

Динамика решетки тяжелых кристаллов инертных газов под давлением

© Е.П. Троицкая*, В.В. Чабаненко*, Е.Е. Горбенко*^{*,**}, Н.В. Кузовой*^{*,**}

* Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина Национальной академии наук Украины, 83114 Донецк, Украина

** Луганский национальный педагогический университет им. Т. Шевченко, 91011 Луганск, Украина

E-mail: zero@zero.fti.ac.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 1 августа 2007 г.)

Представлены теоретические *ab initio* исследования динамики решеток сжатых кристаллов инертных газов в модели Толпыго, явно учитывающей деформацию электронных оболочек в дипольном приближении. С помощью динамической матрицы, построенной на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания, рассчитаны фононные частоты сжатых кристаллов инертных газов с учетом электрон-фононного взаимодействия в точках главного значения. Энергия нулевых колебаний и теплоемкость сжатых ГЦК-кристаллов Кг и Хе рассчитываются в гармоническом приближении. Полученная температурная зависимость удельной теплоемкости и температуры Дебая находятся в хорошем согласии с имеющимся экспериментом при нулевом давлении и расчетами в теории функционала плотности при всех давлениях. Проведено исследование квантовых эффектов, в частности энергии нулевых колебаний E_{zp} для кристаллов Кг и Хе при различных давлениях.

PACS: 62.50.-p, 64.10.+h, 64.30.+t

1. Введение

Структурная простота кристаллов инертных газов (КИГ) делает их особенно привлекательными для количественного исследования динамики и термодинамики этих кристаллов под давлением.

Твердые криптон и ксенон относятся к тяжелым КИГ; считается, что в них пренебрежимо малы квантовые эффекты. Хе имеет самое низкое давление металлизации p_m . Экспериментальные измерения p_m лежат в области от 121 до 138 ГПа [1,2]. Известно, что все КИГ (кроме Не) имеют гранцентрированную кубическую (ГЦК) структуру при нормальном давлении, стабильную для Ne, Ar, Kr до 100 ГПа [3]. Хе под действием давления переходит в гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру при 75 ГПа [4]. Исследование Кг с помощью современной техники ячеек алмазных наковален (DAC) до 55 ГПа не показало структурных фазовых переходов [5,6]. Теоретические расчеты предсказывают для Кг ГЦК–ГПУ переход при 130 ГПа и металлизацию при $p_m = 310$ ГПа [7,8]. Мы будем рассматривать ГЦК-кристаллы Кг и Хе, не касаясь проблемы структурных фазовых переходов.

Большинство теоретических исследований динамических и термодинамических свойств КИГ использует эмпирические межатомные потенциалы. Такой подход удобен тем, что позволяет обойти сложную проблему изучения деталей межатомного взаимодействия в кристалле. Но именно по этой причине он ограничивает возможность однозначного понимания получаемых результатов. Практика применения потенциала Леннарда–Джонса и ряда сходных с ним выражений показала, что параметры любого из них не могут быть одно-

значно определены для сколько-нибудь широкого набора свойств. Это свидетельствует о том, что простые модельные зависимости лишь приблизительно соответствуют реальному парному потенциалу. Тем не менее следует отметить недавнюю работу [9], в которой представлены исследования динамики решетки при $p = 0$ Ne, Ar и Kr, использующие *ab initio* двухчастичные потенциалы, полученные на основе потенциала Леннарда–Джонса [10].

Что касается теоретических *ab initio* исследований атомных свойств КИГ под давлением, то наиболее успешными, на наш взгляд, являются расчеты на основе теории функционала плотности (DFT) и приближения локальной плотности (LDA) для обменно-корреляционного потенциала. Это работы по упругим (для всего ряда Ne–Xe) и колебательным (для Хе) свойствам при высоких давлениях [11,12].

В работах [13–19] с помощью метода сильной связи было реализовано адиабатическое приближение, явно учитывающее деформацию электронных оболочек. Оно позволяет провести рассмотрение атомных свойств КИГ из первых принципов, опираясь лишь на знание волновых функций основного и возбужденного состояния атомов.

В цикле работ [20–22] исследовались фононные дисперсионные кривые сжатых кристаллов Ne, Ar, Kr, Хе в симметричных направлениях для выяснения роли различных взаимодействий, прежде всего электрон-фононного взаимодействия.

В работе [23] построена динамическая матрица, позволяющая рассчитывать фононные частоты кристаллов ряда Ne–Xe под давлением в любой точке зоны Бриллюэна (BZ) с учетом электрон-фононного взаимодействия. Динамическая матрица строится на основе неэмпири-

ческого короткодействующего потенциала отталкивания, не содержащего ни подгоночных, ни вариационных параметров [24–26].

В настоящей работе в рамках модели Толпыго в гармоническом приближении рассчитаны теплоемкость и энергия нулевых колебаний в кристаллах Kг и Хе при различных давлениях. В разделе 2 описывается метод интегрирования по точкам главного значения и рассчитываются фоновые частоты сжатых ГЦК-Kг и Хе в этих точках. В разделе 3 рассчитывается энергия нулевых колебаний тяжелых КИГ. В разделе 4 исследуются температурные зависимости теплоемкости C_V и температуры Дебая для Kг и Хе при различных давлениях и обсуждаются полученные результаты. В заключении анализируется метод интегрирования по точкам главного значения и даны общие выводы.

2. Выбор точек Чади–Коэна

Значительную трудность до недавнего времени представляло интегрирование по BZ (один из вариантов см. в [23]). В настоящей работе применяется метод интегрирования по точкам главного значения [27] в варианте Чади–Коэна [28]. Сущность этого метода состоит в замене интеграла по BZ суммой значений подынтегральной функции в особых точках (точках главного значения), найденных теоретико-групповыми методами.

При изучении свойств кристаллов обычно встречаются интегралы по BZ в виде

$$I = \int_{\text{BZ}} f(\mathbf{k}) d^3k = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \bar{f}, \quad (1)$$

где подынтегральная функция $f(\mathbf{k})$ — периодическая функция волнового вектора, Ω — объем элементарной ячейки. Как видно из (1), этот интеграл может быть выражен как произведение объема BZ и среднего значения $f(\mathbf{k})$.

Используя свойства симметрии, функцию $f(\mathbf{k})$ можно разложить в линейную комбинацию плоских волн следующим образом:

$$f(\mathbf{k}) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i G_i(\mathbf{k}), \quad (2)$$

где $G_0(\mathbf{k}) = 1$, а индекс i пробегает все значения эквивалентных векторов решетки. Отметим, что функции $G_i(\mathbf{k})$ в (2) зависят от структуры решетки и не зависят от функции $f(\mathbf{k})$. С правой стороны выражения (2) только коэффициент a_i зависит от функции $f(\mathbf{k})$. Подставив (2) в (1), получаем

$$I = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \bar{f} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} a_0. \quad (3)$$

Как показано в [27], все члены в (2), кроме первого ($i = 0$), не вносят вклада в интеграл (1). Следовательно, среднее значение \bar{f} есть не что иное, как первый член в ряду (2).

Таким образом, желательно найти такую точку главного значения, как точка \mathbf{k}^* , для которой $G_i(\mathbf{k}^*) = 0$ для всех положительных целых i . Если это будет сделано, то фактически

$$f(\mathbf{k}^*) \equiv a_0 \equiv \bar{f}. \quad (4)$$

Это требование, конечно, слишком сильное, но можно найти такое \mathbf{k}^* , чтобы (4) выполнялось в хорошем приближении.

Координаты такой точки главного значения \mathbf{k}^* были найдены в [29]: для ГЦК-решетки $\mathbf{k}^* = [0.6223; 0.2953; 0]$.

Вообще говоря, чтобы получить необходимую точность в расчетах, нужно знать значения функции $f(\mathbf{k}_i)$ в большом числе точек \mathbf{k}_i .

В работе [28] авторы предложили метод генерирования этих точек на основе двух точек главного значения \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 для определения $\bar{f}(\mathbf{k})$ в кристалле. Тогда имеем

$$\bar{f} = \frac{1}{4} [3f(\mathbf{k}_1) + f(\mathbf{k}_2)],$$

$$\mathbf{k}_1 = \left[\frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right], \quad \mathbf{k}_2 = \left[\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right]. \quad (5)$$

Точки \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 используются в [28] для генерирования десяти устойчивых точек главного значения, по которым среднее $f(\mathbf{k})$ по BZ определяется с высокой степенью точности.

Координаты и вес α_i этих точек для ГЦК-структуры следующие:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \left[\frac{7}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \right], & \alpha_1 &= \frac{3}{16}; \\ \mathbf{k}_2 &= \left[\frac{7}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right]; & \alpha_2 &= \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_3 &= \left[\frac{5}{8}; \frac{5}{8}; \frac{1}{8} \right], & \alpha_3 &= \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_4 &= \left[\frac{5}{8}; \frac{3}{8}; \frac{3}{8} \right]; & \alpha_4 &= \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_5 &= \left[\frac{5}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \right], & \alpha_5 &= \frac{3}{16}; \\ \mathbf{k}_6 &= \left[\frac{5}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right]; & \alpha_6 &= \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_7 &= \left[\frac{3}{8}; \frac{3}{8}; \frac{3}{8} \right], & \alpha_7 &= \frac{1}{32}; \\ \mathbf{k}_8 &= \left[\frac{3}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \right]; & \alpha_8 &= \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_9 &= \left[\frac{3}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right], & \alpha_9 &= \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_{10} &= \left[\frac{1}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right]; & \alpha_{10} &= \frac{1}{32}. \end{aligned} \quad (6)$$

Частоты $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ [meV] в моделях $M3$ и $M3a$ при разных степенях сжатия для тяжелых КИГ (Kr, Xe) в точках $\mathbf{k}_1[3/4; 1/4; 1/4]$ и $\mathbf{k}_2[1/4; 1/4; 1/4]$

		u					
		0	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
		Kr					
$a, \text{Å}$		2.824	2.507	2.382	2.242	2.081	1.891
p, GPa		0.0032	4.468	10.870	27.190	74.576	245.234
$M3$	\mathbf{k}_1	4.417	10.009	12.516	15.908	20.792	28.566
		3.751	8.252	10.236	12.907	16.738	22.819
		5.956	13.984	17.64	22.603	29.776	41.213
$M3a$	\mathbf{k}_1	2.099	4.521	5.588	7.038	9.144	12.548
		2.099	4.521	5.588	7.038	9.144	12.548
		4.459	10.702	13.568	17.469	23.123	32.166
$M3a$	\mathbf{k}_2	3.750	9.853	10.299	21.209	16.738	22.886
		4.411	8.187	11.613	12.924	22.208	30.319
		5.937	13.701	16.997	18.102	26.496	32.616
$M3a$	\mathbf{k}_2	2.099	4.527	5.593	7.056	9.215	12.843
		2.099	4.527	5.593	7.056	9.215	12.843
		4.451	10.595	13.34	16.981	22.028	29.363
		Xe					
$a, \text{Å}$		3.063	2.720	2.584	2.431	2.257	2.051
p, GPa		-0.034	4.349	10.096	23.454	57.653	162.717
$M3$	\mathbf{k}_1	3.845	8.072	9.607	11.364	13.393	16.127
		3.267	6.624	7.794	9.099	10.566	12.582
		5.184	11.331	13.644	16.342	19.519	23.724
$M3a$	\mathbf{k}_1	1.821	3.592	4.212	4.929	5.823	7.315
		1.821	3.592	4.212	4.929	5.823	7.315
		3.880	8.672	10.508	12.673	15.27	18.773
$M3a$	\mathbf{k}_2	3.266	6.620	7.803	9.165	13.393	16.306
		3.841	8.003	9.266	11.471	10.857	13.617
		5.168	11.167	13.341	15.852	18.779	22.632
$M3a$	\mathbf{k}_2	1.821	3.610	4.239	4.997	6.013	7.827
		1.821	3.610	4.239	4.997	6.013	7.827
		3.872	8.607	10.391	12.476	14.955	18.254

В таблице приведены рассчитанные в моделях $M3$ и $M3a$ частоты для Kr и Xe при сжатиях $u = \Delta V/V_0$ ($\Delta V = V_0 - V$, V_0 — объем при нулевом давлении, V — объем при $p \neq 0$) от 0 до 0.7, необходимые для вычисления термодинамических свойств и энергии нулевых колебаний по двухточечной схеме Чади-Коэна (5). В моделях $M3$ и $M3a$ использовалось приближение вторых соседей; в модели $M3a$, кроме того, учитывалось электрон-фононное взаимодействие.

3. Основные формулы и приближения. Энергия нулевых колебаний

Энергия связи F_{coh} и решеточная теплоемкость C_V в гармоническом приближении описываются известными

формулами [19,30]

$$E_{\text{coh}} = E_{z,p} + E^* = \frac{N_A \Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3k \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}) \left[\frac{1}{2} + n_{\lambda}(\mathbf{k}) \right], \quad (7)$$

где $E_{z,p}$ — энергия нулевых колебаний (ей соответствует слагаемое $1/2$ в скобках в (7)), N_A — число Авогадро, $\Omega = 2a^3$ — объем элементарной ячейки для КИГ в ГЦК-фазе;

$$C_V = \frac{R\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3k \left[\left(\frac{\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k})}{k_B T} \right)^2 n_{\lambda}(\mathbf{k})(n_{\lambda}(\mathbf{k}) + 1) \right],$$

$$n_{\lambda}(\mathbf{k}) = \left[\exp \left(\frac{\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k})}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad (8)$$

где $k_B = 1.381 \cdot 10^{-23}$ J/K — постоянная Больцмана, $R = k_B N_A$.

При низких температурах $T \ll \Theta_D$ (Θ_D — температура Дебая) C_V очень мала и пропорциональна T^3 . Поэтому для сравнений теории с экспериментом удобнее рассчитывать величину

$$\Theta(T) = \left(\frac{12\pi^4}{5} \right)^{1/3} T \left(\frac{R}{C_V} \right)^{1/3}. \quad (9)$$

Нетрудно заметить, что при $T = 0$ $\Theta(0) = \Theta_D$.

Для вычисления интегралов по BZ используем описанный выше метод Чади-Коэна [28]. Тогда энергия нулевых колебаний будет

$$E_{z,p} = \frac{1}{2} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda i} \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}_i). \quad (10)$$

Например, для двухточечной схемы (1) имеем

$$E_{z,p} = \frac{1}{2} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \left[\frac{3}{4} \sum_{\lambda} \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}_1) + \frac{1}{4} \sum_{\lambda} \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}_2) \right]. \quad (11)$$

На рис. 1 представлена $E_{z,p}$ для Kr и Xe при различных степенях сжатия, рассчитанная без учета электрон-фононного взаимодействия (модель $M3$) и с учетом электрон-фононного взаимодействия (модель $M3a$). Видно, что электрон-фононное взаимодействие мало в Kr и практически не влияет на $E_{z,p}$ для Xe.

Как известно, экспериментальные значения $E_{z,p}$ при $p = 0$ измерены для ряда Ne-Kr [31,32]. Рассчитанные нами для Kr $E_{z,p} = 74.0 \pm 0.5$ K (в зависимости от модели и схемы расчета). Экспериментальная энергия нулевых колебаний для Kr $E_{z,p} = 67.4 \pm 3$ K [32], т.е. погрешность измерения составляет 4%. Погрешность наших расчетов по сравнению с экспериментальным значением составляет около 10%. Поскольку экспериментальное $E_{z,p}$ для Xe нам неизвестно, имеет смысл провести сравнение с расчетами других авторов.

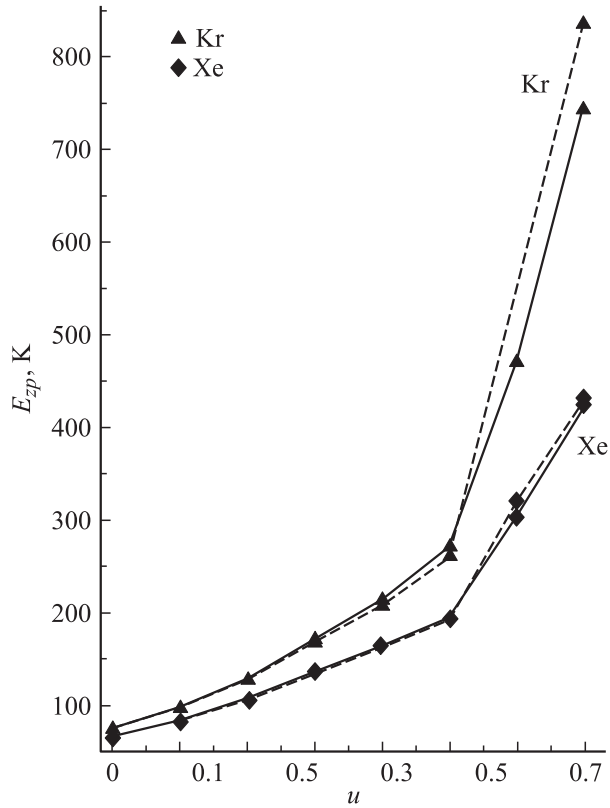


Рис. 1. Энергия нулевых колебаний E_{zp} тяжелых КИГ в зависимости от сжатия $u = \Delta V/V_0$, рассчитанная в моделях без учета (модель $M3$, сплошная линия) и с учетом электрон-фононного взаимодействия (модель $M3a$, штриховая линия).

При $p=0$ рассчитанная в работе [12] для Хе $E_{zp} = 230 \mu\text{Hartree}$ (μH) и, как считают авторы [12], близка к $E_{zp} = 200 \mu\text{H} = 63.155 \text{ K}$ ($1\text{H} = 2R\gamma = 31.5777 \cdot 10^4 \text{ K}$), полученной в [33]. Энергия нулевых колебаний, рассчитанная при нулевом давлении в [19] для Хе, $E_{zp} = 62.9 \text{ K} = 199 \mu\text{H}$. Если ввести относительную погрешность $\gamma[i]$ ($[i]$ обозначает номер ссылки, из которой взята величина E_{zp}) как

$$\gamma[i] = \frac{|E_{zp}[i] - E_{zp}[33]|}{E_{zp}[33]} 100\%,$$

тогда $\gamma[12] = 15\%$, $\gamma[19] = 0.4\%$. Полученные в настоящей работе величины E_{zp} для Хе дают γ от 2 до 3% по отношению к E_{zp} [33].

4. Решеточная теплоемкость

На рис. 2, a, b и 3, $a-c$ представлена температурная зависимость решеточной теплоемкости $C_V(T)$ для Кг и Хе при разных давлениях (сжатиях). Для Хе мы выбрали давление $p = 0.5, 1$ и 4 GPa , чтобы сравнить с результатами DFT [12].

На рис. 2, a и 3, a приведены экспериментальные зависимости теплоемкости C_V от T для Кг и Хе при нулевом

давлении — как пересчитанные по значениям C_p , так и измеренные непосредственно; кроме того, представлены наши результаты, полученные по формуле (8), а также теоретические результаты других авторов. Поскольку $C_V(T)$ однозначно определяется фононным спектром во всей ВЗ, ясно, что лучшее согласие с экспериментом по теплоемкости должны давать теории, наиболее точно описывающие фононный спектр. Поэтому неудивительно, что теория Толпыго (модель $M1$) [19], параметры которой определялись из минимума среднеквадратичного отклонения для $\omega_{\lambda k}$ (в симметричных направлениях, так как других экспериментальных точек нет), приводит и к лучшему согласию для $C_V(T)$ по сравнению с теорией [37], в которой использовался потенциал Леннарда-

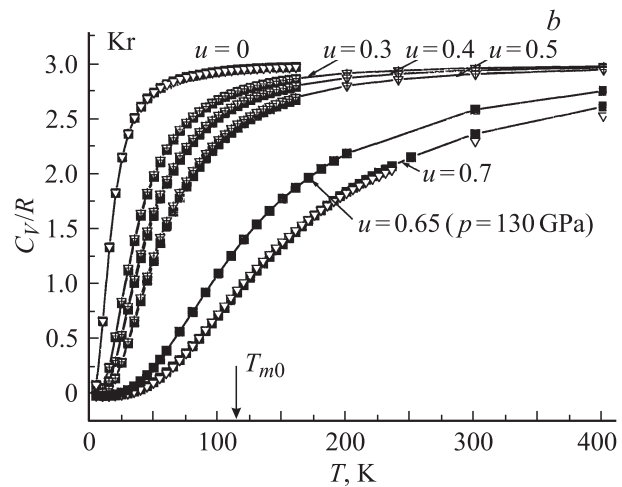
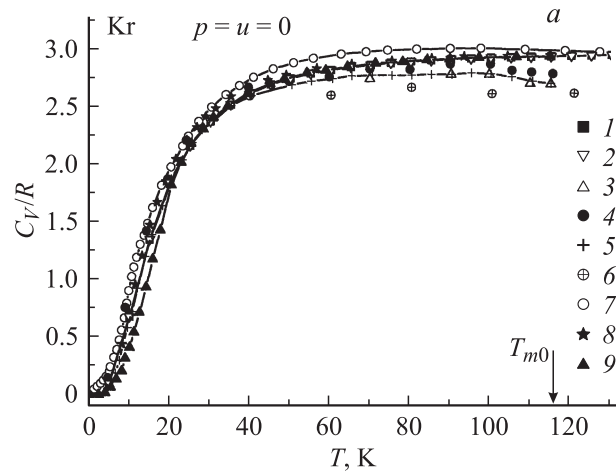


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости $C_V(T)$ криптона. a — при нулевом давлении $p = u = 0$; b — при различных сжатиях от $u = 0$ до 0.7 . Точки 1 и 2 — наши расчеты в модели $M3$ (без учета электрон-фононного взаимодействия) и в модели $M3a$ (с учетом электрон-фононного взаимодействия) соответственно. Эксперимент: 3 — [34], 4 — [35], 5 — [36]. 6 — расчеты [37] в гармоническом приближении, 7 — расчеты [19], 8 и 9 — расчеты [9] с потенциалами Леннарда-Джонса (LJ) и расширенным (extended) потенциалом LJ (ELJ) соответственно. Температура плавления $T_{m0} = 115.8 \text{ K}$ (при $p = 0$ показана стрелкой).

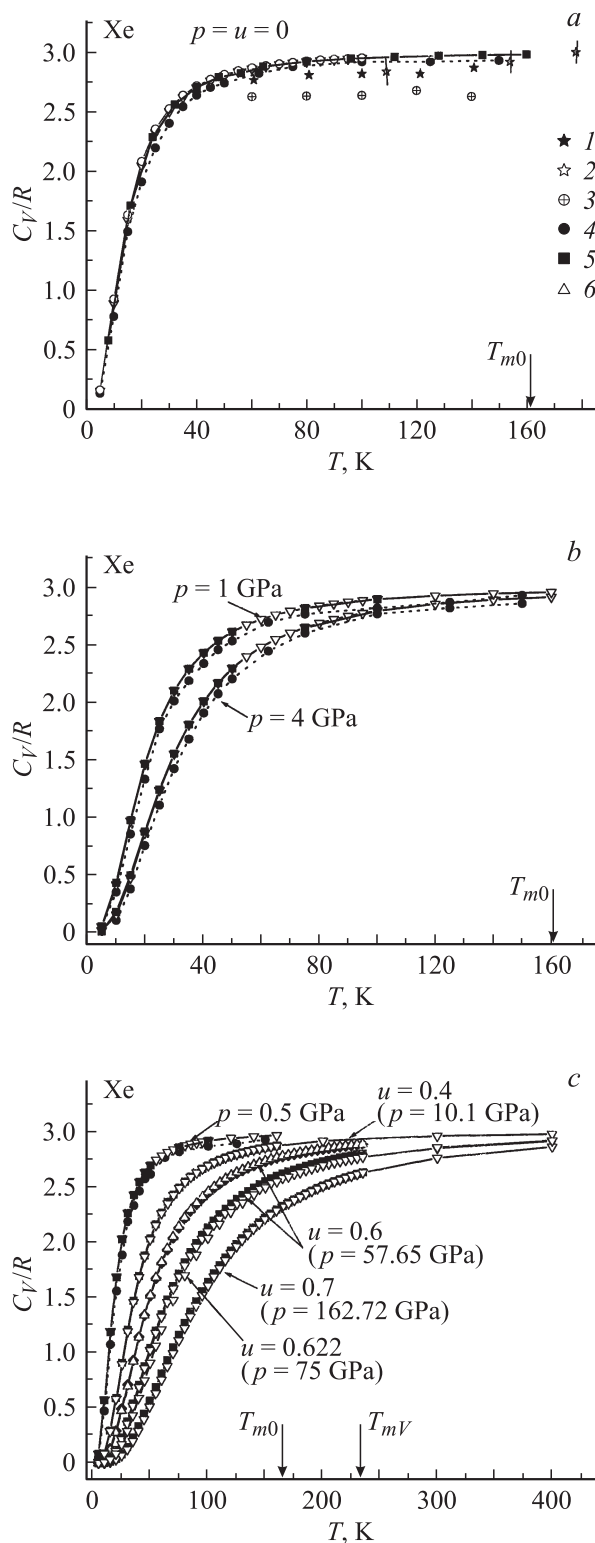


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости $C_V(T)$ ксенона. *a* — при нулевом давлении; *b* — при $p = 1$ и 4 ГПа; *c* — при $p = 0.5, 10.1, 57.65, 75$ и 162.72 ГПа. Эксперимент: 1 — [38], 2 — [39]. 3 — расчеты [37] в гармоническом приближении, 4 — расчет в DFT [29], 5 и 6 — наши расчеты в двухточечной схеме Чади–Коэна в моделях $M3$ и $M3a$ соответственно. Температуры плавления $T_{m0} = 161$ К (при $p = 0$) и $T_{mV} = 232$ К при постоянном объеме [39] показаны стрелками. Остальные обозначения те же, что на рис. 2.

Джонса с параметрами, определенными только по значениям энергии связи и постоянной решетки. Этого явно недостаточно для хорошего воспроизведения фоновых частот.

Мы не приводим теоретических результатов по $C_V(T)$ из работы [40], в которой использовалась оболочечная модель кристалла, так как эти результаты еще хуже согласуются с экспериментом (по-видимому, неудачен был выбор параметров теории или метод расчета). Обращает на себя внимание тот факт, что теория [37] дает систематически заниженные в сравнении с экспериментом значения C_V при высоких температурах и даже „завал“ кривых. Напротив, наши расчеты, выполненные в гармоническом приближении, как и расчеты [12] для Хе, приводят к лучшему согласию, особенно с прямыми измерениями $C_V(T)$ [39]. Хорошо согласуются наши расчеты и с расчетами [9] для Кг.

На рис. 2, *b* и 3, *b, c* представлена удельная теплоемкость Кг и Хе при $p \neq 0$ в зависимости от температуры. Как видно из рис. 2, *b* и 3, *c*, при увеличении давления значения C_V уменьшаются в соответствующих температурных интервалах, они не достигают предельного значения $3R$ — меняется вид кривой. В работе [39] была измерена удельная теплоемкость Хе в закрытом сосуде в температурном интервале от 110 до 223 К, давление при этом увеличилось от 1.7 kbar. Автор нашел, что C_V увеличилось от $2.9R$ при 110 К до классической величины Дюлонга–Пти в $3R$ при 200 К.

В наших расчетах для Кг и Хе мы также увеличили температурный интервал (рис. 2, *b* и 3, *b*) по сравнению с температурой плавления при $p = 0$. С увеличением сжатия для Хе, например, получилось, что $C_V = 2.99R$ при $T > 500$ К, если $u = 0.4$ ($p = 10.1$ ГПа); при $T > 600$ К, если $u = 0.5$ ($p = 23.45$ ГПа); при $T > 1000$ К, если $u = 0.6$ ($p = 57.65$ ГПа), и при $T > 1300$ К, если $u = 0.7$ ($p = 162.72$ ГПа).

Вклад электрон-фононного взаимодействия мал как в Кг, так и в Хе и заметен при сжатии начиная с $u = 0.6$, что соответствует $p = 67.44$ ГПа для Кг и $p = 57.65$ ГПа для Хе [41], причем в том температурном интервале, где C_V еще не подошла к значению $2.9R$. Согласие с расчетами [12] для Хе нам представляется хорошим при всех давлениях.

Для удобства сравнения при низких T на рис. 4, 5 приведены значения $\Theta(T)$, полученные по формуле (9). Сопоставление расчетных значений $\Theta(T)$ (рис. 4, 5) при нулевом давлении с экспериментальными [35, 38] показывает правильность общего хода этой величины в достаточно широком температурном интервале 0–20 К. Это свидетельствует о том, что теория правильно передает значения $\omega_{\lambda k}$ в начальном участке кривых, в первую очередь для поперечных (низких) частот. Предельные значения $\Theta(0) = \Theta_D$ при $p = 0$ в нашей теории и в модели $M1$ [19] совпадают с рассчитанными по упругим постоянным C_{ijkl} .

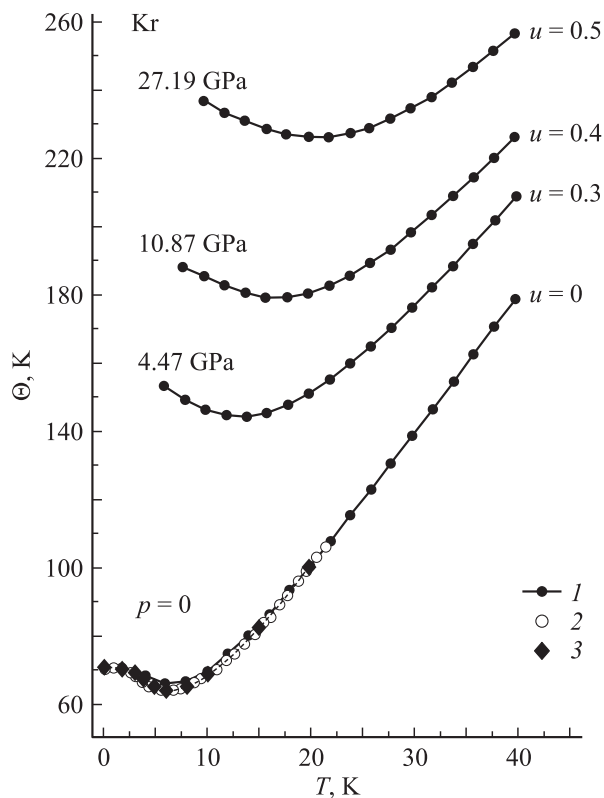


Рис. 4. Температурная зависимость $\Theta(T)$ (см. (9)) для Kr при различных давлениях. 1 — наши расчеты в модели $M3a$, 2 — расчеты [19], 3 — эксперимент [35].

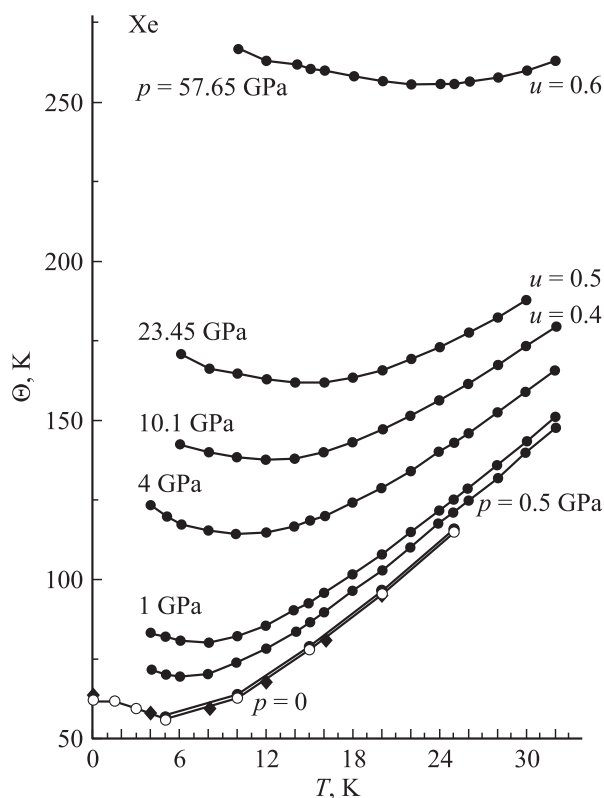


Рис. 5. Температурная зависимость $\Theta(T)$ (см. (9)) для Xe при различных давлениях. Ромбы — эксперимент [38]. Остальные обозначения те же, что на рис. 4.

5. Заключение

В [19] было проведено исследование на сходимость результата расчета $C_V(T)$ в зависимости от числа точек Чади–Коэна при $p = 0$. При температурах 20 К и выше достаточно 10 точек для получения трех значащих цифр. При использовании 408 точек с такой же точностью можно получить C_V при 2 К. Расчет $C_V(T)$ проведен при постепенном увеличении числа точек разбиений от 2 до 408. При этом оказывается, что результат сходится тем быстрее, чем выше температура. Проведенное исследование в [19] для Ne–Kr при $p = 0$ показало, что если расчет $E_{zp}^{(2)}$ по двум точкам k существенно улучшает согласие теории и эксперимента, то увеличение числа точек главного значения до 10 не имеет такого значения, и исследования нулевых колебаний можно проводить в двухточечной схеме интегрирования в широком интервале давлений, исключая только окрестность металлизации.

Интересно отметить, что вклад электрон-фононного взаимодействия при больших сжатиях, например, вблизи структурных фазовых переходов положителен и несколько увеличивает E_{zp} для Kr и Xe.

Для удельной теплоемкости нужно использовать не менее 10 точек главного значения. Значения C_V в двухточечной схеме интегрирования значительно отличаются, как это видно для $u = 0.6$ (рис. 3, *c*)

К сожалению, в настоящее время мало экспериментальных и теоретических данных по динамике решетки КИГ при высоких давлениях. Как отмечалось во Введении *ab initio* расчеты проводились в рамках DFT в приближении LDA (см. работы [11,12] и ссылки в них). Авторы работы [12] предполагают, что увеличение плотности заряда в результате сжатия приведет к улучшению приближения LDA, хотя известно, что LDA плохо описывает системы, связанные такими слабыми силами, как силы ван-дер-Ваальса [39]. В работе [12] найдено, что для Xe в ГЦК-фазе все фононные моды монотонно растут с давлением до 100 GPa, выше которого поперечные акустические моды в точках X и L начинают размягчаться ($\hbar\omega_T(X) = 21.3, 20.9, 19.0$ meV и $\hbar\omega_T(L) = 13.1, 13.1, 13.0$ meV при $p = 100, 110, 120$ GPa соответственно). В отличие от [12] мы показали [23], что в точках X и L „размягчаются“ продольные моды, а в поперечные моды электрон-фононное взаимодействие вносит положительный вклад.

Несмотря на указанное различие, согласие рассчитанных нами частот [23] с расчетами [12], на наш взгляд, удовлетворительное, не хуже, чем в случае упругих свойств этих кристаллов под давлением [37], где также проведено сравнение наших результатов с расчетами в рамках DFT с DLA-приближением [11].

Как и другие термодинамические величины, решеточная теплоемкость C_V является интегральной характеристикой, и поэтому согласие наших результатов по температурной зависимости $C_V(T)$ с расчетами $C_V(T)$ [12]

при $p \neq 0$ лучше, чем для фононного спектра в симметричных направлениях, при всех давлениях. Кроме того, зависимость $C_V(T)$ содержит информацию о всем фононном спектре, что позволяет также сделать вывод в пользу рассмотренных теорий.

Таким образом, представленные результаты показывают, что расчеты в динамике решетки для Кг и Хе при $p \neq 0$, выполненные в рамках метода Хартри–Фока на основе теории, учитывающей деформацию электронных оболочек (неэмпирическая версия модели Толпыго), позволяют количественно исследовать фононы, упругие свойства и термодинамические характеристики тяжелых КИГ в широком интервале давлений с хорошей точностью.

Список литературы

- [1] K.A. Goettel, J.H. Eggert, I.F. Silvera, W.C. Moss. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 665 (1989).
- [2] M.I. Eremets, E.A. Gregoryanz, V.V. Struzhkin, H.K. Mao, R.J. Hemley, N. Mulders, N.M. Zimmerman. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2797 (2000).
- [3] D. Young. *Phase diagrams of elements*. University of California Press, Berkeley (1991).
- [4] H. Cynn, C.S. Yoo, B. Baer, V. Iota-Herbei, A.K. McMahan, M. Nicol, S. Carlson. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4552 (2001).
- [5] И.В. Александров, А.Н. Зисман, С.М. Стишов. *ЖЭТФ* **65**, 371 (1987).
- [6] A. Polian, J.M. Besson, M. Grimsditch, W.A. Grosshans. *Phys. Rev. B* **39**, 1332 (1989).
- [7] J. Hama, K. Suito. *Phys. Lett. A* **140**, 117 (1989).
- [8] I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier. *Phys. Rev. B* **52**, 15 165 (1995).
- [9] G.E. Moyano, P. Schwerdtfeger, K. Rosciszewsk. *Phys. Rev. B* **75**, 4101 (2007).
- [10] P. Schwerdtfeger, N. Gaston, R.P. Krawczyk, R. Tonner, G.E. Moyano. *Phys. Rev. B* **73**, 4112 (2006).
- [11] T. Tsuchiya, K. Kawamura. *J. Chem. Phys.* **117**, 5859 (2002).
- [12] J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 5504 (2002).
- [13] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **13**, 1135 (1971).
- [14] М.А. Белоголовский, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **13**, 2109 (1971).
- [15] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **17**, 102 (1975).
- [16] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **16**, 795 (1974).
- [17] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *УФЖ* **19**, 428 (1974).
- [18] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **14**, 2867 (1972).
- [19] Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *ФНТ* **5**, 1324 (1979).
- [20] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко. *ФТВД* **13**, 7 (2003).
- [21] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко. *ФТТ* **47**, 1683 (2005).
- [22] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко. *ФТТ* **48**, 695 (2006).
- [23] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко. *ФТТ* **49**, 2055 (2007).
- [24] В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **23**, 1581 (1981).
- [25] Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова, Е.В. Зароченцев. *ФТВД* **5**, 5 (1995).
- [26] В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. *ФНТ* **8**, 94 (1982).
- [27] A. Baldereschi. *Phys. Rev. B* **7**, 5212 (1973).
- [28] D.J. Chadi, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973).
- [29] A. Baldereschi. *Bull. Am. Phys. Soc.* **17**, 237 (1972).
- [30] V.G. Bar'yakhtar, E.V. Zaroshentsev, E.P. Troitskaya. *Theory of adiabatic potential and atomic properties of simple metals*. Gordon and Breach, London (1999).
- [31] J. Eckert, W.B. Daniels, J.D. Axe. *Phys. Rev. B* **14**, 3649 (1976).
- [32] R.H. Beaumont, H. Chihara, J.A. Morrison. *Proc. Phys. Soc.* **78**, 1462 (1961).
- [33] K. Rościszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll. *Phys. Rev. B* **62**, 5482 (2000).
- [34] D.L. Lossee, R.O. Simmons. *Phys. Rev.* **172**, 944 (1968).
- [35] P. Korpiun, H.J. Coufal. *Phys. Stat. Sol.* **6**, 187 (1971).
- [36] L. Finegold, N.E. Phillips. *Phys. Rev.* **177**, 1383 (1969).
- [37] J.W. Leech, J.A. Reassland. *J. Phys. C* **3**, 975 (1970).
- [38] J.U. Trefny, B. Serin. *J. Low Temp. Phys.* **1**, 231 (1969).
- [39] K. Gamper. *J. Low Temp. Phys.* **6**, 35 (1972).
- [40] S.K. Jain, G.P. Srivastava. *Can. J. Phys.* **56**, 849 (1978).
- [41] E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko. *Phys. Stat. Sol. (b)* **243**, 2672 (2006).