

Динамика решетки легких кристаллов инертных газов под давлением

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

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

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

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

(Поступила в Редакцию 13 августа 2008 г.
В окончательной редакции 12 января 2009 г.)

Представлены теоретические *ab initio* исследования динамики решеток сжатых кристаллов неона и аргона в модели Толпыго, явно учитывающей деформацию электронных оболочек. С помощью динамической матрицы на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания и интегрирования по точкам главного значения в зоне Бриллюэна рассчитываются энергия нулевых колебаний, среднеквадратичное смещение и удельная теплоемкость сжатых ГЦК-Ne и Ar в гармоническом приближении. Полученные температурные зависимости удельной теплоемкости и температуры Дебая находятся в хорошем согласии с имеющимся экспериментом при нулевом давлении. Анализируется роль нулевых колебаний в термодинамике всего ряда кристаллов инертных газов, в частности в выполнении критерия плавления Линдемана.

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

1. Введение

Развитие динамической теории кристаллических решеток предопределено потребностью точного предсказания таких свойств, как фононные спектры и термодинамические величины. Методы изучения в этом случае можно условно сгруппировать по нескольким направлениям: 1) расчеты из первых принципов, основанные на тех или иных моделях и приближениях; 2) теоретико-групповые исследования, выводящие возможную форму закона дисперсии $\hbar\omega(\mathbf{k})$ вблизи симметричных точек \mathbf{k} -пространства; 3) полуэмпирические методы, также исходящие из некоторых моделей и приближений, занимающие неизвестные параметры из эксперимента.

Результаты второго подхода достоверны, но в то же время бедны новой информацией. Более информативны, но менее надежны результаты третьего подхода, поскольку здесь речь идет о некоторой интерполяционной схеме, и параметры, извлеченные из опыта, могут не иметь объективного смысла. Первый подход наиболее трудоемок, но в тех случаях, когда он дает согласие с экспериментом, вычисленные с его помощью величины приобретают объективный смысл.

Настоящая публикация продолжает цикл работ в рамках первого направления по исследованию динамики и термодинамики кристаллов инертных газов (КИГ) под давлением [1,2] и посвящена сжатым неону и аргону.

Ne и Ar относятся к легким КИГ и образуют группу „Low-Z materials“ (LZM) — веществ, содержащих элементы с мыльным атомным номером (Low-atomic number Z) наряду с гелием, водородом, их твердыми растворами (Ar–Ne, H₂–Ne и др.). Эта группа выделена исследователями, занимающимися высоким давлением, так как LZM обладают высокой сжимаемостью, что приводит к большому изменению постоянной решетки под давлением. Структурная простота делает эти кристаллы

незаменимыми объектами при тестировании теории и изучении квантовых эффектов, которые в LZM играют существенную роль [3].

Ne и Ar, так же как Kr, при нормальном давлении имеют гранцентрированную кубическую (ГЦК) структуру, стабильную до 100 GPa [4]. В отличие от других КИГ кристаллический Ne сохраняет ГЦК-структуру вплоть до сжатия $\Delta V/V_0 = 0.77$ (V_0 — объем при $p = 0$, $\Delta V = V_0 - V_{p \neq 0}$), при котором осуществляется переход Ne в металлическое состояние (см. работы [5,6] и ссылки в них). Используя технику ячейки алмазных наковален, Ar был сжат при комнатной температуре до 80 GPa без изменения в структуре [7,8]. В работе [9] на основе теории функционала плотности (DFT) авторы предсказывают для Ar переход из ГЦК- в гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру приблизительно при 220 GPa, стабильную до 2 TPa. Маталлизация ГПУ-Ar предсказана вблизи 510 GPa.

Мы будем рассматривать ГЦК-кристаллы Ne и Ar, не касаясь проблемы структурных фазовых переходов.

В работе [10] в рамках модели Толпыго с помощью динамической матрицы, построенной на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания, рассчитаны фононные частоты сжатых ГЦК-кристаллов Ne, Ar, Kr, Xe с учетом электрон-фононного взаимодействия в некоторых симметричных точках и направлениях зоны Бриллюэна (BZ). Проведено исследование энергии нулевых колебаний $E_{z,p}$ и температурной зависимости C_V для Kr и Xe при различных давлениях [1,2].

Целью настоящей работы является количественное описание на основе рассчитанных частот для десяти точек главного значения термодинамических свойств, в частности температурной зависимости удельной теплоемкости C_V и температуры Дебая Θ_D в кристаллах Ne и Ar при различных давлениях.

В разделе 2 рассчитывается энергия нулевых колебаний сжатых легких КИГ. В разделе 3 исследуются температурная зависимость теплоемкости C_V , температуры Дебая для Ne и Ar при различных давлениях и обсуждаются полученные результаты. В разделе 4 анализируются рассчитанное среднеквадратичное смещение и параметр Линдемана для всего ряда Ne–Xe. В заключении проведено сравнение различных моделей и даны общие выводы.

2. Основные формулы и приближения. Энергия нулевых колебаний

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

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

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

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

$$n_{\lambda}(\mathbf{k}) = \left[\exp \left(\frac{\hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k})}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1}. \quad (2)$$

Здесь $k_B = 1.3806662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана, $R = k_B N_A$.

При низких температурах $T \ll \Theta_D$ (Θ_D — температура Дебая при $T = 0$) C_V очень мала и пропорциональна T^3 . Поэтому для сравнений теории с экспериментом удобнее рассчитывать величину

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

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

Среднеквадратичное смещение вдоль любой кристаллической оси в рассматриваемых кубических кристаллах равно

$$\frac{1}{3} \langle u^2(T) \rangle = \frac{\hbar^2}{3M} \frac{\Omega}{a^3} \sum_{\lambda=1}^3 \int \frac{n_{\lambda q} + \frac{1}{2}}{\omega_{\lambda q}} d^3q, \quad (4)$$

где M — масса атома. Слагаемое с $1/2$ под интегралом представляет вклад нулевых колебаний $1/3 \langle u^2 \rangle_0$.

Для вычисления интегралов по зоне Бриллюэна используем метод Чади–Коэна [11]. Сущность этого метода состоит в замене интеграла по ВЗ суммой значений

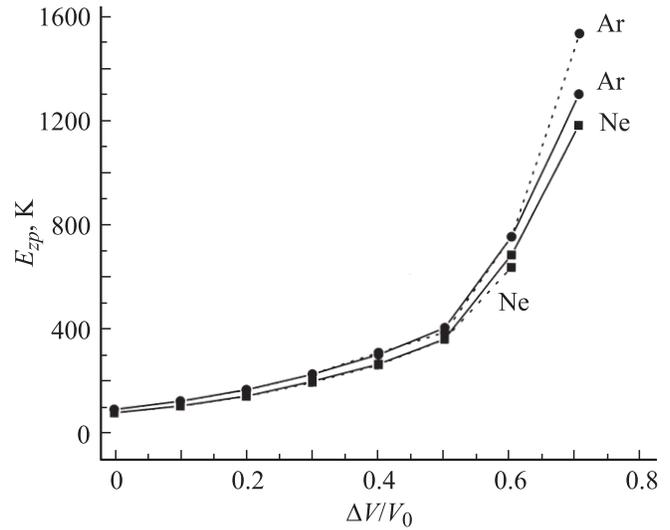


Рис. 1. Энергия нулевых колебаний $E_{z,p}$ легких КИГ в зависимости от сжатия $\Delta V/V_0$, рассчитанная в моделях без учета (модель M3) (сплошные линии) и с учетом электрон-фононного взаимодействия (модель M3a) (штриховые линии).

подынтегральной функции в особых точках (точках главного значения), найденных теоретико-групповыми методами [12].

Координаты такой точки главного значения \mathbf{k}^* были найдены в [13]: $\mathbf{k}^* = [0.6223, 0.2953, 0]$ для ГЦК-решетки.

Чтобы получить необходимую точность в расчетах, нужно знать значения искомой функции $f(\mathbf{k})$ в большом числе точек \mathbf{k} .

В работе [11] авторы предложили метод генерирования этих точек на основе двух точек главного значения \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 для определения $f(\mathbf{k})$ в кристалле

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

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

Точки \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 используются в [11] для генерирования десяти устойчивых точек главного значения, по которым среднее $f(\mathbf{k})$ по зоне определяется с высокой степенью точности.

Тогда энергия нулевых колебаний будет

$$E_{z,p} = \frac{1}{2} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda,i} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}_i). \quad (6)$$

На рис. 1 представлена величина $E_{z,p}$ для Ne и Ar 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 в легких КИГ также мало и заметно в Ne при сжатии $\Delta V/V_0 = 0.6$, а в Ar — при $\Delta V/V_0 = 0.7$.

Как нам известно, экспериментальные значения $E_{z,p}$ при $p=0$ измерены для ряда Ne–Kr [14,15]. Рассчитанные нами для Ne $E_{z,p} = 83.8 \pm 2.5$ К, для Ar $E_{z,p} = 97.7 \pm 0.7$ К (в зависимости от модели и схемы расчета). Экспериментальная энергия нулевых колебаний для Ne $E_{z,p} = 78.5$ [14], для Ar $E_{z,p} = 86.1 \pm 2.5$ К [15], т.е. погрешность измерения составляет 3%. Погрешность наших расчетов по сравнению с экспериментальным значением составляет 7 и 13% для Ne и Ar соответственно.

3. Решеточная теплоемкость и температура Дебая

На рис. 2, *a, b* и 3, *a, b* представлены температурные зависимости удельной теплоемкости $C_V(T)$ неона и аргона при разных давлениях (сжатиях).

На рис. 2, *a* и 3, *a* приведены экспериментальные зависимости теплоемкости C_V от T для Ne и Ar при нулевом давлении, как пересчитанные по значениям C_p , так и измеренные непосредственно; кроме того, представлены наши результаты, полученные по формуле (1), а также теоретические результаты других авторов [19].

Из этих рисунков видно, что до $T \approx 10$ К для Ne и $T \approx 60$ К для Ar все теоретические расчеты близки между собой и хорошо согласуются с экспериментом [16,17,20]. В области температур от указанных температур до температуры плавления T_{m0} наилучшее согласие с экспериментом дают расчеты в модели *M1* (с параметрами из [18]) и расчеты [19] на основе расширенных *ab initio* двухчастичных потенциалов Леннарда–Джонса [21].

Поскольку $C_V(T)$ однозначно определяется фоновым спектром во всей ВЗ, ясно, что лучшее согласие с экспериментом по теплоемкости должны давать теории, наиболее точно описывающие фоновый спектр. В работе [18] показано, что классическая версия теории Толпыго (модель *M1*), параметры которой определялись из минимума среднеквадратичного отклонения для $\omega_{\lambda k}$ (в симметричных направлениях), приводит и к лучшему согласию для $C_V(T)$ по сравнению с теорией [22], в которой использовался потенциал Леннарда–Джонса с параметрами, определенными только по значениям энергии связи и постоянной решетки. Этого явно недостаточно для хорошего воспроизведения фоновых частот. Мы не приводим этих теоретических результатов для $C_V(T)$, так же как и данных из работы [23], в которой использовалась оболочечная модель кристалла, так как эти результаты еще хуже согласуются с экспериментом (по-видимому, неудачен выбор параметров теории или метод расчета).

Из наших расчетов для Ne (рис. 2, *a*) видно, что $C_V(T)/R$ в модели *M5* ближе к экспериментальным значениям по сравнению с расчетами в *M3* и *M3a*. Частоты в модели *M5* рассчитаны на основе неэмпирического короткодействующего потенциала V_{sr} , включающего весь

ряд по парным интегралам перекрытия $S(V_{sr} \sim S^n)$, в моделях *M3* и *M3a* — $V_{sr} \sim S^2$ (см. подробнее в [24,25]).

На рис. 2, *b* и 3, *b* представлены удельные теплоемкости Ne и Ar при $p \neq 0$ в зависимости от температуры. Как видно, при увеличении давления значения C_V уменьшаются в соответствующих температурных интервалах, они не достигают предельного значения $3R$, и меняется вид кривой. В работе [26] была измерена удельная теплоемкость Xe в закрытом сосуде в температурном интервале от 110 до 223 К, давление при этом увеличилось до 1.7 кбар. Автор нашел, что C_V увеличилось от $2.9R$ при 110 К до классической величины Дюлонга–Пти в $3R$ при 200 К.

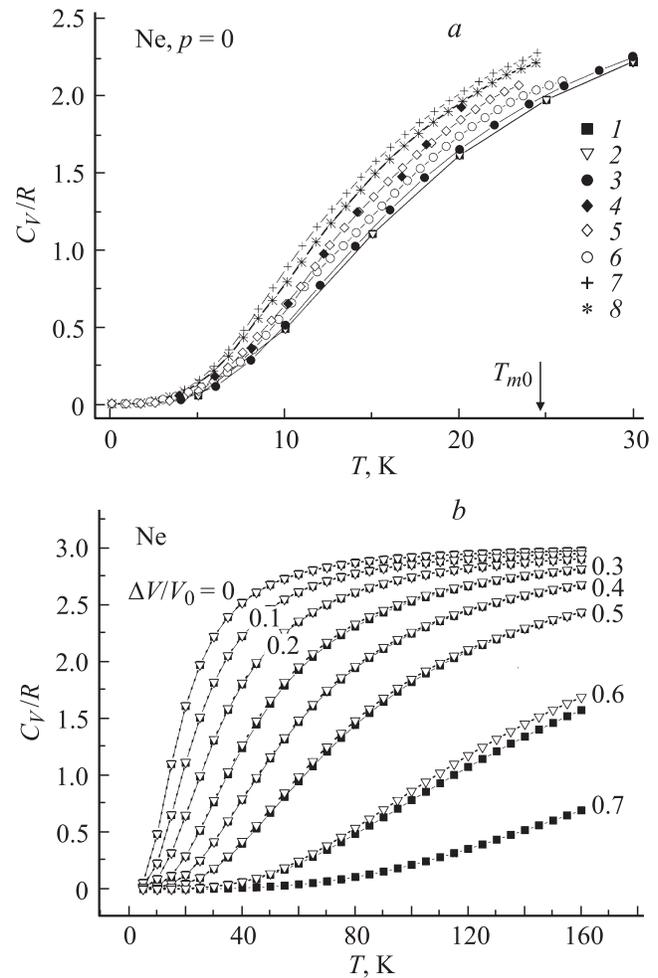


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости $C_V(T)$ неона. *a* — при нулевом $p = \Delta V/V_0 = 0$ давлении, *b* — при различных сжатиях от $\Delta V/V_0 = 0$ до 0.7. 1–3 — наши расчеты в модели *M3* (без учета электрон-фононного взаимодействия, $V_{sr} \sim S^2$), в модели *M3a* (с учетом электрон-фононного взаимодействия) и в модели *M5* ($V_{sr} \sim S^n$) соответственно. Эксперимент: 4 — данные [16], 5 — [17], 6 — расчет [18], 7 и 8 — расчет [19] с потенциалами Леннарда–Джонса и расширенным потенциалом Леннарда–Джонса соответственно. Температура плавления $T_{m0} = 24.6$ К (при $p = 0$) показана стрелкой. На части *b* квадраты — наши расчеты в модели *M3*, треугольники — наши расчеты в модели *M3a*.

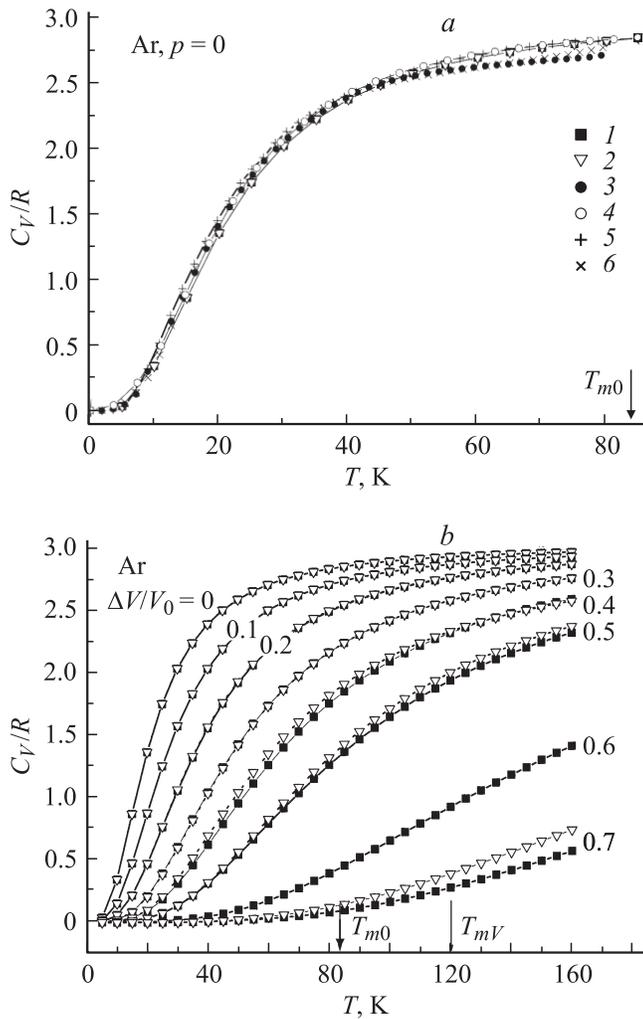


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости $C_V(T)$ аргона. *a* — при нулевом $p = \Delta V/V_0 = 0$ давлении, *b* — при различных сжатиях от $\Delta V/V_0 = 0$ до 0.7. 1, 2 — наши расчеты в модели *M3* (без учета электрон-фононного взаимодействия) и в модели *M3a* (с учетом электрон-фононного взаимодействия) соответственно. 3 — эксперимент [20]; 4 — расчет [18]; 5 и 6 — расчет [19] с потенциалами Леннарда-Джонса и расширенным потенциалом Леннарда-Джонса соответственно. Температуры плавления $T_{m0} = 83.8$ К (при $p = 0$) и $T_{mV} = 120$ К [20] показаны стрелками. На части *b* квадраты — наши расчеты в модели *M3*, треугольники — наши расчеты в модели *M3a*.

В наших расчетах для Ne мы также увеличили температурный интервал (рис. 2, *b*) по сравнению с температурой плавления при $p = 0$. С увеличением сжатия для Ne получилось, что $C_V = 2.99R$ при $T > 900$ К, если $\Delta V/V_0 = 0.4$ ($p = 5.91$ ГПа [27]); при $T > 1200$ К, если $\Delta V/V_0 = 0.5$ ($p = 15.64$ ГПа); при $T > 3500$ К, если $\Delta V/V_0 = 0.6$ ($p = 47.05$ ГПа). С увеличением сжатия для Ar (рис. 3, *b*) получилось, что $C_V = 2.99R$ при $T > 1100$ К, если $\Delta V/V_0 = 0.4$ ($p = 11.13$ ГПа [27]); при $T > 1200$ К, если $\Delta V/V_0 = 0.5$ ($p = 29.70$ ГПа); при $T > 3500$ К, если $\Delta V/V_0 = 0.7$ ($p = 328.95$ ГПа).

Вклад электрон-фононного взаимодействия в Ne меньше, чем в Ar, но больше, чем в Kr, и заметен при сжатии $\Delta V/V_0 = 0.6$, причем в том температурном интервале, где C_V еще не подошла к значению $2.9R$.

Для удобства сравнения при низких T на рис. 4 и 5 приведены значения $\Theta(T)$, полученные по формуле (3). Сопоставление расчетных значений $\Theta(T)$ при нулевом давлении с экспериментальными [16,28,29] показывает правильность общего хода этой величины в достаточно широком температурном интервале 5–20 К. Это свидетельствует о том, что теория правильно передает значения $\omega_{лк}$ на начальном участке кривых, в первую очередь для поперечных (низких) частот. Однако относительная погрешность наших расчетов $\Theta(T)$ в модели *M3a* по сравнению с экспериментом для Ne достаточно велика при низких температурах и составляет от $\sim 20\%$ при $T \leq 5$ К до $\sim 7\%$ при $T \geq 15$ К. Расчеты в модели *M5* несколько уменьшают погрешность до 16 и 6% соответственно. Как видно из рис. 4, $\Theta(T)$ в модели *M1* практически совпадает с экспериментом (погрешность 6–4%). Предельные значения $\Theta(0) = \Theta_D$ при $p = 0$ в нашей теории и в модели *M1* [18] совпадают с рассчитанными по упругим постоянным C_{ijkl} .

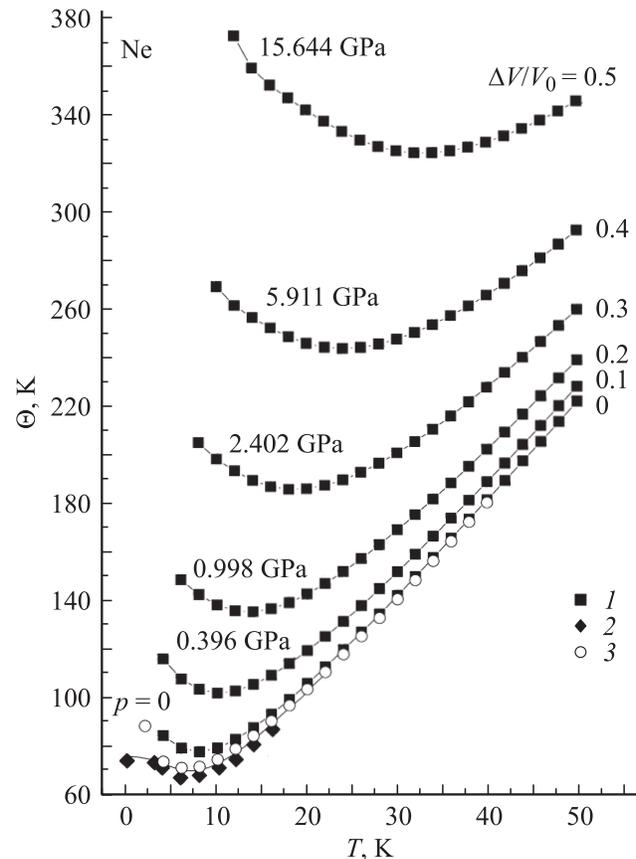


Рис. 4. Температурная зависимость $\Theta(T)$ (см. (3)) Ne при различных давлениях. 1 — наши расчеты в модели *M3a*; 2 — эксперимент [16]; 3 — расчет [18].

Характеристики нулевых и тепловых колебаний КИГ при $p = 0$

Величина	Модель	Ne ($T_{m0} = 24.6$ K)	Ar ($T_{m0} = 83.8$ K)	Kr ($T_{m0} = 115.8$ K)	Xe ($T_{m0} = 161$ K)
E_{zp} , K	<i>M3a</i>	83.80 ± 2.48	97.74 ± 0.72	74.0 ± 0.5	64.48 ± 0.37
	<i>M1</i>	79.2	91.4	72.6	62.9
	Эксперимент	78.5 [14]	86.1 ± 2.5 [15]	67.4 ± 3.0 [15]	—
$\langle u^2 \rangle_0, 10^{-2} \text{ \AA}^2$	<i>M3a</i>	7.0475	3.112	1.966	1.443
	<i>M1</i>	7.69	3.33	2.02	1.49
	MD	8.58	3.204	2.074	1.513
	Эксперимент	7.8 [14]	—	—	—
$\langle u^2(T_{m0}) \rangle_0, 10^{-2} \text{ \AA}^2$	<i>M3a</i>	10.14	11.08	12.51	14.574
	<i>M1</i>	11.97	12.37	13.13	15.23
$\delta_0(T = 0)$	<i>M3a</i>	0.097	0.054	0.040	0.032
	<i>M1</i>	0.101	0.056	0.041	0.032
$\delta(T_{m0})$	<i>M3a</i>	0.116	0.1023	0.1023	0.1018
	<i>M1</i>	0.127	0.108	0.105	0.104
$E_\delta, 10^{-4}$ K	<i>M3a</i>	0.13	0.80	1.11	1.55
	<i>M1</i>	0.15	0.73	1.05	1.49

Примечание. Модель *M3a* — настоящие расчеты в гармоническом приближении (параметры рассчитываются на основе неэмпирического короткодействующего потенциала), модель *M1* — классическая версия теории Толпыго [18] (параметры взяты из эксперимента по фононному спектру), MD — модель Дебая (см., например, [30]).

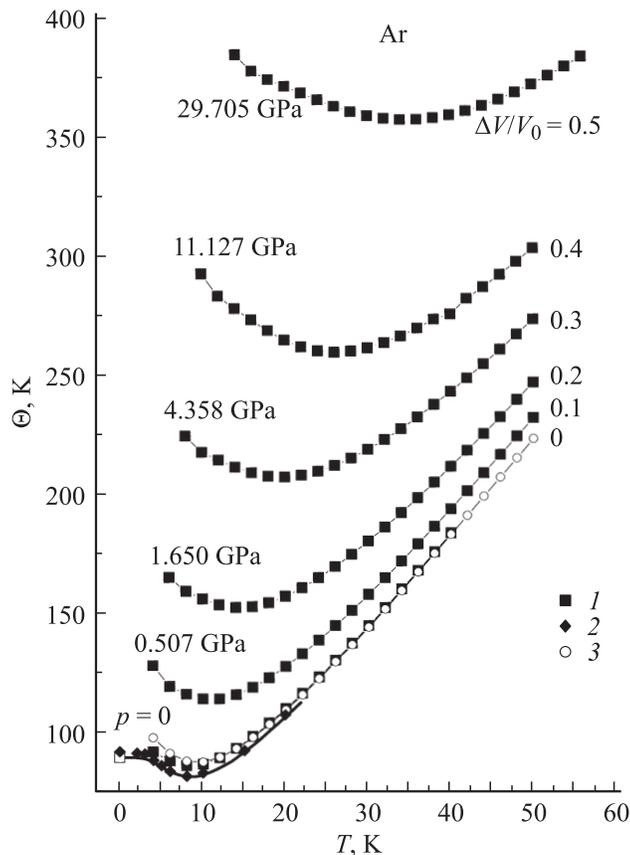


Рис. 5. Температурная зависимость $\Theta(T)$ (см. (3)) Ar при различных давлениях. 1 — наши расчеты в модели *M3a*; 2 — эксперимент [28,29]; 3 — расчет [18].

4. Нулевые колебания и среднеквадратичные смещения

В таблице указаны характеристики нулевых и тепловых колебаний КИГ при $p = 0$: энергия нулевых колебаний E_{zp} , среднеквадратичные смещения при $T = 0$ и $T = T_{m0}$, параметр Линдемана $\delta(T_{m0})$, равный отношению среднеквадратичного смещения вдоль одной из осей куба к половине межатомного расстояния в точке плавления при $p = 0$,

$$\delta(T_{m0}) = \left[\frac{2}{3} \frac{\langle u^2(T_{m0}) \rangle}{a^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

и вклад в него нулевых колебаний.

Значения энергии E_{zp} и $\langle u^2 \rangle_0$ находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными работ [14,15] и расчетами в модели *M1* [18]. Кроме того, значения $\langle u^2 \rangle_0$ хорошо согласуются с вычисленными в модели Дебая (MD) [30] для всех кристаллов, за исключением Ne. На рис. 6 представлены температурные зависимости $\langle u^2(T) \rangle$ для Ne при различных сжатиях. К сожалению, отсутствие экспериментальных данных не позволяет проверить нашу модель на описание температурной зависимости $\langle u^2(T) \rangle$ даже при $p = 0$.

Интересно отметить, что для КИГ (кроме Ne) критерий плавления Линдемана, т.е. постоянство $\delta(T_{m0})$, выполнен с удивительной точностью (параметр Линдемана $\delta(T_{m0})$ равен 0.102 для Ar, Kr и Xe), хотя постоянная решетки изменяется на 20% при переходе от Ar к Xe. С другой стороны, как видно из таб-

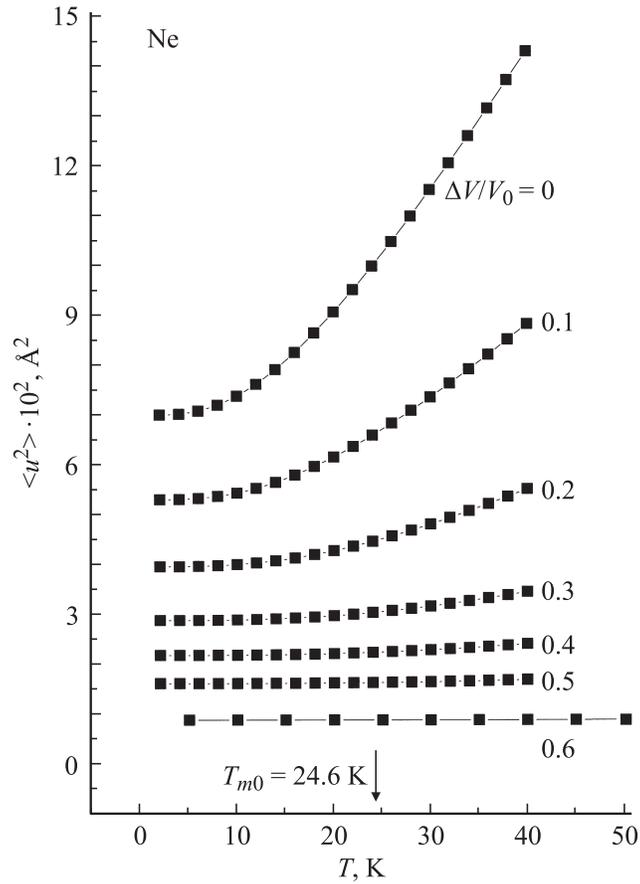


Рис. 6. Температурная зависимость среднеквадратичного смещения $\langle u^2(T) \rangle$ (см. (4)) Ne при разных сжатиях.

лицы, постоянство $\delta(T_{m0})$ не может быть достигнуто без учета нулевых колебаний, хотя сам их вклад δ_0 в ряду Ag, Kг, Хе изменяется значительно и очень велик для Ne.

При высоких температурах $T \geq \Theta_D$ из формулы (4) легко получить

$$\delta^2(T) = \frac{2}{3a^2} \frac{k_B T}{M} \frac{\Omega}{a^3} \sum_{\lambda=1}^3 \int \frac{d^3 q}{\omega_{\lambda q}^2} \equiv \frac{T}{E_\delta}. \quad (8)$$

Величины типа E_δ широко используются при оценках теплового движения в твердом теле. Для них принимаются разные значения: от энергии связи до величин $Mv^2 \sim \Omega/\chi$ (χ — сжимаемость). В последней строке таблицы приведена вычисленная нами величина E_δ . Она с хорошей точностью совпадает с величиной Ω/χ (расхождение для Ne — 10%, для Хе — 2%).

Обратим внимание на то, что параметр $\delta^2(T)$, являющийся параметром ангармоничности кристалла, достаточно мал по сравнению с единицей (он даже меньше, чем в щелочных металлах, Al и Pb [31]). Видим, что эффекты ангармоничности при высоких температурах меньше, чем обычно представляется.

5. Заключение

В настоящее время пока мало экспериментальных и теоретических данных по динамике решетки КИГ при высоких давлениях. Неэмпирические расчеты $C_V(T)$ при $p = 0.5, 1$ и 4 GPa проводились в рамках DFT в приближении локальной плотности (см. [32,33] и ссылки в них) только для Хе. В [1,2,27] проведено детальное сравнение наших исследований по динамике решетки для Хе и упругим свойствам для всех КИГ с расчетами в DFT [32,33] и сделан вывод, что, как и в случае упругих свойств этих кристаллов под давлением, согласие наших результатов, полученных для температурной зависимости $C_V(T)$, с расчетами $C_V(T)$ [33] для Хе при $p \neq 0$ лучше, чем для фононного спектра в симметричных направлениях при всех давлениях [1,2]. При $p = 0$ для Ne и Ag, так же как и для Kг [2], мы провели всестороннее сравнение эксперимента и различных теоретических расчетов, в том числе и недавних [19] (рис. 2, а и 3, а).

Для нас крайне важно сравнить результаты расчетов на всех этапах в модели Толпыго в классической (модель M1) и неэмпирической (модели M3, M3a и M5) версиях. Близость результатов расчетов в этих версиях фононных частот [24,25], энергии нулевых колебаний и удельной теплоемкости $C_V(T)$ (см. [2] и настоящие расчеты) свидетельствует о том, что вклад неучтенных нами в неэмпирической версии многочастичных взаимодействий, квадрупольных эффектов и др. при $p = 0$ незначителен в Ag, Kг и Хе в отличие от Ne.

Большая погрешность рассчитанных нами значений $\Theta(T)$ для Ne по сравнению с экспериментом при низких температурах $T < 5 \text{ K}$ объясняется недостаточным числом точек Чади–Козна [18]. При $T > 15 \text{ K}$ — это недостатки, связанные с приближениями моделей M3 и M5. Вероятно, в Ne относительная роль трехчастичного взаимодействия больше, чем в других КИГ. Кроме того, следует принимать во внимание, что в Ne сравнительно велики квантовые эффекты, и модель Дебая (3), хорошо описывающая свойства в классических кристаллах, для Ne недостаточна.

Проведенные в [18] сравнения показали, что, ограничившись гармоническим приближением, в модели M1 удалось получить согласие с экспериментом по теплоемкости с погрешностью ниже 3% во всем интервале температур (кроме Ne, где низкая (10%) точность эксперимента не позволяет сделать однозначные выводы). Эти результаты оказались значительно лучше по сравнению с теориями, явно учитывающими ангармоничность кристаллов, что требует специального объяснения, поскольку принято считать, что КИГ обладают сильным ангармонизмом. Подтверждением большого ангармонизма считается тот факт, что величина $\langle u^2 \rangle_0$ представляет значительную долю $\langle u^2(T_{m0}) \rangle$ (см. таблицу). В действительности „истинное“ движение атомов не очень сильно отличается от гармонических колебаний, частоты которых, однако, определяются не только членами второго порядка, но и высшими. Определяя параметры теории

из сравнения с экспериментальными дисперсионными кривыми, авторы эффективно учитывают это обстоятельство. Оставшаяся ангармоничность, возрастающая с температурой, уже не столь велика (параметр Линдемана $\delta(T_{m0})$ мал ~ 0.1). В то же время, включая члены третьего и четвертого порядков адиабатического потенциала в теорию теплоемкости, опирающуюся фактически на экспериментальные частоты, авторы учли бы ангармонизм дважды. Например, потенциал Бобетика–Баркера [34], параметры которого подогнаны под эксперимент, относится уже не к гармоническому потенциалу, а к эффективному, псевдогармоническому, который приближенно учитывает и ангармонизм.

Перечисленные соображения свидетельствуют о том, что усовершенствование теории в направлении учета ангармонизма должно проводиться с большой осторожностью. В частности, сравнительный анализ характеристик КИГ, полученный в моделях *M1* и *M3a* (см. таблицу), показывает незначительные их различия. Исследованию фонон-фононного взаимодействия (ангармонических эффектов) будет посвящена отдельная работа.

При ненулевых давлениях вклад электрон-фононного взаимодействия в $C_V(T)$ невелик для тяжелых КИГ и Ne, наиболее значителен этот вклад в Ar.

Таким образом, представленные результаты показывают, что расчеты динамики решетки для Ne, Ar, Kr и Xe [1,2] 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 КИГ в широком интервале давлений с хорошей точностью.

Список литературы

- [1] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой. ФТВД **17**, 4, 7 (2007).
- [2] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой. ФТТ **50**, 4, 696 (2008).
- [3] R.J. Hemley, H.K. Mao. J. Phys.: Cond. Matter **10**, 11 157 (1998).
- [4] D. Young. Phase diagrams of elements. University of California Press, Berkeley (1991). 292 p.
- [5] N.H. March. In: Advances in high pressure research. V. 3 /Ed. R.S. Bradley. Academic Press, N. Y. (1969). P. 241.
- [6] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФТТ **44**, 7, 1309 (2002).
- [7] L.W. Linger, R.M. Hazen, G. Zou, H.K. Mao, P.M. Bell. Appl. Lett. **39**, 892 (1981).
- [8] M. Ross, H.K. Mao, P.M. Bell, J.A. Xu. J. Chem. Phys. **85**, 1028 (1986).
- [9] I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier. Phys. Rev. B **52**, 2I, 15 165 (1995).
- [10] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко. ФТТ **49**, 11, 2055 (2007).
- [11] D.J. Chadi, M.L. Cohen. Phys. Rev. B **8**, 12, 5747 (1973).
- [12] A. Baldereschi. Phys. Rev. B **7**, 12, 5212 (1973).
- [13] A. Baldereschi. Bull. Am. Phys. Soc. **17**, 237 (1972).
- [14] J. Eckert, W.B. Daniels, J.D. Axe. Phys. Rev. B **14**, 8, 3649 (1976).
- [15] R.H. Beaumont, H. Chihara, J.A. Morrison. Proc. Phys. Soc. **78**, 1462 (1961).
- [16] D.N. Batchelder, D.L. Losee, R.O. Simmons. Phys. Rev. **162**, 3, 767 (1967).
- [17] H. Fenichel, B. Serin. Phys. Rev. **142**, 490 (1966).
- [18] Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. ФНТ **5**, 11, 1324 (1979).
- [19] G.E. Moyano, P. Schwerdtfeger, K. Rosciszewski. Phys. Rev. B **75**, 2, 4101 (2007).
- [20] F. Haenster, K. Gamper, B. Serin. J. Low Temp. Phys. **3**, 1, 23 (1970).
- [21] P. Schwerdtfeger, N. Gaston, R.P. Krawczyk, R. Tonner, G.E. Moyano. Phys. Rev. B **73**, 6, 4112 (2006).
- [22] J.W. Leech, J.A. Reassland. J. Phys. C **3**, 5, 975 (1970).
- [23] S.K. Jain, G.P. Srivastava. Can. J. Phys. **56**, 7, 849 (1978).
- [24] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко. ФТТ **47**, 8, 1683 (2005).
- [25] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко. ФТТ **48**, 4, 695 (2006).
- [26] K. Gamper. J. Low Temp. Phys. **6**, 1/2, 35 (1972).
- [27] E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko. Phys. Status Solidi B **243**, 12, 2672 (2006).
- [28] P. Flubacker, A.J. Leadbetter, J.A. Morrison. Proc. Phys. Soc. **78**, 1449 (1961).
- [29] R.K. Crawford, W.E. Lewis, W.B. Daniels. J. Phys. C **9**, 8, 1381 (1976).
- [30] Дж. Рейсланд. Физика фононов. Мир, М. (1975). С. 158.
- [31] V.G. Bar'yakhtar, E.V. Zarochentsev, E.P. Troitskaya. Theory of adiabatic potential and atomic properties of simple metals. Gordon and Breach, London (1999). 320 p.
- [32] T. Tsuchiya, K. Kawamura. J. Chem. Phys. **117**, 12, 5859 (2002).
- [33] J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson. Phys. Rev. Lett. **88**, 7, 5504 (2002).
- [34] M.V. Babetic, J.A. Barker. Phys. Rev. B **2**, 4169 (1970).