

10,11

Энергия фононов и нулевых колебаний в сжатых кристаллических инертных газах

© Е.П. Троицкая¹, Е.А. Пилипенко¹, Е.Е. Горбенко^{2,3}

¹ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина

² Луганский национальный университет им. Тараса Шевченко, Луганск, Украина

³ Луганский национальный аграрный университет, Луганск, Украина

E-mail: pilipenko.katerina@mail.ru

Поступила в Редакцию 24 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 24 апреля 2019 г.

Принята к публикации 26 апреля 2019 г.

В модели деформируемых и поляризуемых атомов построена динамическая матрица кристаллов инертных газов на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания с учетом трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях. Проведены *ab initio* расчеты энергии фононов для сжатых кристаллов инертных газов в двух и десяти точках главного значения метода Чади–Коэна в широком интервале давлений. Показано, что в фононных частотах вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек соседних атомов мал на фоне парного взаимодействия даже при высоком давлении и наиболее заметен в Хе. Вклад деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях различен для разных точек главного значения и увеличивается с ростом давления. Проведено сравнение рассчитанной энергии нулевых колебаний методом Чади–Коэна в кристаллах ряда Ne–Xe с имеющимися экспериментальными данными при $p = 0$ и расчетами других авторов.

Ключевые слова: кристаллы инертных газов, трехчастичное взаимодействие, деформация электронных оболочек, фононные частоты, энергия нулевых колебаний, высокое давление.

DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48266.468

1. Введение

Кристаллы инертных газов (КИГ) являются простейшими молекулярными кристаллами, которые состоят из слабовзаимодействующих атомов с полностью заполненными оболочками. Как показывает эксперимент, все КИГ при нормальном давлении кристаллизуются в ГЦК структуру [1]. В отличие от более тяжелых КИГ, в которых под давлением происходят структурные ГЦК–ГПУ-переходы, кристаллический неон сохраняет ГЦК-структуру вплоть до давления металлизации. Однако в ранних теоретических работах [2,3] было показано, что при $p = 0$ предпочтительной является гексагональная плотноупакованная (ГПУ) структура для всех КИГ. Такое несоответствие теории и эксперимента, известное как „проблема структуры КИГ“ [4,5], породило интенсивные дебаты об эффектах, обуславливающих разницу в предсказанных энергиях ГЦК- и ГПУ-решеток. Хотя эта разница на самом деле намного меньше ($\approx 0.01\%$ энергии связи) [6], чем изначально предполагалось, она является решающей и стимулировала множество теоретических исследований межатомных взаимодействий КИГ.

Одним из наиболее известных первопринципных расчетов КИГ является теория функционала плотности

(density functional theory — DFT). Только в некоторых из работ на основе DFT получена энергетическая выгодность ГЦК-структуры при нормальном давлении [7–9]. В работе [10] приведен обзор различных функционалов DFT и показано, что наибольшие ошибки наблюдаются при расчетах кристаллического Ne. Это связано с тем, что в теории функционала плотности используется модель жестких сферических атомов. Несмотря на то, что поляризуемость КИГ достаточно мала (для Ne она равна 2.67 а.е. [11]), эти кристаллы не могут быть адекватно описаны в рамках модели сферических атомов, поскольку основные сдерживающие их силы — дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса — есть результат взаимного деформирующего и поляризующего действия атомов друг на друга. В настоящее время DFT не в состоянии учесть оба дисперсных типа взаимодействий таких как дальнедействующее взаимодействие Ван-дер-Ваальса (потенциал притяжения), так и эффекты перекрытия электронных оболочек атома в короткодействующем потенциале отталкивания. По мнению авторов [12,13] квантово-теоретический метод обеспечивает описание обоих типов взаимодействия с достаточно высокой точностью. На основе этого метода в работах [14,15] для Ne и Ar были получены близкие к эксперименту уравнения состояния (equation of state —

EOS) в широком интервале давления с учетом двух-, трех- и четырехчастичных сил, а также ангармонического приближения для решеточных колебаний и температурных эффектов в модели Эйнштейна. Наиболее значительные поправки в EOS Ne и Ar вносят энергия нулевых колебаний в гармоническом приближении при низких давлениях и многочастичное взаимодействие при высоких давлениях [14,15].

Авторы *ab initio* теории связанных кластеров кристаллов инертных газов [16–18] при расчете энергии связи, показали, что энергия нулевых колебаний является основной причиной предпочтения ГЦК- перед ГПУ-структурой, за которой следует гораздо меньший вклад от короткодействующих трехчастичных сил.

В недавних работах [19,20] формирование структуры твердого тела из атомов и молекул в газовой или жидкой фазе изучалось на основе потенциала Леннард–Джонса. Наиболее реалистичный расширенный потенциал Леннард–Джонса, выбранный на основе расчетов связанных кластеров для димера инертного газа, приводит к повышению числа неизоморфных кластеров, хотя потенциальная кривая при этом очень похожа на кривую (6, 12) потенциала Леннард–Джонса. Авторы придерживаются мнения, что между теорией и экспериментом имеется все еще большое расхождение, несмотря на все достижения в кластерной физике.

В связи с этим важно рассчитать энергию нулевых колебаний из первых принципов в едином подходе, позволяющем получить как многочастичное взаимодействие в короткодействующем потенциале отталкивания, так и дальнедействующее взаимодействие Ван-дер-Ваальса (потенциал притяжения), которое представляет собой результат взаимного деформирующего и поляризующего действия атомов друг на друга.

В настоящей работе на основе неэмпирической версии квантово-механической модели деформируемых и поляризуемых атомов (модель Толпыго см. [21] и ссылки там) построена динамическая матрица с учетом обоих видов трехчастичных взаимодействий как за счет перекрытия электронных оболочек, так и за счет их деформации. Это позволит рассчитать фононные частоты в любой точке зоны Бриллюэна и, используя метод Чади–Коэна, энергию нулевых колебаний в широком интервале давлений.

Цель настоящей работы — исследовать влияния трехчастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале отталкивания и деформации электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближении на фононы и энергию нулевых колебаний КИГ при низких и высоких давлениях.

2. Динамическая матрица кристаллов инертных газов

В используемой модели Толпыго потенциальная энергия решетки U получена путем нахождения минимума

среднего гамильтониана электронной подсистемы \bar{H} по вариационным параметрам c_i^l и $c_{ij}^{l'}$, описывающим слабую деформацию электронной волновой функции, при произвольных фиксированных смещениях ядер \mathbf{u}^l и произвольных дипольных моментах \mathbf{P}^l (см. [21] и ссылки там)

$$U = \min \bar{H} = \text{const} + \sum_l \left\{ \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \boldsymbol{\beta}^l \cdot \mathbf{P}^l - \frac{1}{2} \sum_{l'} \frac{C}{|\mathbf{r}^{ll'}|^6} + \frac{1}{2} \sum_{l'} K(\mathbf{P}^l, \mathbf{P}^{l'}) + \frac{1}{2} \sum_{l'}^{n.n.} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) \right\}. \quad (1)$$

Первые два члена описывают деформацию электронных оболочек в дипольном приближении (α — коэффициент дипольной поляризуемости). Следующий член дает силы Ван-дер-Ваальса. K — кулоновское (в классическом смысле) взаимодействие всех диполей \mathbf{P}^l между собой. Последнее слагаемое в (1) представляет собой короткодействующие отталкивание E_{sr} , которое содержит трехчастичное взаимодействие за счет деформации электронных оболочек атомов и их перекрытия [22].

Тогда уравнения колебаний запишутся как

$$m \ddot{u}_\alpha^l = - \frac{\partial U}{\partial u_\alpha^l}, \quad \frac{\partial U}{\partial P_\alpha^l} = 0. \quad (2)$$

Выполняя дифференцирование в уравнениях (2), подставляя все переменные $\mathbf{p}^l = e \mathbf{u}^l$, \mathbf{P}^l в виде плоских волн $\exp\{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t\}$ и суммируя по $l'l''$, можно получить уравнения для амплитуд p_α, P_α с учетом трехчастичного взаимодействия.

Для определения собственных частот $\omega_{\mathbf{k}}$ две группы уравнений (2) удобнее записать как

$$M \omega_{\mathbf{k}}^2 p_\alpha = \sum_\beta (A_{\alpha\beta} p_\beta + B_{\alpha\beta} P_\beta), \quad (3)$$

$$m \omega_{\mathbf{k}}^2 P_\alpha = \sum_\beta (B_{\beta\alpha}^* p_\beta + C_{\alpha\beta} P_\beta), \quad (4)$$

где M — масса атома, m — некоторая „фиктивная“ масса порядка массы электронной оболочки, введенная исключительно для удобства расчетов, так как диагонализация матрицы 6×6 технически более проста, чем процедура исключения всех \mathbf{P} из второй группы уравнений при $m = 0$, как этого требует адиабатическое приближение. Таким образом, удобно ввести некоторую матрицу

$$D = \begin{pmatrix} D^{(1)} & D^{(2)} \\ D^{(2)} & D^{(3)} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

каждый элемент, которой представляет собой матрицу 3×3 :

$$D^{(1)} = \begin{pmatrix} A_{11}(\mathbf{k}) & A_{12}(\mathbf{k}) & A_{13}(\mathbf{k}) \\ A_{21}(\mathbf{k}) & A_{22}(\mathbf{k}) & A_{23}(\mathbf{k}) \\ A_{31}(\mathbf{k}) & A_{32}(\mathbf{k}) & A_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (6)$$

Аналогично для матриц $D^{(2)}(B_{\alpha\beta}(\mathbf{k}))$ и $D^{(3)}(C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}))$. Для получения частоты нужной размерности, каждый элемент матрицы нужно умножить на размерный множитель $2\lambda = \frac{e^2}{a^3}$ (e — заряд электрона). Тогда

$$A_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[B\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) + \delta_{\alpha\beta}(H\mu(\mathbf{k}) + Gv_{\alpha}(\mathbf{k}) + F\xi(\mathbf{k}) + E\xi_{\alpha}(\mathbf{k}) + V_t\vartheta_{\alpha}(\mathbf{k})) + (1 - \delta_{\alpha\beta})G\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right] \quad (7)$$

$$B_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} [\delta_{\alpha\beta}(h\mu(\mathbf{k}) + gv_{\alpha}(\mathbf{k})) + (1 - \delta_{\alpha\beta})g\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k})], \quad (8)$$

$$C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} [\delta_{\alpha\beta}A^{-1} - \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})]. \quad (9)$$

Где $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера;

$$\mu(\mathbf{k}) = 3 - \frac{1}{2} \sum_{\gamma \neq \delta} \cos k_{\gamma} \cos k_{\delta},$$

$$v_{\alpha}(\mathbf{k}) = 2 - \cos k_{\alpha} \sum_{\gamma \neq \alpha} \cos k_{\gamma}, \quad \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sin k_{\alpha} \sin k_{\beta},$$

$$\xi(\mathbf{k}) = 3 - \sum_{\gamma} \cos 2k_{\gamma}, \quad \xi_{\alpha}(\mathbf{k}) = 1 - \cos 2k_{\alpha},$$

$$\vartheta_{\alpha}(\mathbf{k}) = 1 - \cos k_{\alpha+1} \cos k_{\alpha+2}, \quad \mathbf{k} = a\mathbf{K} = \pi\mathbf{q}.$$

Здесь $H = H_0 + \delta H$, $G = G_0 + \delta G$, где $H_0(a\sqrt{2})$ и $G_0(a\sqrt{2})$ являются первой и второй производными короткодействующего парного потенциала отталкивания для равновесных расстояний первых соседей; аналогичные величины для вторых соседей — $F = H_0(2a)$ и $E = G_0(2a)$; B определяет взаимодействие Ван-дер-Ваальса; h и g — параметры деформации электронных оболочек атомов дипольного типа в парном приближении; \mathbf{k} — безразмерный волновой вектор; $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ — функции \mathbf{k} , происходящие от ван-дер-ваальсовских сил; $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ — коэффициенты электрического поля, вызванного системой диполей \mathbf{P}^i ; A — безразмерная поляризуемость атома. Параметры δG , δH и V_t описывают трехчастичные короткодействующие силы, обусловленные перекрытием электронных оболочек (недеформированных) атомов (см. [21] и ссылки там).

В работе [22] были рассмотрены трехчастичные силы, связанные с деформацией электронных оболочек атомов. В дальнейшем мы будем учитывать эти силы за счет переопределения параметров g и h .

Для примера, приведем элементы матрицы $D^{(1)}$, в которой учли трехчастичные силы в короткодействующем потенциале отталкивания, обусловленные перекрытием электронных оболочек атомов. Диагональные элементы матрицы имеют вид

$$A_{11}(\mathbf{k}) = A_{xx}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[(H_0 + \delta H)\mu(\mathbf{k}) + (G_0 + \delta G)v_x(\mathbf{k}) + F\xi(\mathbf{k}) + E\xi_x(\mathbf{k}) + V_t\vartheta_x(\mathbf{k}) + B\chi_{xx}(\mathbf{k}) \right], \quad (10)$$

Недиагональные элементы

$$A_{12}(\mathbf{k}) = A_{xy}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[(G_0 + \delta G)\tau_{xy}(\mathbf{k}) + B\chi_{xy}(\mathbf{k}) \right],$$

$$A_{13}(\mathbf{k}) = A_{xz}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[(G_0 + \delta G)\tau_{xz}(\mathbf{k}) + B\chi_{xz}(\mathbf{k}) \right]. \quad (11)$$

Аналогично для остальных элементов матрицы, имея в виду, что $1 \rightarrow x$, $2 \rightarrow y$ и $3 \rightarrow z$, $4 \rightarrow x$ и т.д. Тогда, вклады трехчастичных сил в диагональные элементы матрицы приобретают вид

$$A'_{11} = A'_{xx} = \frac{e^2}{a^3} \left[\delta H\mu(\mathbf{k}) + \delta Gv_x(\mathbf{k}) + V_t\vartheta_x(\mathbf{k}) \right],$$

$$A'_{22} = A'_{yy} = \frac{e^2}{a^3} \left[\delta H\mu(\mathbf{k}) + \delta Gv_y(\mathbf{k}) + V_t\vartheta_y(\mathbf{k}) \right],$$

$$A'_{33} = A'_{zz} = \frac{e^2}{a^3} \left[\delta H\mu(\mathbf{k}) + \delta Gv_z(\mathbf{k}) + V_t\vartheta_z(\mathbf{k}) \right].$$

В недиагональные

$$A'_{12}(\mathbf{k}) = A'_{21}(\mathbf{k}) = A'_{xy}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \delta Gv_{xy}(\mathbf{k}),$$

$$A'_{13}(\mathbf{k}) = A'_{31}(\mathbf{k}) = A'_{xz}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \delta Gv_{xz}(\mathbf{k}),$$

$$A'_{23}(\mathbf{k}) = A'_{32}(\mathbf{k}) = A'_{yz}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \delta Gv_{yz}(\mathbf{k}).$$

Деформация электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях описывается элементами матрицы $D^{(2)}$. Таким образом, диагонализация динамической матрицы D даст нам фоновые частоты в любой точке зоны Бриллюэна, например, в точках главного значения метода Чади–Коэна [23].

3. Энергия фононов в точках главного значения

Все параметры короткодействия как парные, так и трехчастичные рассчитываются точно [21]. При нахождении константы Ван-дер-Ваальса необходимо учитывать условие равновесия

$$H_0 + \delta H + 2F - 2R_t = 0.30112B, \quad (12)$$

где $R_t = -\frac{a}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da}$; $W_3(a) = -24S^2(a\sqrt{2})f(\frac{\sqrt{6}}{2}a)$, S — интеграл перекрытия.

Для Ne в [24] приведены значения рассчитанных параметров парного короткодействия G_0 , H_0 , E , F , трехчастичного взаимодействия δH , δG , V_t , дипольной деформации h , g , а также параметр Ван-дер-Ваальса B при различных сжатиях $u = \Delta V/V_0$ ($\Delta V = V_0 - V(p)$, где V_0 — объем при $p = 0$).

Суммы $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ и $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ представляют собой вклад в динамическую матрицу дальнедействующих кулоновских и ван-дер-ваальсовых сил и рассчитываются точно.

Таблица 1. Частоты $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ в моделях MT_0 и MT_2 и относительный вклад эффектов деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях γ_1 при различных степенях сжатия u для Ne

Теория	$\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ в модели MT_0 , meV				$\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ в модели MT_2 , meV				γ_1 , %				
	u	0	0.3	0.7	0.76	0	0.3	0.7	0.76	0	0.3	0.7	0.76
\mathbf{k}, λ	p , GPa												
	0	1.886	169.62	441.47	441.47	0	1.886	169.62	441.47	441.47	0	1.886	169.62
$\mathbf{k}_1[7/8;3/8;1/8]$	4.53	11.37	65.11	95.69	4.53	11.36	64.73	84.45	84.45	0.03	0.09	0.59	11.74
	5.26	13.71	80.38	118.13	5.25	13.65	76.73	95.01	95.01	0.14	0.48	4.54	19.56
	6.06	16.08	95.71	141.08	6.04	15.93	78.19	100.99	100.99	0.28	0.93	18.30	28.42
$\mathbf{k}_2[7/8;1/8;1/8]$	4.42	11.21	63.92	93.39	4.42	11.19	63.40	73.61	73.61	0.04	0.12	0.81	21.18
	4.76	12.21	70.56	103.39	4.75	12.18	68.36	92.78	92.78	0.07	0.24	3.12	10.27
	6.39	17.07	102.07	150.63	6.37	16.87	79.05	98.50	98.50	0.35	1.13	22.56	34.61
$\mathbf{k}_3[5/8;5/8;1/8]$	4.03	9.84	55.33	81.21	4.03	9.84	55.01	78.63	78.63	0.00	0.00	0.57	3.18
	5.04	13.15	77.07	113.19	5.04	13.10	70.76	80.03	80.03	0.13	0.45	8.18	29.30
	6.21	16.51	98.81	146.08	6.19	16.34	79.61	99.44	99.44	0.30	1.00	19.43	31.93
$\mathbf{k}_4[5/8;3/8;3/8]$	3.69	8.96	50.00	73.21	3.69	8.96	49.49	55.67	55.67	0.00	0.00	1.03	23.95
	3.70	9.84	55.97	82.19	3.97	9.84	55.97	69.69	69.69	0.01	0.03	0.00	15.20
	6.58	17.70	106.88	158.28	6.55	17.47	78.55	81.96	81.96	0.41	1.30	26.51	48.22
$\mathbf{k}_5[5/8;3/8;1/8]$	3.99	9.63	53.32	78.22	3.99	9.63	53.08	76.29	76.29	0.02	0.02	0.45	2.47
	4.54	11.47	65.77	96.21	4.54	11.44	63.14	82.38	82.38	0.08	0.26	4.00	14.37
	6.58	16.73	98.68	145.91	6.56	16.57	80.01	93.29	93.29	0.25	0.93	18.92	36.07
$\mathbf{k}_6[5/8;1/8;1/8]$	3.73	9.45	53.66	78.15	3.73	9.44	53.38	77.88	77.88	0.02	0.08	0.51	0.35
	3.92	9.99	57.28	83.75	3.92	9.98	56.50	81.41	81.41	0.04	0.13	1.37	2.79
	5.76	15.44	93.14	138.06	5.75	15.31	78.39	93.65	93.65	0.27	0.85	15.84	32.17
$\mathbf{k}_6[3/8;3/8;3/8]$	3.25	7.78	43.05	63.09	3.25	7.78	42.11	57.73	57.73	0.00	0.01	2.19	8.50
	3.25	7.78	43.05	63.09	3.25	7.78	42.11	57.73	57.73	0.00	0.01	2.19	8.50
	6.21	16.82	102.02	151.21	6.18	16.62	77.46	66.73	66.73	0.39	1.21	24.07	55.87
$\mathbf{k}_8[3/8;3/8;1/8]$	2.98	7.01	38.74	57.15	2.98	7.01	37.36	50.02	50.02	0.00	0.02	3.57	12.47
	3.36	8.57	48.98	71.36	3.36	8.57	48.38	69.62	69.62	0.03	0.10	1.21	2.43
	5.36	14.53	88.14	130.73	5.35	14.41	74.31	88.41	88.41	0.27	0.84	15.70	32.37
$\mathbf{k}_9[3/8;1/8;1/8]$	2.57	6.44	36.31	52.72	2.57	6.44	36.19	52.46	52.46	0.01	0.02	0.33	0.50
	2.60	6.46	36.31	53.13	2.60	6.45	36.29	52.72	52.72	0.07	0.03	0.08	0.77
	4.33	11.75	71.59	106.39	4.32	11.69	65.12	87.55	87.55	0.16	0.51	9.04	17.71
$\mathbf{k}_{10}[1/8;1/8;1/8]$	1.35	3.23	17.84	26.15	1.35	3.23	17.78	25.76	25.76	0.00	0.00	0.38	1.47
	1.35	3.23	17.84	26.15	1.35	3.23	17.78	25.76	25.76	0.00	0.00	0.38	1.47
	2.48	6.88	42.12	62.47	2.48	6.87	40.61	58.14	58.14	0.07	0.21	3.60	6.92
Сред.знач.										0.15	0.37	6.98	17.16

Примечание. $\gamma_1 = [|\omega(MT_0) - \omega(MT_2)|/\omega(MT_0)] \cdot 100\%$.

Они не зависят от конкретных параметров кристалла и одинаковы для всех веществ, имеющих одинаковый тип решетки. Точно рассчитанные значения сумм $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ и $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ для двух и десяти точек главного значения приведены в [25].

В табл. 1 представлены фононные частоты $\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}_i)$ для Ne, рассчитанные для десяти точек главного значения метода Чади–Коэна в моделях MT_0 (учитывается трехчастичное взаимодействие за счет перекрытия электронных оболочек и не учитывается деформация электронных оболочек атома) и MT_2 (учитываются

трехчастичные силы за счет перекрытия электронных оболочек и деформация электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях) при сжатиях u от 0 до 0.76. Кроме этого, в табл. 1 показан относительный вклад деформации электронных оболочек γ_1 . Как видно, фононные частоты достаточно чувствительны к добавлению этого вклада в парном и трехчастичном приближениях. Он варьируется в зависимости от точки зоны Бриллюэна от 0.35 до 55.87% при сжатии $u = 0.76$, однако его средняя величина составляет 17%. Аналогичная тенденция наблюдается

Таблица 2. Энергия нулевых колебаний E_{zp} , рассчитанная по двухточечной схеме Чади–Коэна в моделях $M3$, $M3a$, MT_0 , MT_2 и относительные вклады трехчастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях γ_i при различных степенях сжатия для ряда Ne–Xe

u	E_{zp} , К				γ_1 , %	γ_2 , %	γ_3 , %
	MT_0	MT_2	$M3$	$M3a$			
Ne							
0	79.309	79.185	79.457	79.356	0.34	0.19	0.22
0.3	205.261	204.203	205.473	204.597	0.51	0.1	0.19
0.6	695.224	669.079	696.367	674.852	3.75	0.16	0.86
0.7	1200.4	1081.43	1203.27	1106.64	9.69	0.24	2.28
0.76	1767.08	1386.29	1771.79	1474.12	21.76	0.27	5.96
Ar							
0	96.758	96.39	97.401	97.122	0.380	0.661	0.754
0.3	239.766	236.757	241.35	239.073	1.255	0.657	0.969
0.5	493.283	474.079	497.186	482.733	3.893	0.785	1.793
0.6	766.364	703.433	772.878	726.082	8.212	0.843	3.119
0.71	1399.43	1021.53	1410.92	1152.17	27.004	0.814	11.339
Kr							
0	73.152	72.641	73.967	73.639	0.699	1.101	1.355
0.3	166.604	163.271	168.854	166.722	2.001	1.333	2.070
0.5	313.05	296.977	318.69	308.519	5.134	1.770	3.741
0.6	457.506	413.889	466.756	439.682	9.534	1.982	5.866
0.68	656.201	533.5	670.137	597.387	18.699	2.079	10.694
Xe							
0	63.074	62.823	64.045	63.895	0.398	1.516	1.678
0.3	133.725	131.364	135.78	135.074	1.766	1.514	2.747
0.4	169.86	167.74	174.988	173.734	1.248	2.930	3.450
0.5	218.946	214.531	227.526	224.997	2.017	3.771	4.651
0.6	286.495	271.761	300.993	293.426	5.143	4.817	7.384

Примечание. $\gamma_1 = \left[\frac{|E_{zp}(MT_0) - E_{zp}(MT_2)|}{E_{zp}(MT_0)} \right] \cdot 100\%$ — вклад деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях; $\gamma_2 = \left[\frac{|E_{zp}(M3) - E_{zp}(MT_0)|}{E_{zp}(M3)} \right] \cdot 100\%$ — вклад трехчастичных сил связанных с перекрытием электронных оболочек; $\gamma_3 = \left[\frac{|E_{zp}(M3a) - E_{zp}(MT_2)|}{E_{zp}(M3a)} \right] \cdot 100\%$ — вклад обоих видов трехчастичных сил, обязанных как перекрытию, так и деформации электронных оболочек.

для остальных КИГ. Средняя величина γ_1 для Ar растет по сравнению с Ne и составляет 21.76% при $u = 0.71$, а для тяжелых КИГ падает и составляет 16.50% при $u = 0.68$ для Kr и 11.53% при для $u = 0.6$ Xe.

Кроме расчетов в моделях MT_0 и MT_2 мы провели для всех КИГ расчеты фоновых частот для двух точек главного значения в моделях $M3$ (парное взаимодействие в короткодействующем потенциале отталкивания без учета деформации электронных оболочек атома) и $M3a$ (парное взаимодействие и учет деформации электронных оболочек атома в парном приближении). Такое количество различных моделей необходимо для того, чтобы рассчитать вклады всех трехчастичных сил в фоновые частоты. Из сравнения результатов расчета фоновых частот в моделях $M3$ и MT_0 можно сделать вывод, что относительный вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек (γ_2) по сравнению с парным достаточно маленький (сред-

нее значение γ_2 для Ne равно 0.29% при $u = p = 0$ и 0.53% при $u = 0.76$; для Ar 1.68% при $u = 0$ и 1.7% при $u = 0.71$; для Kr 3.0% при $u = 0$ и 4.13% при $u = 0.68$; для Xe 4.69% при $u = 0$ и 10.32% при $u = 0.6$). Сравнение результатов в моделях $M3a$ и MT_2 показывает, что учет деформации электронных оболочек дипольного типа в трехчастичном приближении наряду с трехчастичными силами за счет перекрытия электронных оболочек приводит к увеличению вклада обоих видов трехчастичных сил в короткодействующем потенциале отталкивания при больших сжатиях (для Ne $\gamma_3 \approx 5\%$ при $u = 0.76$, для Ar $\gamma_3 \approx 10.07\%$ при $u = 0.71$, для Kr $\gamma_3 \approx 11.77\%$ при $u = 0.68$, для Xe $\gamma_3 \approx 15.95\%$ при $u = 0.6$). При $p = 0$ среднее значение γ_3 близко к среднему значению γ_2 для всех КИГ. Отметим, что относительные вклады трехчастичного взаимодействия увеличиваются в ряду Ne–Xe. Ограничение сжатием $u_i = 0.76; 0.71; 0.68; 0.6$ связано с абсолютной неустой-

чивостью ГЦК-решетки для Ne, Ar, Kr и Xe, соответственно [26].

4. Энергия нулевых колебаний

В гармоническом приближении энергия E_{coh} фононов задается известной формулой

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{zp}} + E^* = \frac{N_A \Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3k \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}) \left[\frac{1}{2} + n_{\lambda}(\mathbf{k}) \right]. \quad (13)$$

Здесь $n_{\lambda}(\mathbf{k}) = [\exp(\hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k})/k_B T) - 1]^{-1}$, E_{zp} — энергия нулевых колебаний (ей соответствует слагаемое $1/2$ в скобках в (13)), N_A — число Авогадро, $\Omega = 2a^3$ — объем элементарной ячейки для КИГ в ГЦК-фазе, a — параметр решетки, равный половине ребра куба, $k_B = 1.3806662 \cdot 10^{-23}$ J/K — постоянная Больцмана.

Для вычисления интегралов по зоне Бриллюэна будем использовать метод Чади–Коэна [23]. Сущность этого метода состоит в замене интеграла по зоне Бриллюэна суммой значений подынтегральной функции с соответствующими весами в особых точках (точках главного значения), найденных теоретико-групповыми методами [27].

В работе [23] авторы предложили метод генерирования этих точек на основе двух точек главного значения \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 для определения искомой функции $f(\mathbf{k})$ в кристалле

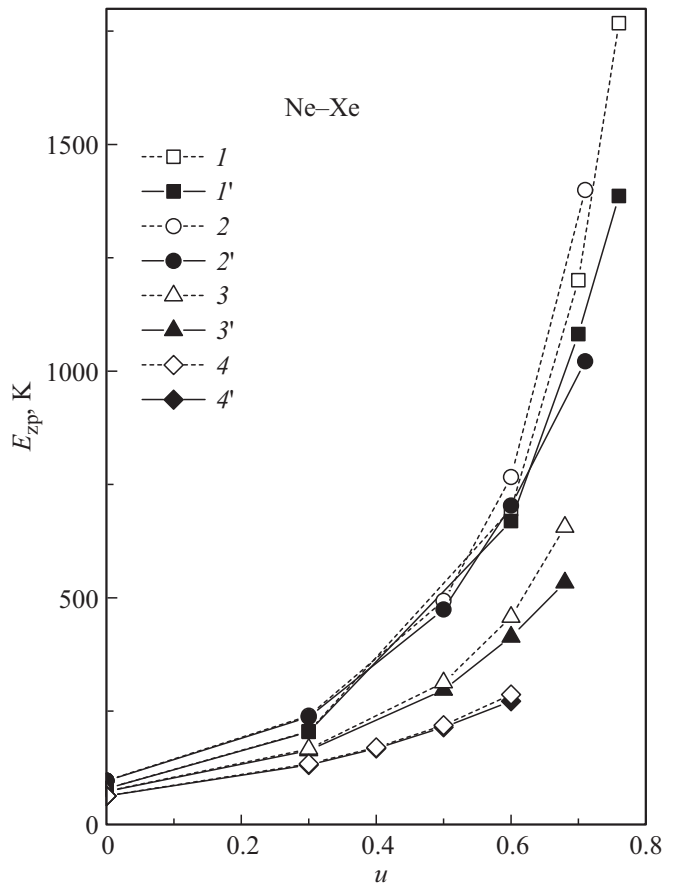
$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{4} [3f(\mathbf{k}_1) + f(\mathbf{k}_2)], \quad (14)$$

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

Тогда энергия нулевых колебаний, рассчитанная методом Чади–Коэна с использованием двухточечной схемы (14) будет иметь вид

$$E_{\text{zp}} = \frac{1}{2} \left[\frac{3}{4} \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}_1) + \frac{1}{4} \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}_2) \right]. \quad (15)$$

На рисунке представлена энергия нулевых колебаний E_{zp} кристаллов ряда Ne–Xe рассчитанная по двухточечной схеме Чади–Коэна (15) в моделях MT_2 и MT_0 при различных степенях сжатия. Видно, что наибольшее различие между моделями наблюдается для кристаллического Ar и проявляется при $u > 0.5$ для Ne, Ar и Kr. Для Xe оно незначительно для всего интервала сжатий. Более детально вклады трехчастичных сил и деформации электронных оболочек в энергию нулевых колебаний показаны в табл. 2. Как видно с ростом давления (сжатия) наблюдается увеличение вклада деформации электронных оболочек дипольного типа в парном и трехчастичном приближении (γ_1) в энергию нулевых колебаний. Из сравнения результатов расчета в моделях $M3$, MT_0 (γ_2) и $M3a$, MT_2 (γ_3)



Зависимость энергии нулевых колебаний E_{zp} от сжатия u для Ne (1), Ar (2), Kr (3) и Xe (4). 1–4 — E_{zp} , рассчитанная в модели MT_0 (учитывается трехчастичное взаимодействие за счет перекрытия электронных оболочек и не учитывается деформация электронных оболочек атома); 1'–4' — в модели MT_2 (учитываются трехчастичные силы за счет перекрытия электронных оболочек и деформация электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях).

видно, что относительные вклады трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек (γ_2) малы и незначительно увеличиваются с ростом давления только для Kr и Xe. Влияние обоих видов трехчастичного взаимодействия на E_{zp} более значительно $\gamma_3 > \gamma_2$ для всего интервала сжатий, зависимость $\gamma_3(u)$ аналогична $\gamma_1(u)$. Для E_{zp} сжатых КИГ тенденции поведения γ_i , ожидаемо, близки к поведению средних значений γ_i , полученных при расчете энергии фононных частот.

К сожалению, нам известны экспериментальные значения энергии нулевых колебаний E_{zp} для Ne, Ar и Kr только при $p = 0$ [28,29]. Рассчитанные нами величины E_{zp} в модели MT_2 для Ne (см. табл. 2) $E_{\text{zp}} = 79.185$ K. Экспериментальная энергия нулевых колебаний для Ne $E_{\text{zp}} = 78.5$ [28]. Погрешность наших расчетов по сравнению с экспериментальным значением составляет $\gamma = 1.4\%$. Экспериментальная энергия нулевых колебаний $E_{\text{zp}} = 86.1 \pm 2.5$ K для Ar [29], и погрешность

составляет $\gamma = 11.95\%$, $E_{zp} = 67.4 \pm 3$ К для Кг [29] и погрешность составляет $\gamma = 7.77\%$. Хуже всего наша рассчитанная E_{zp} согласуется с экспериментом для Аг, хотя нужно учесть, что погрешность эксперимента составляет 3% для Аг и 4% для Кг. Авторами работы [17] была рассчитана энергия нулевых колебаний для всего ряда Ne–Xe в модели Дебая по формуле $(9/8)k_B T_{\text{Debye}}$ [30] (температура Дебая была взята из работы [31]). Наименьшая погрешность с экспериментом получена для Ne ($E_{zp} = 267 \mu\text{Hartree}$ (μH) = 84.312 К ($1\text{H} = 2Ry = 31.5777 \cdot 10^4$ К)) и составляет $\gamma \approx 7\%$, то есть гораздо хуже согласуется с экспериментом, чем наши значения.

Отметим, что наилучшие значения E_{zp} получены нами в модели MT_2 , в которой учтены трехчастичное взаимодействие и деформация электронных оболочек атома дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях.

5. Заключение

В работе [14], с использованием квантово-теоретического метода проводились исследования влияния парных, трехчастичных сил, эффектов энергии нулевых колебаний и ангармонизма на уравнение состояния сжатого Ne. Количественный анализ показал, что наибольшее влияние, независимо от давления, имеют парные силы. Было также выявлено, что при высоком давлении индивидуальный вклад трехчастичных сил составил 33%, а энергии нулевых колебаний, рассчитанной на основе модели Эйнштейна — 2%. В то же время при низком давлении ситуация иная. Вклад трехчастичных сил составил 2.6%, а нулевых колебаний — 11%. Авторы [14], сравнивая результаты с экспериментальными значениями уравнения состояния, установили, что учет трехчастичного взаимодействия становится наиболее важным при высоких давлениях, а в области низкого давления доминируют энергии нулевых колебаний. Кроме этого, результаты [14] также подтверждают быструю сходимость разложения многочастичных сил для Ne даже при высоких давлениях. Поляризация Аг больше чем у Ne, поэтому учет многочастичных сил становится более важным, сходимость n -частичного разложения несколько замедляется. Для получения хорошего согласия с экспериментом в расчет EOS Аг требуется включение, по крайней мере, четырехчастичных сил [15].

В работе [18] изучалось влияние на энергию нулевых колебаний трехчастичных сил и ангармонических эффектов в модели Эйнштейна для всего ряда КИГ при $p = 0$. Рассматривалось 6 вариантов расчета для ГЦК- и ГПУ-структур. Авторы не проводили сравнение с экспериментом. По нашему мнению наилучший результат для ГЦК- Ne $E_{zp} = 240 \mu\text{H} = 75.79$ К (погрешность с экспериментом $\gamma = 3.1\%$) получен в модели Эйнштейна при учете двух- и трехчастичных сил и полного учета ангармонических эффектов. Для остальных 5 вариантов γ меняется от 4% до 14%. Для ГЦК-структуры

Аг и Кг лучшей моделью оказалась самая простая, в которой точно учитывается только двухчастичные силы ($\gamma = 5.7\%$ для Аг и 0.6% для Кг). Учет трехчастичных сил и ангармонических эффектов приводит к увеличению погрешности для Аг до 13%, а для Кг до 6%.

В предыдущей работе [26] нами рассчитывались фоновые частоты в симметричных направлениях волнового вектора \mathbf{k} в широком интервале давлений для всего ряда кристаллов инертных газов. Было показано, что вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек для КИГ мал по сравнению с парным взаимодействием как при низком, так и при высоком давлении. В то же время учет деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближении приводит к размягчению „критических“ колебаний в определенных точках симметрии. Например, в Ne при сжатии 0.76 ($p = 422$ GPa) происходит размягчение продольной моды на границе зоны Бриллюэна в точках X и L .

В настоящей работе мы исследовали фоновые частоты в двух и десяти точках главного значения и влияние на них всех трехчастичных сил для сжатых кристаллов ряда Ne–Xe. Как и ранее, вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек оказался мал на фоне парного взаимодействия даже при большом давлении (см. γ_2), а эффекты деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближении (γ_1) различны в разных точках главного значения. Как видно из табл. 1 вклад деформации электронных оболочек при сжатии $u = p = 0$ варьируется от 0% до 0.39%, а при $u = 0.76$ изменяется от 0.35% до 55.9%. При этом средняя величина вклада увеличивается с ростом давления от 0.15% до 17.2%. Для энергии нулевых колебаний, представляющей собой интегральную функцию фоновых частот, вклад деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближении, ожидаемо, близок к средней величине вклада в фоновых частотах. Для Ne, например, γ_1 изменяется от 0.3% при $p = 0$ до 22% при $u = 0.76$ (см. табл. 2).

В классической версии теории Толпыго [32], параметры которой определялись из минимума среднеквадратичного отклонения для $\omega_{\lambda\mathbf{k}}$, при $p = 0$ энергия нулевых колебаний для Ne $E_{zp} = 79.2$ К, при этом погрешность с экспериментом составляет $\gamma = 0.89\%$. Для Аг и Кг $E_{zp} = 91.4$ К ($\gamma = 6.16\%$) и $E_{zp} = 69.5$ К ($\gamma = 3.1\%$), соответственно. Сравнение с нашими результатами в модели MT_2 дает следующие погрешности: для Ne $\gamma = 0.02\%$, для Аг $\gamma = 5.4\%$, для Кг $\gamma = 4.5\%$ и для Xe $\gamma = 0.12\%$.

Таким образом, полученные нами результаты расчета E_{zp} с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближении удовлетворительно согласуются с экспериментом и очень близки к результатам расчета в классической модели Толпыго.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Kihara, S. Koba. *J. Phys. Soc. Jpn.* **7**, 348 (1952).
- [2] M. Born. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **40**, 262 (1944).
- [3] J.A. Prins, J.M. Dumore, L.T. Tjoan. *Physica (Amsterdam)* **18**, 307 (1952).
- [4] G.L. Pollack. *Rev. Mod. Phys.* **36**, 748 (1964).
- [5] B.W. van de Waal. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3263 (1991).
- [6] J.A. Venables. In: *Rare Gas Solids/ Ed. M.L. Klein, J.A. Venables. Academic Press, London (1976).*
- [7] E. Kim, M. Nicol. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 035504 (2006).
- [8] I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier. *Phys. Rev. B* **52**, 21, 15165 (1995).
- [9] J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 7, 075504 (2002).
- [10] M.G. Medvedev, I.S. Bushmarinov, J. Sun, J.P. Perdew, K.A. Lyssenko. *Science* **355**, 49 (2017).
- [11] H. Larsen, J. Olsen, C. Hattig, P. Jorgensen, O. Christiansen, J. Gauss. *J. Chem. Phys.* **111**, 1917 (1999).
- [12] N. Gaston, P. Schwerdtfeger. *Phys. Rev. B* **74**, 024105 (2006).
- [13] F.O. Kannemann, A.D. Becke. *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 719 (2009).
- [14] P. Schwerdtfeger, A. Hermann. *Phys. Rev. B* **80**, 064106 (2009).
- [15] P. Schwerdtfeger, K.G. Steenbergen, E. Pahl. *Phys. Rev. B* **95**, 214116 (2017).
- [16] K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll. *Phys. Rev. B* **62**, 5482 (2000).
- [17] K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll. *Phys. Rev. B* **60**, 7905 (1999).
- [18] K. Rosciszewski, B. Paulus. *Phys. Rev. B* **66**, 092102 (2002).
- [19] L. Trombach, R.S. Hoy, D.J. Wales, P. Schwerdtfeger. *Phys. Rev. E* **97**, 043309 (2018).
- [20] L. Trombach, P. Schwerdtfeger. *Phys. Rev. E* **98**, 033311 (2018).
- [21] Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко. *ФНТ* **42**, 526 (2016).
- [22] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко. *ФГТ* **57**, 114 (2015).
- [23] D.J. Chadi, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973).
- [24] Е.А. Пилипенко, Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко. *ФТВД* **29**, 1, 64 (2019).
- [25] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой. *ФТВД* **17**, 3, 14 (2007).
- [26] Е.П. Троицкая, Е.А. Пилипенко, Е.Е. Горбенко. *ФГТ* **61**, 154 (2019).
- [27] A. Baldereschi. *Phys. Rev. B* **7**, 5212 (1973).
- [28] J. Eckert, W.B. Daniels, J.D. Axe. *Phys. Rev. B* **14**, 8, 3649 (1976).
- [29] R.H. Beaumont, H. Chihara, J.A. Morrison. *Proc. Phys. Soc.* **78**, 506, 1462 (1961).
- [30] B. Farid, R. Godby. *Phys. Rev. B* **43**, 14248 (1991).
- [31] Data compiled by N. Pearlman. *American Institute of Physics. Handbook. 3rd ed./ Ed. Dwight E. Gray (Mc Graw-Hill, N. Y., 1965).*
- [32] Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *ФНТ* **5**, 11, 1324 (1979).

Редактор Ю.Э. Китаев