Элементарные колебания в кристаллах инертных газов: фононные частоты сжатых кристаллов ряда Ar—Xe

© Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко

Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины, 83114 Донецк, Украина

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

(Поступила в Редакцию 12 мая 2005 г.)

Представлены *ab initio* исследования динамики решетки кристаллов инертных газов в широком интервале давлений с учетом неадиабатических эффектов. Рассчитываются фононные частоты при $p \neq 0$ ряда кристаллов Ar–Xe. Исследование роли различных взаимодействий показало, что разница в моделях наиболее заметна на границе зоны Бриллюэна. При больших сжатиях фононный спектр в направлении Δ деформируется, происходит "размягчение" продольной моды за счет электрон-фононного взаимодействия, относительный вклад которого уменьшается в ряду Ar, Kr, Xe. Получено хорошее согласие теоретических фононных частот с имеющимися их экспериментальными значениями для Ar при p = 3.1 GPa.

PACS: 63.20.Dj, 63.20.Kr

1. Введение

С появлением новых методов стало возможно экспериментальное изучение фононных спектров при больших давлениях [1]. Начиная с пионерских работ в 1980-х годах неупругое рассеяние (IXS) с энергией разрешения $\sim \text{meV}$ (1 meV = 8.066 cm⁻¹) на сегодня становится обычным методом исследования фононной дисперсии, применяемой ко все более широкому кругу систем. IXS дополняет хорошо зарекомендовавшие себя спектроскопические методы неупругого нейтронного рассеяния (INS) в случаях, когда нейтронные техники трудно применимы. Малый размер источника и разброса пучка лучей в современных синхронных источниках открывает возможность изучения материалов малых размеров вплоть до 10⁻⁵ mm³. Это представляет особый интерес при изучении вещества под высоким давлением, так как становится возможным использование техники ячеек алмазных наковален (DAC), а следовательно, расширение диапазона давлений до 100 GPa и выше.

В обзоре [1] представлены характеристики метода IXS; особенно подчеркнуты аспекты, относящиеся к изучению высоких давлений, и проиллюстрировано современное состояние исследований фононов при высоких давлениях на нескольких типичных примерах. Одним из первых в DAC был изучен кристалл Ar при давлении до 20 GPa [2].

Настоящая работа посвящена элементарным колебаниям и их взаимодействию в кристаллах инертных газов (КИГ) [3–5]. В [3] исследовались фононные частоты Ne при $p \neq 0$, когда электрон-фононное взаимодействие не мало. В настоящей работе рассчитаны фононные частоты сжатых кристаллов Ar, Kr, Xe. Цель этих работ — исследовать неадиабатические эффекты в динамике решетки кристаллов под давлением во всем ряду кристаллов Ne–Xe. В качестве основы берется модель К.Б. Толпыго и ее модификации. Это позволяет в отличие от стандартного подхода с помощью функций Грина (см., например, [6]) провести количественное исследование электрон-фононного взаимодействия в кристаллах с сильной связью в широком диапазоне давлений вплоть до давлений перехода изолятор-металл.

В разд. 2 рассчитываются короткодействующие потенциалы отталкивания, интегралы перекрытия и параметры электрон-фононного взаимодействия кристаллов Ar, Kr, Xe в зависимости от сжатия. В разд. 3 и 4 приведены результаты расчетов фононных частот кристаллов ряда Ar-Xe под давлением в различных моделях и обсуждаются полученные результаты. В Заключении представлены выводы.

2. Межатомный потенциал и параметры электрон-фононного взаимодействия сжатых КИГ

В работах [7–9] была развита динамическая теория решеток КИГ, учитывающая деформацию электронных оболочек атомов (модель К.Б. Толпыго). Из первых принципов получено выражение для потенциальной энергии КИГ как функции смещений атомов из положения равновесия и их дипольных моментов, выведены общие уравнения колебаний кубических гранецентрированных решеток этих кристаллов (см. также работу [3]).

В [10,11] нами был получен адиабатический потенциал КИГ и для расчетов атомных свойств предложена простая форма

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \left\{ V_{\rm sr}(\mathbf{R}) - \frac{C}{R^6} \left[1 - Ae^{-\beta(x-1)} \right] \right\}, \quad x = R/R_{\rm min}.$$
(1)

Параметр Ван-дер-Ваальса *C*, а также *A* и β находились из условия минимума энергии, экспериментального значения энергии связи $E_{\rm b}^{\rm exp}$ и малого отклонения сдвигового модуля упругости *C*₄₄ от его экспериментального значения при заданном объеме ячейки при T = p = 0. $R_{\rm min}$ — расстояние между ближайшими соседями при p = 0.



Рис. 1. Потенциал короткодействующего отталкивания $V_{\rm sr}$ и квадраты интегралов перекрытия S^2 для Ar—Xe в зависимости от сжатия $\Delta V/V_0$.

Короткодействующее отталкивание $V_{\rm sr}(\mathbf{R})$ в (1) рассчитывается без каких-либо вариационных или подгоночных параметров, что принципиально важно, так как потенциал $V_{\rm sr}(\mathbf{r})$ играет основную роль при расчете атомных свойств сжатых кристаллов. В [12] потенциал $V_{\rm sr}(\mathbf{r})$ был рассчитан из первых принципов в приближении Хартри–Фока и в базисе точно ортогонализованных атомных орбиталей с использованием кластерного разложения (СЕ) Абаренкова–Антоновой [13].

Точное выражение для $V_{\rm sr}(\mathbf{R}^{ll'})$ переходит в известное выражение для парного потенциала, впервые полученное в нашей работе [14] в пределе малых $S \ll 1$

$$\begin{split} V_{\rm sr}(\mathbf{R}^{ll'}) &= \langle 00|H_{ll'}^{\rm sr}|00\rangle \\ &\approx 2\sum_{\alpha\beta} \bigg\{ 2S_{\alpha\beta}^{ll'} \bigg[-\langle l'\beta|V^{l'}|l\alpha\rangle + \sum_{\gamma} \langle l'\gamma, l'\beta|V_C|l'\gamma, l\alpha\rangle \bigg] \\ &+ \frac{1}{2} \left(S_{\alpha\beta}^{ll'} \right)^2 \bigg(2\langle l'\beta|V^l|l'\beta\rangle - \sum_{\delta} \langle l\delta, l'\beta|V_C|l'\beta, l\delta\rangle \bigg) \bigg\}. \end{split}$$

В этом выражении V^l — потенциал нейтрального атома **l**, $V_C = 1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, $\langle l'\gamma, l'\beta|V_C|l'\gamma, l\alpha \rangle = \int \left[\left(\varphi_{\gamma}^{l'}(\mathbf{r}) \varphi_{\beta}^{l'}(\mathbf{r}') \times \varphi_{\gamma}^{l'}(\mathbf{r}') \varphi_{\alpha}^{l}(\mathbf{r}) \right) / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \right] d\tau d\tau'$, греческие индексы нумеруют декартовы компоненты; $S_{\alpha\beta}^{ll'}$ — интеграл перекрытия между двумя атомными орбиталями, центрированными на разных узлах

$$S_{\alpha\beta}^{ll'} = \int \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{r} - \mathbf{l})\varphi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{l}')d\mathbf{r}.$$
 (3)

В [12,15,16] приведены выражения и величины параметров G, H, E и F, описывающие оттлакивание в приближении первых и вторых соседей, а также параметр Ван-дер-Ваальса КИГ для сжатий $\Delta V/V_0$ от 0 до 0.8.

Точные расчеты $V_{\rm sr}(\mathbf{r})$ по формуле (2) показали, что $\langle 00|H^{\rm sr}|00\rangle \approx S^2(\mathbf{r})$ является хорошим приближением для нахождения зависимости от расстояния [9,11]. Кроме того, на примере Ne видно, что отношение σ/S слабо меняется в зависимости от сжатия (от 2.5 до 2 при изменении $\Delta V/V_0$ от 0 до 0.7) [3].

На рис. 1 для кристаллов Ar, Kr, Xe приведены $V_{\rm sr}$, вычисленные в приближении S^2 , и S^2 в зависимости от сжатия. Как в Ne [3], для приближенного расчета производные по r от матричных элементов $\langle 00|H^{\rm sr}|00\rangle$ (параметры H, G) и $\langle 00|H^{\rm sr}|0i\rangle$ (параметры h, g) будем считать подобными при всех сжатиях, исключая только область металлизации $\Delta V/V_0 \ge 0.7$. Используя поляризуемость A и параметры g, h, определенные из эксперимента при p = 0 [9], а также точно рассчитанные параметры H и G при $p \neq 0$, легко найти поляризуемость A и параметры g, h для различных сжатий $\Delta V/V_0$ кристаллов ряда Ar-Xe.

3. Фононные дисперсионные кривые сжатых кристаллов инертных газов

В [3] подробно рассмотрен Ne, определены роль вторых соседей, неадиабатических вкладов, а также высших порядков по интегралу перекрытия $S \ B \ V_{\rm sr}$ при различных степенях сжатия.

Рассмотрим фононные частоты остальных КИГ — Аг, Кг, Хе. Силовые параметры G и H рассчитаны в [16] с потенциалом (1). Здесь, как и в [3], самая простая модель M2 — приближение ближайших соседей (E = F = 0) без учета неадиабатических вкладов (g = h = 0), $V_{\rm sr}$ в (1) вычислено в приближении S^2 , M3 — добавлены вторые соседи. Введем также модель M3a — 1 + 2 соседи + неадиабатические вклады, $V_{\rm sr} \sim S^2$.

На рис. 2 схематически изображены фононные дисперсионные кривые кристаллов Ar, Kr, Xe при $\Delta V/V_0 = 0$ и $\Delta V/V_0 = 0.3$, 0.6, 0.7. Появление двойных линий при p = 0 является следствием того, что расчеты в модели К.Б. Толпыго (M1) с определенными из эксперимента параметрами [9] и с вычисленными нами совпадают или близки в случае Ne [3], Ar, Kr. Для Xe это различие в расчетах более заметно.

Из рис. 2 видно, что с ростом сжатия до $\Delta V/V_0 \leq 0.6$ значения $\hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k})$ увеличиваются примерно на порядок, оставаясь такими же плавными в отличии от электронных спектров, где уже при сжатии $\Delta V/V_0 \geq 0.6$; в Ne наблюдалась их деформация и появлялись "горбы".



Puc. 2. Фононные дисперсионные кривые для Ar (*a*), Kr (*b*) и Xe (*c*) в симметричных направлениях волнового вектора k. Сплошные кривые 1 (и 3), 5 (и 6), 7 (и 8), 9 (и 10) — поперечная (и продольная) ветви в направлениях Δ и Λ (для направления Σ обозначения аналогичны), рассчитанные в модели M2 при $\Delta V/V_0 = 0.0, 0.3, 0.6$ и 0.7 соответственно. Сплошные кривые 2 (и 4) — поперечная (и продольная) ветви, рассчитанные в модели M1 при $\Delta V/V_0 = 0$. Штриховые кривые 11 (и 12) — поперечная (и продольная) ветви, рассчитанные в модели M3 при $\Delta V/V_0 = 0.7$.

В фононном спектре эта деформация хорошо заметна на продольной ветви $\hbar\omega_L$ в направлении $\mathbf{k}(00\xi)$ при сжатии $\Delta V/V_0 \leq 0.7$, если учесть неадиабатические эффекты (расчет в модели M3a), т.е. наблюдается размягчение

продольных мод. Относительный вклад этих эффектов δ уменьшается в ряду Ar, Kr, Xe (при $\Delta V/V_0 = 0.7$ в точке X эти значения составляют $\delta = 57$, 25 и 15% соответственно).

4. Обсуждение

В [3] было отмечено, что относительная роль вторых соседей уменьшается с ростом давления и что изза компенсации вкладов от эффектов неадиабатики и вторых соседей, возможно, нет смысла усложнять при небольших давлениях расчеты, так как самая простая модель М2 ближе всего к самой сложной М5. Однако окончательный ответ может дать сравнение теории с экспериментом.

К сожалению, в настоящее время только начинается экспериментальное изучение фононных спектров при больших давлениях [1,2,6], поэтому проведем сравнение с единственно имеющимся экспериментом для Ar. Авторы работы [2] ставили своей целью показать принципиальную возможность аккуратного измерения фононных ветвей методом IXS монокристалла, сжатого в DAC. Измерения были проделаны при 3.1 и 20 GPa и могли быть распространены до Mbar давления. Однако наилучшие данные получены при 3.1 GPa.

На рис. 3 приведены экспериментальные [2] и рассчитанные значения фононных частот в модели МЗа. Сжатие выбрано равным величине $\Delta V / V_0 = 0.246$, что отвечает экспериментальному параметру решетки (ребро куба $a_{exp} = 4.845$ Å, p = 3.1 GPa [2], $a_{theor} = 4.842$ Å, $p = 2.6 \,\text{GPa} \,[12]$). Согласие вполне удовлетворительное. Расчет показал, что относительная погрешность δ меньше при учете неадиабатических вкладов. Особенно характерна точка Х, для которой учет электрон-фононного взаимодействия делает согласие ω_I^{theor} и ω_I^{exp} почти идеальным (б уменьшается с 2.9 до 0.9%). Поперечная ветвь описывается несколько хуже, чем продольная. Авторы [2] оценивают погрешность эксперимента от 4 до 17% при p = 3.1 GPa. На наш взгляд, это слишком большая погрешность, чтобы делать вывод о важности роли нецентрального неаддитивного трехчастичного



Рис. 3. Экспериментальне и теоретические фононные частоты ω кристаллического Ar в направлении $[00\xi]$ при сжатии $\Delta V/V_0 = 0.246$. Сплошная кривая с темными квадратами — настоящие расчеты в модели M3a; штриховая со светлыми точками — экспериментальные данные [2], полученные в 1-й зоне Бриллюэна (BZ); штриховая с темными точками — экспериментальные данные [2], полученные во 2-й BZ.

взаимодействия, как это сделано в [2]. Точный эксперимент подтвердил выполнение соотношения Коши, а, следовательно, и центральный характер взаимодействия в КИГ [5]. На этом фоне роль неадиабатических эффектов (электрон-фононные взаимодействия) представляется более важной и предложенная теория более адекватной, чем расчеты с модельными потенциалами [2].

5. Заключение

В настоящей работе, как и в [3,5,12], использован общий подход к построению адиабатического потенциала. Рассмотрение в этих работах основано на самых общих принципах квантовой теории твердого тела, не ограничено конкретной моделью и предоставляет возможность для построения адекватной модели межатомного взаимодействия в кристаллах с сильной связью. Такой подход к построению адиабатического потенциала Е кристаллов ряда Ne-Xe позволяет выяснить наиболее важные взаимодействия в них, т.е. структуру межатомных потенциалов. Для этого было исследовано шесть моделей межатомного взаимодействия в КИГ. Показано, что M2 для Ar, Kr, Xe и модель M4 для Ne являются адекватными моделями, основаны на ясных физических принципах, содержат четко сформулированные приближения и удовлетворительно описывают фононные частоты при небольших давлениях и температурах. При больших давлениях лучшими моделями являются модели, учитывающие электрон-фононное взаимодействие (модель М3а, М5 для Ne и M3а для остальных КИГ).

В [17] авторы анализировали вклады трехчастичных кластеров в энергию связи, решеточную постоянную, модуль упругости кристаллов ряда Ne–Xe при p = 0. Они пришли к выводу, что двухчастичные вклады доминируют во всех случаях. Влияние трехчастичных вкладов растет в ряду кристаллов Ne–Xe и достигает примерно 7% энергии связи для Xe. В [14] нами был оценен вклад трехчастичного $V_{\rm sr}^{(3)} \sim S^3$ как 0.1 от $V_{\rm sr} \sim S^2$. Анализ, проведенный в [5], показал, что выполнение соотношения Коши для Kr при $p \leq 8$ GPa подтверждает центральный характер сил в КИГ, следовательно, и возможность использовать потенциал (1) для описания атомных свойств КИГ при $p \neq 0$.

Для построения потенциала Ne необходимо рассмотрение парных слагаемых высших степеней по S, в то время как для остальных кристаллов достаточен учет членов $\sim S^2$. Это объясняется тем, что потенциал короткодействия $V_{\rm sr}$ является малой разностью больших величин [14]

$$V_{\rm sr} = V_{\rm sr}^+ + V_{\rm sr}^-$$

и для кристаллов Ar, Kr и Xe составляет 40–50% от $V_{\rm sr}^+$. В то же время для Ne отношение $V_{\rm sr}/V_{\rm sr}^+$ составляет 20–25%. Поэтому для кристаллов Ar, Kr и Xe слагаемые высших степеней S являются малыми поправками, тогда как для потенциала Ne их вклад сравним с членами ~ S^2 .

Таким образом, развитая теория позволяет вычислить короткодействующий потенциал отталкивания индивидуально для каждого кристалла ряда Ne—Xe без какихлибо подгоночных или вариационных параметров.

Неэмпирический расчет короткодействующего потенциала отталкивания, на наш взгляд, является основным требованием к теории, претендующей на адекватное описание свойств вещества под давлением.

С другой стороны, разумно введенные параметры теории (A, C и β) [10,11] при условии аналитически выведенной функциональной зависимости дальнодействующего и перекрестного потенциалов позволяют обойтись без громоздких расчетов трехчастичных сил и квадрупольного взаимодействия. Хотя перечисленные взаимодействия в кристалле принципиально важны, они не играют решающей роли при формировании атомных свойств КИГ под давлением.

Анализ, проведенный в [18], показал, что ни один из исследованных модельных потенциалов, как и 20 лет назад, не позволяет достаточно хорошо описать упругие и термодинамические свойства неона даже при p = 0, несмотря на то что использовалась улучшенная самосогласованная теория и учитывались многочастичные вклады. По мнению авторов, заманчиво было оценить межатомный потенциал *ab initio*, что сделать сложно из-за ошибок при работе с малой разностью больших величин.

В настоящей работе благодаря адекватной форме потенциал (1) обеспечивает хорошее согласие с экспериментом, во-первых, спектра фононных частот $\omega_{\lambda}(\mathbf{k})$ при $p \neq 0$ и, во-вторых, кривых $p(\Omega)$ [12] и $B_{ij}(p)$ [5] в отличие от модельных потенциалов [2,18].

Расчет фононных частот для всего ряда КИГ позволил определить важность различных взаимодействий во всем этом ряду. Ne является типичным представителем Low-Z materials. В нем наряду с квантовыми эффектами, проявляющимися при T = p = 0 [19], интересны эффекты, проявляющиеся при больших давлениях, а именно в нем хорошо заметны неадиабатические эффекты и вклад членов высших порядков по S в $V_{\rm sr}$. Для остальных кристаллов ряда Ar–Xe можно ограничиться $V_{\rm sr} \sim S^2$. Вклад от электрон-фононного взаимодействия в частоты продольных фононов также значителен в Ar и гораздо меньше в Kr, Xe.

Заметим, что в классическом рассмотрении для металлов сдвиг частоты фонона $\Delta \omega_{\lambda q}$ за счет электронфононного взаимодействия (см., например, [6] с. 40) определяется выражением

$$\begin{split} \hbar \Delta \omega_{\lambda \mathbf{q}} &= \sum_{\mathbf{k}} \left| M_{\mathbf{k} \mathbf{q} \lambda} \right|^2 \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} - \hbar \omega_{\lambda \mathbf{q}}} \\ &- \sum_{\mathbf{k}} \left| M_{\mathbf{k} \mathbf{q} \lambda} \right|^2 \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}} \end{split}$$

Второе слагаемое в этом выражении описывает адиабатический вклад электронов в фононную частоту, т.е. вклад, связанный с учетом электронной энергии в уравнении для диагональной ионной волновой функции, который сам является величиной порядка фононной частоты $\omega_{\lambda q}$.

Как уже отмечалось, фононные частоты являются очень чувствительной характеристикой кристалла (в отличие от термодинамических свойств, являющихся интегральной функцией от ω). Это дало возможность выявить роль членов высших порядков по *S* в $V_{\rm sr}$ даже при небольших сжатиях более наглядно, чем при расчете зонной структуры Ne [15].

В заключение отметим, что в адиабатической теории возмущений по параметру адиабатичности κ^2 [6] существуют два типа слагаемых различной физической природы: электрон-фононные и ангармонические (фононфононные) поправки к энергии электронной подсистемы. Количественные исследования неадиабатических эффектов при больших давлениях позволяют сделать вывод о том, что структурная нестабильность и появление "мягкой моды" в кристаллах с сильной связью обусловлены электрон-фононным взаимодействием.

Список литературы

- [1] M. Krisch, J. Raman. Spectrosc. 34, 628 (2003).
- [2] F. Occelli, M. Krisch, P. Loubeyre, F. Sette, R. Le Toullec, C. Masciovecchio, J.-P. Rueff. Phys. Rev. B 63, 224306 (2001).
- [3] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко. ФТТ 47, 9, 1683 (2005).
- [4] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФТТ 44, 7, 1309 (2002).
- [5] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко. ФТТ 46, 2, 245 (2004).
- [6] V.G. Bar'akhtar, E.V. Zarochentsev, E.P. Troitskaya. Theory of adiabatic potential and atomic properties of simple metals. Gordon&Breach, London (1999). 317 c.
- [7] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. ФТТ 13, 1135 (1971).
- [8] М.А. Белоголовский, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. ФТТ 13, 2109 (1971).
- [9] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. ФТТ 14, 10, 2867 (1972).
- [10] В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФНТ 8, 94 (1982).
- [11] В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФТТ 23, 1581 (1981).
- [12] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФТТ 43, 1292 (2001).
- [13] И.В. Абаренков, И.М. Антонова, В.Г. Барьяхтар, В.Л. Булатов, Е.В. Зароченцев. В кн.: Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов. Наук. думка, Киев (1991).
- [14] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. ФТТ 17, 1, 102 (1975).
- [15] В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова. ФТТ 40, 8, 1464 (1998).
- [16] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко. ФТВД 11, 4, 7 (2001).
- [17] K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll. Phys. Rev. B 60, 11, 7905 (1999).
- [18] D. Acocella, G.K. Horton, E.R. Cowley. Phys. Rev. B 61, 13, 8753 (2000).
- [19] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко. ФТВД 13, 4, 7 (2003).