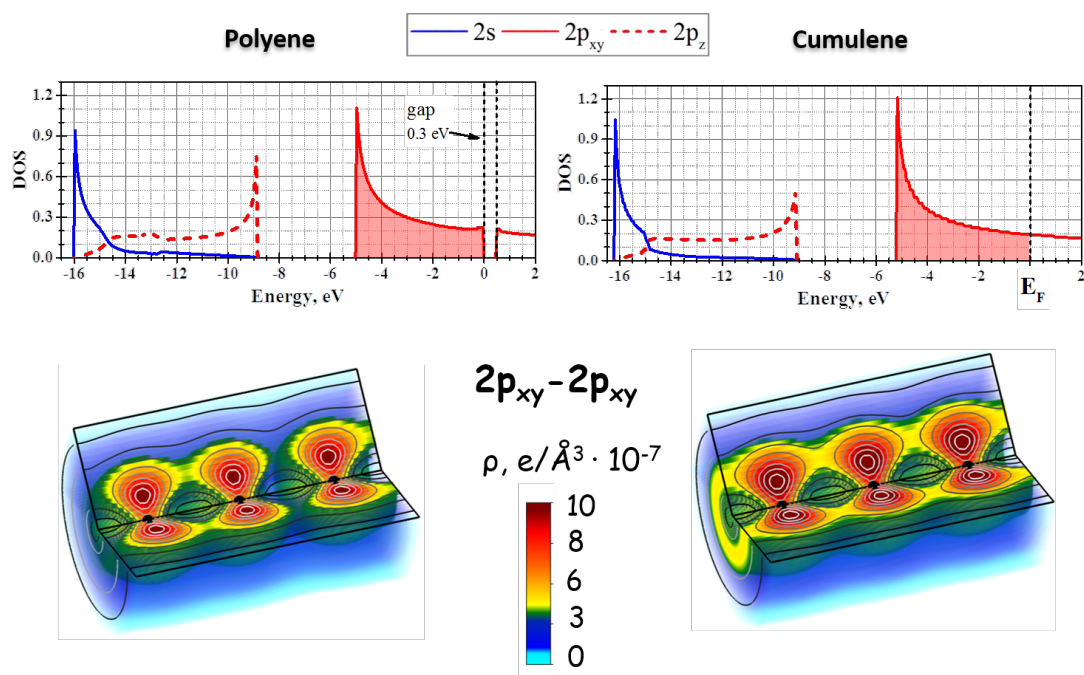


Рис. 6.15. Розподіл густини електронних станів та просторовий розподіл електронної густини для кумулена та поліїна в $2p$ зоні.

фундаментальну відмінність у механізмах руйнування: кумулен характеризується одночасним розривом усіх зв'язків з утворенням ізольованих атомів, тоді як руйнування поліїну відбувається за рахунок розриву довгого зв'язку з утворенням молекул C_2 . Крім цього сама деформації поліїну відбувається через послідовність складних структурних перетворень.

Для пояснення різниці в процесі деформації та міцності енергії та сили були розкладені на взаємодії між атомами зв'язаними коротким зв'язком та довгим.

Результати такого аналізу представлено на рис. 6.17. З рисунка видно, що при досягненні критичної довжини довгого зв'язку C_2-C_2 ($R = 2.2\text{\AA}$) відбувається його руйнування. Це супроводжується стрибком міжатомної сили з 9 нН (точка А) до 6 нН (точка В).

Причиною цього є зменшення довжини короткого зв'язку $C-C$ у фрагменті C_2 . Відбувається цікавий процес руйнування, при якому найміцніший зв'язок (короткий хімічний зв'язок) провокує розрив довгого зв'язку. Такий

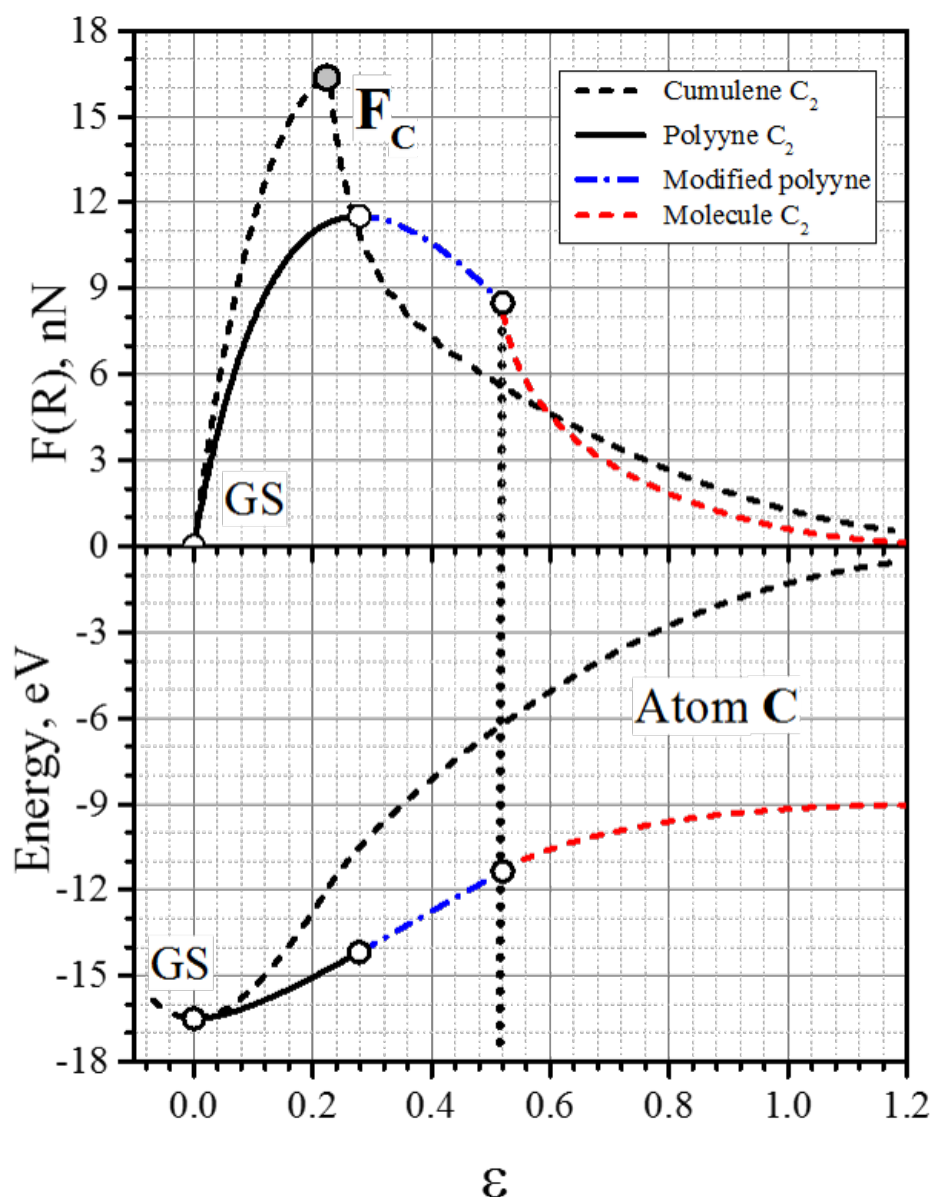


Рис. 6.16. Сили та енергії взаємодії поліїні та кумулена в залежності від відносного подовження.

механізм потенційно може реалізовуватись і в β -сплавах титану, де міцність залежить від кількості коротких зв'язків Nb-Ti.

6.7. Концентраційні залежності енергетичних та міцнісних характеристик ОЦК сплаву $Ti_{1-x}Nb_x$

Для забезпечення стійкості ОЦК ґратки сплаву $Ti_{1-x}Nb_x$ та аналізу його міцнісних властивостей були обчислені концентраційні залежності енергій

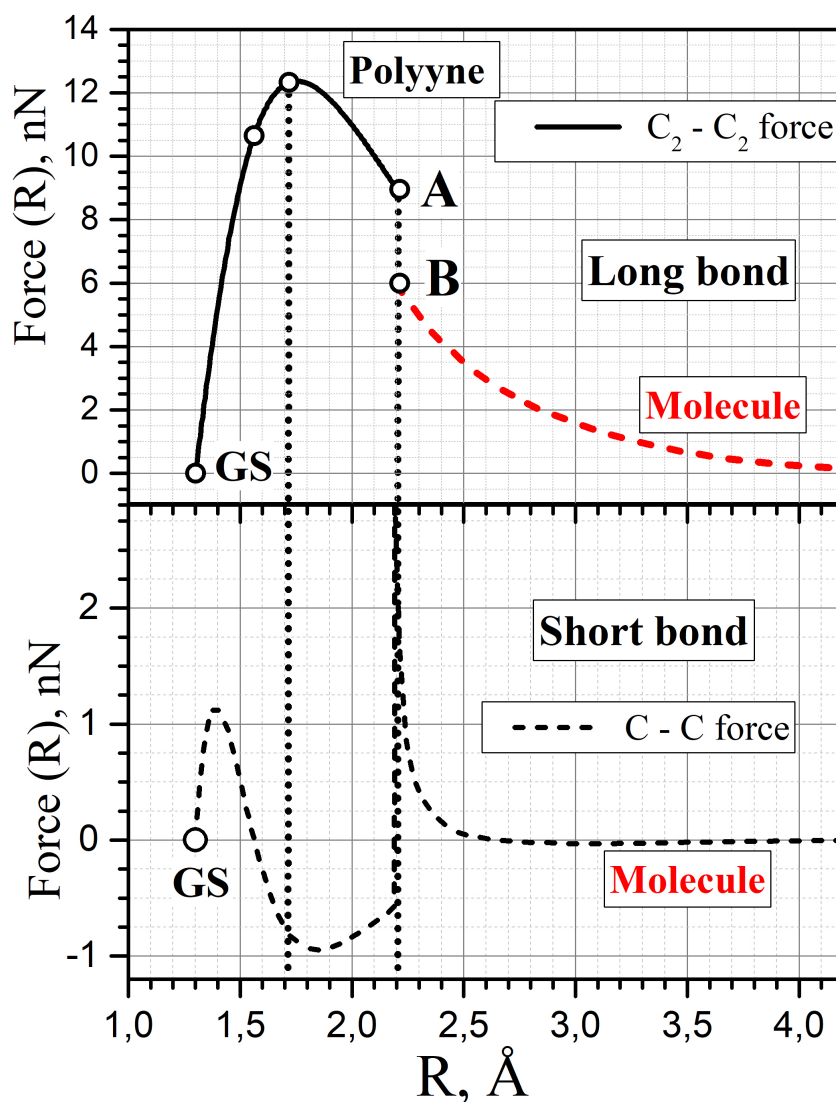


Рис. 6.17. Сили взаємодії в поліїновому ланцюжку при розтягу.

взаємодії атомів ніобію у всіх модельних структурах. Отримані результати представлені на рис. 6.18 (b). Із підвищенням вмісту ніобію енергія взаємодії між атомами Nb-Nb знижується, наближаючись до значень, характерних для ОЦК структури чистого ніобію.

Розрахунки виявили, що часткове заміщення титану ніобієм спричиняє деформаційні ефекти в кристалічній ґратці сплаву. Енергія деформаційної взаємодії атомів Nb зменшується із зростанням їх концентрації, що ілюстро-

вано на рис. 6.18 (с). Описаний вплив ніобію на енергетичні параметри сплаву має суттєво впливати на його міцнісні характеристики.

Для дослідження залежності міцності сплаву від концентрації атомів Nb були розраховані модулі Юнга для кожної модельної структури. Отримані дані представлені на рис. 6.18 (а). Спостерігається зменшення значень модулів при збільшенні вмісту ніобію. Як видно з рис. 6.18 (а), результати розрахунків добре узгоджуються з експериментальними даними [21; 23; 26; 75].

Значення необхідні для розрахунку тензорів пружності наведені в таблиці 6.1.

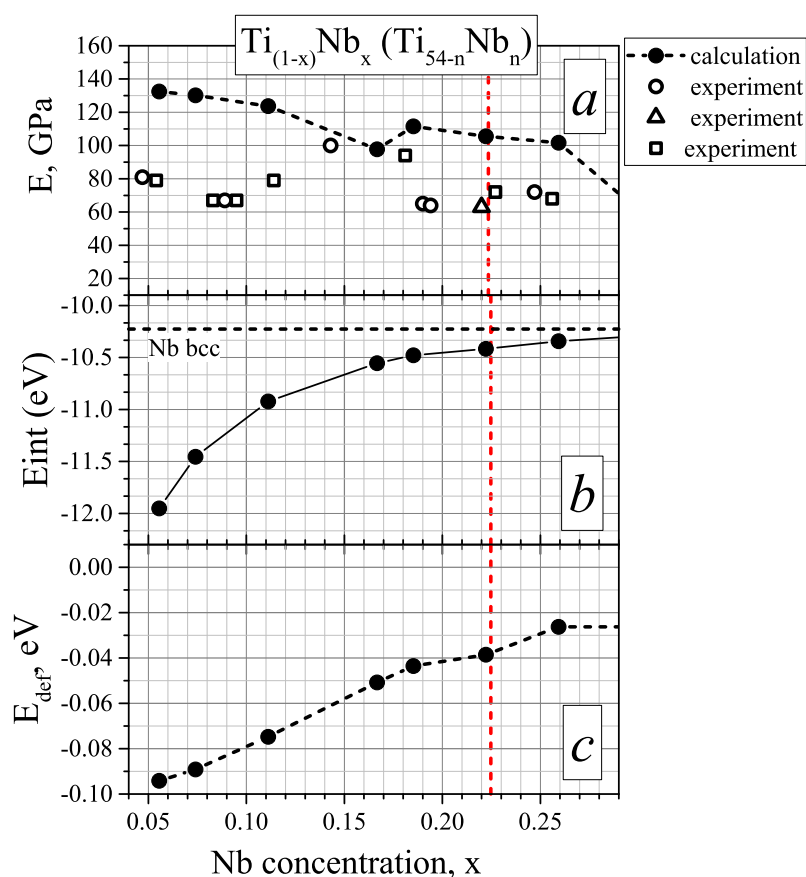


Рис. 6.18. а) Модулі Юнга б) Енергія взаємодії атомів ніобія с) Енергія деформаційної взаємодії.

Таблиця 6.1

Пружні постійні для ОЦК Ti і модельних структур $\text{Ti}_{54-n}\text{Nb}_n$ ($n = 3, 4, 6, 8, 9, 10, 12, 14, 16$).

Структура	ат. % Nb	C_{11} (ГПа)	C_{12} (ГПа)	C_{44} (ГПа)	E (ГПа)
$\text{Ti}_{51}\text{Nb}_3$	5.56%	182.106	80.732	65.177	132.511
$\text{Ti}_{50}\text{Nb}_4$	7.41%	181.626	82.418	64.199	130.174
$\text{Ti}_{48}\text{Nb}_6$	11.11%	179.468	86.019	—	123.727
$\text{Ti}_{46}\text{Nb}_8$	14.81%	165.719	93.951	54.385	97.734
$\text{Ti}_{45}\text{Nb}_9$	16.67%	175.238	92.328	57.601	111.519
$\text{Ti}_{44}\text{Nb}_{10}$	18.52%	172.215	94.256	56.916	105.535
$\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{12}$	22.22%	169.465	94.601	57.043	101.684
$\text{Ti}_{40}\text{Nb}_{14}$	25.93%	151.494	105.512	21.322	64.859
$\text{Ti}_{38}\text{Nb}_{16}$	29.63%	158.558	108.020	41.753	71.017

6.8. Висновки до розділу 6

- Розраховано кристалічні структури $\text{Ti}_{54-n}\text{Nb}_n$ (SQS) у концентраційному діапазоні $x = 0.04 - 0.30$, які моделюють поведінку β -сплавів титану.
- Встановлено, що легування ніобієм зменшує енергетичний бар'єр між ОЦК та ГПУ фазами титану, що підтверджує роль Nb як β -стабілізатора. При концентрації $x > 0.22$ середні довжини зв'язків Ti–Nb стають меншими за відповідні значення в чистому ніобії (рис. 6.10).
- Показано, що зростання концентрації Nb призводить до формування коротких зв'язків Ti–Nb та подовжених Ti–Ti, що супроводжується руйнуванням координаційних сфер (рис. 6.9). Цей ефект аналогічний структурним перетворенням у вуглецевих ланцюжках типу полііну (рис. 6.13).
- Виявлено кореляцію між значеннями IrCONP для зв'язків Ti–Nb та стабільністю ОЦК решітки. Зростання $-\text{IrCONP}$ Ti–Nb із збільшенням концентрації (рис. 6.7).

- Розраховано модулі Юнга для всіх модельних структур. Отримані значення демонструють зменшення міцності із зростанням вмісту Nb (рис. 6.18), що узгоджується з експериментальними даними.
- Виявлено, що збільшення концентрації Nb сприяє релаксації атомів до ідеальних позицій у цих ланцюжках (рис. 6.12).

ВИСНОВКИ

У даному дослідженні проведено комплексний аналіз локального ближнього порядку та пружних властивостей β -сплавів системи Ti–Nb методом *ab-initio* моделювання. На основі отриманих результатів сформульовано наступні висновки:

Розроблена методика моделювання на базі спеціальних квазівпадкових структур (SQS) довела свою ефективність для дослідження неупорядкованих сплавів. Використання 54-атомних суперкомірок дозволило відтворити реальний розподіл атомів Nb у титановій матриці з точністю, достатньою для прогнозування фазової стабільності.

Встановлено пряму кореляцію між інтегральними значеннями $I_{\text{рСОНР}}$ і стабільністю ОЦК-ґратки, що дозволяє використовувати цей параметр як індикатор при проектуванні сплавів.

Запропоновано новий підхід до аналізу стабілізації ґратки через дослідження атомних ланцюжків. Встановлено, що критичний вплив на стабільність структури мають короткі Ti–Nb зв'язки.

Отримані результати створюють основу для подальших досліджень, бінарних β -сплавів титану так і багатокомпонентних систем типу Ti–Nb–Zr.

Таким чином, поставлена мета — дослідити вплив легування ніобієм на структуру, хімічний зв'язок і механічні властивості β -Ti сплавів — була досягнута шляхом використання сучасних методів моделювання.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Kolli R. P., Joost W. J., Ankem S. Phase stability and stress-induced transformations in beta titanium alloys // JOM. — 2015. — Т. 67. — С. 1273—1280. — DOI: 10.1007/s11837-015-1442-4.
2. Banerjee D., Williams J. C. Perspectives on titanium science and technology // Acta Materialia. — 2013. — Т. 61. — С. 844—879. — DOI: 10.1016/j.actamat.2012.10.043.
3. Microstructure, tensile deformation mode and crevice corrosion resistance in Ti-10Mo-xFe alloys / X. H. Min, S. Emura, T. Nishimura [та ін.] // Materials Science and Engineering: A. — 2010. — Т. 527. — С. 5499—5506. — DOI: 10.1016/j.msea.2010.05.019.
4. Beta type Ti-Mo alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications / X. F. Zhao, M. Niinomi, M. Nakai [та ін.] // Acta Biomaterialia. — 2012. — Т. 8. — С. 1990—1997. — DOI: 10.1016/j.actbio.2012.01.007.
5. The Science, Technology and Application of Titanium / за ред. R. I. Jaffee, N. E. Promisel. — Pergamon Press, 1970. — Proceedings of the First International Conference on Titanium, London.
6. Titanium Science and Technology / за ред. R. I. Jaffee, H. M. Burte. — Plenum Press, 1973. — Proceedings of the Second International Conference on Titanium, Boston.
7. Titanium and Titanium Alloys: Scientific and Technological Aspects / за ред. J. C. Williams, A. F. Belov. — Plenum Press, 1982. — Proceedings of the Third International Conference on Titanium, Moscow.

8. Titanium '80: Science and Technology / за ред. Н. Kimura, О. Izumi. — The Metallurgical Society of AIME, 1980. — Proceedings of the Fourth International Conference on Titanium, Kyoto, Japan.
9. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Physical review B. — 1996. — Т. 54, № 16. — С. 11169.
10. Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate // Proceedings of the Physical Society. Section A. — 1952. — Т. 65, № 5. — С. 349.
11. Baker C., Sutton J. Correlation of superconducting and metallurgical properties of a Ti-20 at.% Nb alloy // Philosophical Magazine. — 1969. — Т. 19, № 162. — С. 1223—1255.
12. Ageev N. V., Petrova L. A. The Theoretical Basis of the Development of the High-Strength Metastable β -Alloy of Titanium // Jaf70. — 1970. — С. 809—814.
13. Wood R. A. Titanium Alloys Handbook : тех. збір. / Metals ; Ceramics Information Center, Battelle. — 12.1972. — MCIC—HB02. — Publication No. MCIC-HB02.
14. Griffiths P., Hammond C. Superplasticity in Large Grained Beta Titanium Alloys // Jaf73. — 1973. — С. 1155—1167.
15. Salmon D. Low temperature data handbook titanium and titanium alloys. — 1979.
16. McQuillan M. Phase transformations in titanium and its alloys // Metallurgical Reviews. — 1963. — Т. 8, № 1. — С. 41—104.
17. Jaffee R. The physical metallurgy of titanium alloys // Progress in metal physics. — 1958. — Т. 7. — С. 65—163.

18. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials / D. Kuroda [та ін.] // Materials Science and Engineering: A. — 1998. — Т. 243, № 1/2. — С. 244—249.
19. Abdel-Hady M., Hinoshita K., Morinaga M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters // Scripta Materialia. — 2006. — Т. 55, № 5. — С. 477—480.
20. First-principles calculations for development of low elastic modulus Ti alloys / H. Ikehata [та ін.] // Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. — 2004. — Т. 70, № 17. — С. 174113.
21. Influence of Nb and Mo contents on phase stability and elastic property of β -type Ti-X alloys / Y. Qiang [та ін.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2007. — Т. 17, № 6. — С. 1417—1421.
22. Elastic properties of β , α and ω metastable phases in Ti-Nb alloy from first-principles / J. Sun [та ін.] // Journal of physics: condensed matter. — 2007. — Т. 19, № 48. — С. 486215.
23. Fedotov S. G., Belousov O. K. The Elastic Properties of Alloys of Titanium with Molybdenum, Vanadium, and Niobium // Sov. Phys. Dokl. — 1963. — Т. 8. — С. 496—498. — Transl. of Dok. Akad. Nauk SSSR 150, 77–80 (1963).
24. Fedotov S. G., Belousov O. K. Elastic Constants of the System Titanium-Niobium // Phys. Met. Metallorg. (USSR). — 1964. — Т. 17, № 5. — С. 83—86. — Transl. of Fiz. Met. Metalloved. 17 No. 5, 732–736 (1964).
25. Fedotov S. G. Dependence of the Elastic Properties of Titanium Alloys on Their Composition and Structure // Titanium and it's Alloys / за ред. I. Kornilov. — Akademiya Nauk SSSR, 1963. — С. 199—215. — Transl. Israel Program for Scientific Translations Ltd., IPST. Cat. No. 1454 (1966).
26. Collings E. Physical metallurgy of titanium alloys. — 1988.

27. Bagariatskii Y. A., Nosova G. I., Tagunova T. V. Factors in the Formation of Metastable Phases in Titanium-Base Alloy // Sov. Phys. Dokl. — 1959. — T. 3. — C. 1014—1018.
28. Tegner B. E., Zhu L. G., Ackland G. J. Relative strength of phase stabilizers in titanium alloys // Physical Review. — 2012. — T. 85. — C. 1—4.
29. Lattice parameters and relative stability of α - β phase in binary titanium alloys from first-principles calculations / C. X. Li, H. B. Luo, Q. M. Hu [та ін.] // Solid State Communications. — 2013. — T. 159. — C. 70—75.
30. Vitos L., Abrikosov I. A., Johansson B. Anisotropic lattice distortions in random alloys from first-principles theory // Physical Review Letters. — 2001. — T. 87. — C. 1—4.
31. Special Quasirandom Structures / A. Zunger [та ін.] // Physical Review Letters. — 1990. — T. 65. — C. 353—356.
32. Sahara R., Emura S., Tsuchiya K. Theoretical investigation of effect of alloying elements on phase stability in body-centered cubic Ti-X alloys (X = V, Cr, Fe, Co, Nb, and Mo) // Journal of Alloys and Compounds. — 2015. — T. 634. — C. 193—199.
33. Hanada S., Matsumoto H., Watanabe S. Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues // International congress series. T. 1284. — Elsevier. 2005. — C. 239—247.
34. Born M., Oppenheimer R. Zur quantentheorie der molekeln // Ann. Physik. — 1927. — T. 84. — C. 457.
35. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. — 1964. — T. 136. — B864.
36. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effect // Phys. Rev. — 1965. — T. 140. — A1133.

37. Weinert M., Wimmer E., Freeman A. J. Total-energy all-electron density functionals method for bulk solids and surfaces // Phys. Rev. B. — 1982. — T. 26. — C. 4571.
38. Kerker G. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1980. — T. 13, № 9. — C. L189.
39. Slater J. C. A simplification of the Hartree-Fock method // Phys. Rev. — 1951. — T. 81. — C. 385.
40. Cohen R. E., Pickett W. E., Krakauer H. First-principles phonon calculations for La_2CuO_4 // Phys. Rev. Lett. — 1989. — T. 62. — C. 831.
41. Singh D. J. Local density and generalized gradient approximation studies of KNbO_3 and BaTiO_3 // Ferroelectrics. — 1995. — Vol. 164. — P. 143.
42. Schwarz K., Ambrosch-Draxl C., Blaha P. Charge distribution and electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // Phys. Rev. B. — 1990. — T. 42. — C. 2051.
43. Barth U. von, Hedin L. A local exchange-correlation potential for the spin polarised case // J. Phys. C. — 1972. — T. 5. — C. 1629.
44. Moruzzi V. L., Janak J. F., Williams A. R. Calculated Electronic Properties of Metals. — New York : Pergamon, 1978.
45. Vosko S. H., Wilk L., Nusair N. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations // Can. J. Phys. — 1980. — T. 58. — C. 1200.
46. Ceperly D. M., Alder B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method // Phys. Rev. Lett. — 1980. — T. 45. — C. 566.
47. Perdew J. P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron system // Phys. Rev. B. — 1981. — T. 23. — C. 5048.

48. Perdew J. P. *Electronic Structure of Solids* 91 // / за ред. Р. Ziesche, Н. Eschrig. — Berlin : Akademie Verlag, 1991.
49. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — ЖОВТ. — Т. 77, вип. 18. — С. 3865—3868. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
50. Singh D. *Planewaves, Pseudopotential and the LAPW Method.* — Boston/Dordrecht/London : Kluwer Academic, 1994.
51. Birch F. The effect of pressure upon the elastic parameters of isotropic solids, according to Murnaghan's theory of finite strain // *J. Appl. Phys.* — 1938. — Т. 9. — С. 279—288.
52. Mulliken R. *Molecular compounds and their spectra. V. Orientation in molecular complexes* // *The Journal of Chemical Physics.* — 1955. — Т. 23, № 2. — С. 397—398.
53. Davidson E. R. // *J. Chem. Phys.* — 1967. — Т. 46. — С. 3320.
54. Roby K. R. // *Mol. Phys.* — 1974. — Т. 27. — С. 81.
55. Heinzmann R., Ahlrichs R. Population analysis based on occupation numbers of modified atomic orbitals (MAOs) // *Theoretica chimica acta.* — 1976. — Т. 42, № 1. — С. 33—45.
56. Ehrhardt C., Ahlrichs R. Population analysis based on occupation numbers II. Relationship between shared electron numbers and bond energies and characterization of hypervalent contributions // *Theoretica chimica acta.* — 1985. — Т. 68. — С. 231—245.
57. Wolfsberg M., Helmholz L. The spectra and electronic structure of the tetrahedral ions MnO_4^- , CrO_4^- , and ClO_4^- // *The Journal of Chemical Physics.* — 1952. — Т. 20, № 5. — С. 837—843.

58. Hoffmann R. Extended Hückel theory. III. Compounds of boron and nitrogen // The Journal of Chemical Physics. — 1964. — Т. 40, № 9. — С. 2474—2480.
59. Dronskowski R., Bloechl P. E. Crystal orbital Hamilton populations (COHP): energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations // The Journal of Physical Chemistry. — 1993. — Т. 97, № 33. — С. 8617—8624.
60. Deringer V. L., Tchougréeff A. L., Dronskowski R. Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) Analysis As Projected from Plane-Wave Basis Sets // The Journal of Physical Chemistry A. — 2011. — Черв. — Т. 115, вип. 21. — С. 5461—5466. — DOI: 10.1021/jp202489s.
61. Analytic projection from plane-wave and PAW wavefunctions and application to chemical-bonding analysis in solids / S. Maintz [та ін.] // Journal of Computational Chemistry. — 2013. — Листоп. — Т. 34, вип. 29. — С. 2557—2567. — DOI: 10.1002/jcc.23424.
62. Chemically tuning between ferromagnetism and antiferromagnetism by combining theory and synthesis in iron/manganese rhodium borides / R. Dronskowski [та ін.] // Angewandte Chemie International Edition. — 2002. — Т. 41, № 14. — С. 2528—2532.
63. Fokwa B. P., Lueken H., Dronskowski R. Rational Synthetic Tuning between Itinerant Antiferromagnetism and Ferromagnetism in the Complex Boride Series $\text{Sc}_2\text{FeRu}_{5-n}\text{Rh}_n\text{B}_2$ ($0 \leq n \leq 5$) // Chemistry—A European Journal. — 2007. — Т. 13, № 21. — С. 6040—6046.
64. The role of vacancies and local distortions in the design of new phase-change materials / M. Wuttig [та ін.] // Nature materials. — 2007. — Т. 6, № 2. — С. 122—128.

65. LOBSTER: A tool to extract chemical bonding from plane-wave based DFT / S. Maintz [та ін.] // Journal of Computational Chemistry. — 2016. — Квіт. — Т. 37, вип. 11. — С. 1030—1035. — DOI: 10.1002/jcc.24300.
66. The Abinit project: Impact, environment and recent developments / X. Gonze [та ін.] // Computer Physics Communications. — 2020. — Т. 248. — С. 107042.
67. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi [та ін.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2009. — Т. 21, № 39. — 395502 (19pp).
68. Special quasirandom structures / A. Zunger [та ін.] // Physical review letters. — 1990. — Т. 65, № 3. — С. 353.
69. Hart G. L., Forcade R. W. Algorithm for generating derivative structures // Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. — 2008. — Т. 77, № 22. — С. 224115.
70. First-principles study of ternary fcc solution phases from special quasirandom structures / D. Shin [та ін.] // Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. — 2007. — Т. 76, № 14. — С. 144204.
71. Locally self-consistent greens function approach to the electronic structure problem / I. Abrikosov [та ін.] // Physical Review B. — 1997. — Т. 56, № 16. — С. 9319.
72. Generation and performance of special quasirandom structures for studying the elastic properties of random alloys: Application to Al-Ti / J. Von Pezold [та ін.] // Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. — 2010. — Т. 81, № 9. — С. 094203.
73. Efficient stochastic generation of special quasirandom structures / A. van de Walle [та ін.] // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. — 2013. — Т. 42. — С. 13—18.

74. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. — 1994. — Груд. — Т. 50, вып. 24. — С. 17953—17979. — DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
75. Albert H., Pfeiffer I. Über die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls von Niob-Titan-Legierungen // International Journal of Materials Research. — 1972. — Т. 63, № 3. — С. 126—131.