

Фононы и электрон-фононное взаимодействие в кристаллах инертных газов при высоких давлениях

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

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, e_g81@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 28 марта 2007 г.)

Представлены теоретические *ab initio* исследования динамики решеток сжатых кристаллов инертных газов в модели Толпыго, явно учитывающей деформацию электронных оболочек. Деформация электронных оболочек, обусловленная запаздыванием электронного отклика, рассматривается как неадиабатичность (электрон-фононное взаимодействие). С учетом этого на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания построена динамическая матрица, позволяющая рассчитать фотонные частоты и электрон-фононное взаимодействие кристаллов ряда Ne–Xe в любой точке зоны Бриллюэна. Вклады в динамическую матрицу дальнедействующих кулоновских и ван-дер-ваальсовских сил представляют собой структурные суммы, зависящие только от типа решетки. Вычисление структурных сумм для ГЦК-решетки проведено методом Эвальда, Эмерслебена, а также прямым суммированием по векторам ГЦК-решетки. Использование в последнем случае 20 сфер обеспечивает точность не менее четырех значащих цифр. Исследование роли электрон-фононного взаимодействия в пяти точках высокой симметрии зоны Бриллюэна (X, L, U, K, W) при высоких давлениях показало, что происходит „размягчение“ не только продольных мод фононов (в точках X, L), но и поперечных мод (в точках U, K, W). Учет электрон-фононного взаимодействия в точке X улучшает согласие теоретических и экспериментальных фононных частот для Ag.

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

1. Введение

Интенсивное экспериментальное изучение динамических свойств кристаллов в настоящее время связано с развитием технологий, позволяющих в лабораторных условиях добиваться высоких давлений [1,2]

С применением метода неупругого рассеяния рентгеновских лучей (inelastic x-ray scattering — IXS) для изучения фононных спектров вместо спектроскопических методов неупругого нейтронного рассеяния становится возможным использовать технику ячеек алмазных наковален (diamond anvil cell — DAC) и поэтому расширить диапазон давлений до 100 GPa и выше [3]. Одним из первых в DAC был изучен кристалл Ag при давлении до 20 GPa [4].

Прогресс современной экспериментальной техники повысил требования к теории. Между тем, по мнению авторов [5], до сих пор, как и 20 лет тому назад, не удалось построить теорию, адекватно описывающую сколько-нибудь значительную совокупность свойств кристаллов инертных газов (КИГ) в хорошем согласии с экспериментом даже при нормальном давлении.

Большинство теоретических исследований динамических 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. Так, если применяется потенциал с небольшим количеством

подгоночных параметров (типа Леннарда–Джонса), то в расчеты заведомо вносится неточность, связанная с качественным характером определения самого потенциала. Поэтому успешное описание в данном случае некоторых свойств КИГ не является гарантией адекватности потенциала [5,6].

В работах [7–16] с помощью метода сильной связи было реализовано адиабатическое приближение, необходимое для построения динамики решетки КИГ. Оно позволяет провести рассмотрение разнообразных свойств КИГ из первых принципов, опираясь лишь на знание волновых функций основного и возбужденного состояния атомов. «...Обращаясь к явлениям, обусловленным динамикой кристаллической решетки и процессами возбуждения и поляризации атомов кристалла, мы видим у них общую основу: нижайший уровень энергии электронной подсистемы представляет собой адиабатический потенциал для движения ядер. Электронные процессы отвечают различным уровням возбуждения той же электронной подсистемы, которые можно рассматривать как квазичастицы, способные, в свою очередь, взаимодействовать и между собой и с фононами, т.е. элементарными возбуждениями ядерной подсистемы. Однако в большинстве теоретических работ эта первичная связь игнорируется, а электрон-фононное (или экситон-фононное) взаимодействие вводится в дальнейшем феноменологически. В развиваемой нами теории для диэлектриков и полупроводников... шаг вперед состоит в явном учете зависимости электронных состояний и электронной энергии от смещения ядер» [11].

В работах [17,18] исследовались фоновые дисперсионные кривые сжатых кристаллов Ne, Ar, Kr, Xe в симметричных направлениях Δ и Λ для выяснения роли различных взаимодействий, прежде всего электрон-фононного взаимодействия, приводящего к деформации электронных оболочек (неадиабатические эффекты).

Основной критерий адиабатичности $\hbar\omega_\nu \ll |E_m - E_n|$ (ω_ν — частота колебаний атомов, E_m — энергия m -го электронного состояния) достаточно хорошо выполняется для диэлектриков благодаря большой запрещенной щели E_G в электронном спектре. Параметром адиабатичности здесь служит величина $\hbar\omega_D/E_G$ (ω_D — дебаевская частота). Это обстоятельство позволяет с высокой точностью определять интегральные (по электронным переменным) величины в рамках адиабатического приближения [19]. Неадиабатические поправки к таким величинам, как энергия системы и фоновые частоты, можно найти по адиабатической теории возмущений, как это сделано для металлов в [20]. Если по каким-либо причинам $E_G \leq \hbar\omega_D$, то это приводит к нарушению критерия адиабатичности. Объем неадиабатических состояний в фазовом пространстве увеличивается, если $E_G \rightarrow 0$, и они играют определяющую роль в формировании электронных и решеточных свойств таких диэлектриков. Именно такая ситуация имеет место в КИГ при высоких давлениях [21].

Целью настоящей работы является построение динамической матрицы, позволяющей рассчитать фоновые частоты кристаллов ряда Ne–Xe в любой точке зоны Бриллюэна (BZ) при разных степенях сжатия с учетом неадиабатических эффектов.

Знание фоновых частот в любой точке BZ позволит в дальнейшем рассчитать термодинамические свойства при больших давлениях.

В качестве основы берется модель К.Б. Толпыго и ее модификации. В этой теории неадиабатичность, обусловленная запаздыванием электронного отклика, проявляется в деформации электронных оболочек и учтена явно [17]. Это позволяет в отличие от стандартного подхода с помощью функции Грина провести количественное исследование указанных неадиабатических эффектов (электрон-фононного взаимодействия) в кристаллах с сильной связью в широком диапазоне давлений.

Во втором разделе данной работы описывается процедура получения частот с помощью динамической матрицы КИГ. В третьем — рассчитываются структурные суммы, представляющие собой вклад в динамическую матрицу дальнедействующих кулоновских и ван-дер-ваальсовских сил. В четвертом разделе представлены расчеты фононов и электрон-фононного взаимодействия при разных степенях сжатия, проводится сравнение данной теории с экспериментом и другой теорией, обсуждаются полученные результаты.

2. Динамическая матрица КИГ

В используемой модели Толпыго [7] помимо смещений остовов, описываемых дипольным моментом \mathbf{p} , вве-

дены внутренние степени свободы \mathbf{P} , характеризующие состояния электронных оболочек.

В работе [8] было получено в гармоническом приближении уравнение колебаний кристаллов инертных газов в виде

$$\begin{aligned} \Omega^2 p_x = & P_x \left\{ h[3 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z - \cos k_y \cos k_z] + g[2 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z] \right\} \\ & + P_y g \sin k_z \sin k_y + P_z g \sin k_x \sin k_z + p_x \\ & \times \left\{ H[3 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z - \cos k_y \cos k_z] \right. \\ & + G[2 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z] \\ & \left. + F[3 - \cos 2k_x - \cos 2k_y - \cos 2k_z] \right\} \\ & + E(1 - \cos 2k_x)_y + p_y G \sin k_x \sin k_y \\ & + p_z G \sin k_x \sin k_z + B \sum_y \chi_{xy}(\mathbf{k}) p_y; \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{A} P_x + h p_x [3 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z - \cos k_y \cos k_z] \\ + g [p_x (2 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z) \\ + p_y \sin k_x \sin k_y + p_z \sin k_x \sin k_z] - \sum_y \varphi_{xy} P_y = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где H , F и G , E являются первой и второй производными короткодействующего потенциала отталкивания для равновесных состояний первых (H , G) и вторых (F , E) соседей; B определяет взаимодействие Ван-дер-Ваальса; h и g — параметры электрон-фононного взаимодействия; Ω — безразмерная частота; \mathbf{k} — безразмерный волновой вектор; χ_{xx} , χ_{xy} , χ_{xz} — функции \mathbf{k} , происходящие от ван-дер-ваальсовских сил; φ_{xx} , φ_{xy} , φ_{xz} — коэффициенты электрического поля, вызванного системой диполей \mathbf{P}^l ; A — безразмерная поляризуемость атома.

Уравнения (1), (2) для определения собственных частот $\omega_{\lambda\mathbf{q}}$ удобнее записать как две группы уравнений [13]:

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

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

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.¹ 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:

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

$$D^{(2)} = \begin{pmatrix} B_{11}(\mathbf{k}) & B_{12}(\mathbf{k}) & B_{13}(\mathbf{k}) \\ B_{21}(\mathbf{k}) & B_{22}(\mathbf{k}) & B_{23}(\mathbf{k}) \\ B_{31}(\mathbf{k}) & B_{32}(\mathbf{k}) & B_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix},$$

$$D^{(3)} = \begin{pmatrix} C_{11}(\mathbf{k}) & C_{12}(\mathbf{k}) & C_{13}(\mathbf{k}) \\ C_{21}(\mathbf{k}) & C_{22}(\mathbf{k}) & C_{23}(\mathbf{k}) \\ C_{31}(\mathbf{k}) & C_{32}(\mathbf{k}) & C_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}.$$

Поскольку в (1), (2) введены безразмерные параметры для получения частоты нужной размерности, каждый элемент матрицы нужно умножить на размерный множитель $2\lambda = \frac{e^2}{a^3}$ (e — заряд электрона). Тогда

$$A_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[B\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) + \delta_{\alpha\beta}(H\mu(\mathbf{k}) + G\nu_{\alpha}(\mathbf{k}) + F\xi(\mathbf{k}) + E\xi_{\alpha}(\mathbf{k})) + (1 - \delta_{\alpha\beta})G\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right]; \quad (6)$$

$$B_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[\delta_{\alpha\beta}(h\mu(\mathbf{k}) + g\nu_{\alpha}(\mathbf{k})) + (1 - \delta_{\alpha\beta})g\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right]; \quad (7)$$

$$C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[\delta_{\alpha\beta}A^{-1} - \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right]. \quad (8)$$

Здесь

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

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

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

$$(\mathbf{k}) = a\mathbf{K} = \pi\mathbf{q}.$$

$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ и $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ — структурные суммы.

В модели Толпыго все параметры g, h , а также G, H, E, F и B определялись из эксперимента, как в любой феноменологической теории (при $p = 0$) [12,13].

В [14,16] нами был получен адиабатический потенциал КИГ, в котором короткодействующая часть $V_{sr}(\mathbf{r})$ не содержит подгруппных параметров. В случае высокого

¹ Уравнения (3), (4) позволяют получить неадиабатическую поправку в силовую матрицу Φ для ионов в явном виде. Несложные преобразования дают $\Delta\Phi^{\text{поп}}(\omega) = \Phi^{el}(\omega) - \Phi^{el}(0)$; $\Phi^{el}(\omega) = -B \times (C - m\omega^2 I)^{-1} B^+$. Такого вида поправки в данной работе не учитываются.

давления короткодействующее отталкивание $V_{sr}(\mathbf{r})$ становится определяющим при расчете атомных свойств сжатых кристаллов, Поэтому важно рассчитать величину $V_{sr}(\mathbf{r})$ как можно точнее. В [22] потенциал $V_{sr}(\mathbf{r})$ был рассчитан из первых принципов в приближении Хартри–Фока и в базисе точно ортогонализированных атомных орбиталей с помощью кластерного разложения Абаренкова–Антоновой [23]. В этом случае в $V_{sr}(\mathbf{r})$ учитываются вклады высших порядков по интегралу перекрытия атомных орбиталей S .

В [22,24] приведены выражения и значения рассчитанных параметров G, H, E, F , описывающие отталкивание, а также параметр Ван-дер-Ваальса КИГ для сжатий $\Delta V/V_0$ от 0 до 0.8 (V_0 — объем элементарной ячейки при $p = 0$, V — при $p \neq 0$).

В [17,18] описана процедура получения параметров электрон-фононного взаимодействия g и h .

3. Расчет структурных сумм

Суммы $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ и $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ представляют собой вклад в динамическую матрицу дальнедействующих кулоновских и ван-дер-ваальсовских сил и рассчитываются точно. Они не зависят от конкретных параметров кристалла и одинаковы для всех веществ, имеющих одинаковый тип решетки. После преобразования поля системы диполей по методу Эвальда получаются два ряда сумм по векторам прямой и обратной решеток (для решетки типа NaCl см. подробнее в [25]):

$$\begin{aligned} \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = & \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sum_{l \neq 0} \left[l_{\alpha} l_{\beta} f_4(\mathbf{l}) - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} f_2(\mathbf{l}) \right] \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{l} \\ & + \frac{\pi\sqrt{2}}{3} \delta_{\alpha\beta} - 2\pi \frac{k_{\alpha} k_{\beta}}{k^2} e^{-\frac{\pi}{2}k^2} \\ & - 2\pi \sum_{\tau \neq 0} \frac{(\tau + \mathbf{k})_{\alpha} (\tau + \mathbf{k})_{\beta} e^{-\frac{\pi}{2}(\tau + \mathbf{k})^2}}{(\tau + \mathbf{k})^2}, \quad (9) \end{aligned}$$

где \mathbf{l}, τ — совокупность векторов прямой и обратной решеток, $\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1, & \text{при } \alpha = \beta, \\ 0, & \text{при } \alpha \neq \beta, \end{cases}$ $f_2(\mathbf{l})$ и $f_4(\mathbf{l})$ — коэффициенты, значения которых для первых нескольких сфер

Таблица 1. Значения коэффициентов $f_2(\mathbf{l})$ и $f_4(\mathbf{l})$ для ГЦК-решетки

Номер сферы	$ \mathbf{l} $	$f_2(\mathbf{l}) \cdot 10^3$	$f_4(\mathbf{l}) \cdot 10^3$
1	$\sqrt{2}$	15.44972	32.85611
2	$\sqrt{2}$	0.31431	0.57742
3	$\sqrt{6}$	0.00886	0.01545
4	$\sqrt{8}$	0.00028	0.00048
5	$\sqrt{10}$	0.00001	0.00002

Таблица 2. Коэффициенты кулоновских $\varphi_{\alpha\beta}$ и ван-дер-ваальсовских $\chi_{\alpha\beta}$ сил для точек высокой симметрии в кристаллах с ГЦК-структурой

Точка	φ_{xx}	φ_{yy}	φ_{zz}	φ_{xy}	φ_{xz}	φ_{yz}	$-\chi_{xx}$	$-\chi_{yy}$	$-\chi_{zz}$	$-\chi_{xy}$	$-\chi_{xz}$	$-\chi_{yz}$
X [1; 0; 0]	-2.16699	1.08351	1.08351	0	0	0	3.01783	1.06081	1.06081	0	0	0
L [1/2; 1/2; 1/2]	0	0	0	-1.80754	-1.80754	-1.80754	1.364275	1.36428	1.36428	0.98985	0.98985	0.98985
U [1; 1/4; 1/4]	-1.13204	0.56604	0.56604	0	0	-0.77392	2.450271	1.31418	1.31418	0	0	0.48673
K [3/4; 3/4; 0]	0.56604	0.56604	-1.13196	-0.77391	0	0	1.314179	1.31418	2.450271	0.48673	0	0
W [1; 1/2; 0]	-0.39400	0.78801	-0.39395	0	0	0	2.024774	1.12969	2.02477	0	0	0

приведены в табл. 1 (см. также [25]),

$$f_2(\mathbf{l}) = \int_{\sqrt{\pi/2}}^{\infty} e^{-l^2 y^2} y^2 dy; \quad f_4(\mathbf{l}) = \int_{\sqrt{\pi/2}}^{\infty} e^{-l^2 y^2} y^4 dy. \quad (10)$$

Суммы $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ довольно быстро сходятся по $|\mathbf{l}|$, поэтому их можно рассчитывать как методом Эмерслебена [26] (аналог метода Эвальда), так и прямым суммированием, используя до двадцати сфер ($l^2 = 42$) для ГЦК-решетки по формуле

$$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = 8 \sum_l \frac{1 - e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}}{|\mathbf{l}|^{10}} l_\alpha l_\beta - \sum_l \frac{1 - e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}}{|\mathbf{l}|^8} \delta_{\alpha\beta}. \quad (11)$$

Для симметричных направлений волнового вектора \mathbf{k} эти структурные суммы значительно упрощаются. Например, для направления Δ , $\mathbf{k} \parallel [00\xi]$ ($k_x = k_y = 0$, $k_z^i = \pi\xi_i$) имеем

$$\chi_{xx}(\mathbf{k}) = \chi_{yy}(\mathbf{k}) = 8 \sum_l \frac{1 - \cos \xi_i \pi l_z}{(l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)^5} l_x^2 - \sum_l \frac{1 - \cos \xi_i \pi l_z}{(l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)^4},$$

$$\chi_{zz}(\mathbf{k}) = 8 \sum_l \frac{1 - \cos \xi_i \pi l_z}{(l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)^5} l_z^2 - \sum_l \frac{1 - \cos \xi_i \pi l_z}{(l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)^4},$$

$$\chi_{xy}(\mathbf{k}) = \chi_{xz}(\mathbf{k}) = \chi_{yz}(\mathbf{k}) = 0,$$

$$\varphi_{xx}(\mathbf{k}) = \varphi_{yy}(\mathbf{k}) = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sum_l \left[-\frac{1}{2} f_2(\mathbf{l}) \cos \pi \xi_i l_z \right] + \frac{\pi\sqrt{2}}{3},$$

$$\varphi_{zz}(\mathbf{k}) = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sum_l \left[l_z^2 f_4(\mathbf{l}) - \frac{1}{2} f_2(\mathbf{l}) \right] \cos \pi \xi_i l_z + \frac{\pi\sqrt{2}}{3} - 2\pi e^{-\frac{\pi}{2} \xi_i^2} - 2\pi \sum_{\tau \neq 0} e^{-\frac{\pi}{2} (\tau_z + \xi_i)^2},$$

$$\varphi_{xy}(\mathbf{k}) = \varphi_{yz}(\mathbf{k}) = \varphi_{xz}(\mathbf{k}) = 0.$$

Точно рассчитанные значения сумм $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ и $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ для точек высокой симметрии приведены в табл. 2.

4. Исследование роли электрон-фононного взаимодействия в сжатых КИГ

При построении микроскопической теории атомных свойств КИГ часто возникает задача достаточно точного вычисления интегралов по BZ (или ее неприводимой части), являющейся довольно сложным многогранником.

Для этого можно использовать простой метод, основанный на сведении области интегрирования к единичному кубу с последующим численным интегрированием методом Гаусса, требующим при заданной точности наименьшего числа точек и позволяющим варьировать точность расчета [27].

В случае скалярной подынтегральной функции вследствие кубической симметрии интегрирование можно ограничить неприводимой (1/48) частью BZ (рис. 1).

Для прямой ГЦК-решетки исходную область интегрирования удобно разбить на четыре части по областям $(\Gamma L'LL'')$, $(LL'U'UXL'')$, $(LBB'L'K)$ и $(KBB'UU'W)$ соответственно

$$\begin{aligned} J_{FCC} &= \int_{1/48BZ} f(x, y, z) dx dy dz \\ &= \int_0^{0.5} dx \int_0^x dy \int_0^y dz f(x, y, z) \\ &\quad + \int_{0.5}^1 dx \int_0^{-0.5x+0.75} dy \int_0^y dz f(x, y, z) \\ &\quad + \int_{0.5}^{0.75} dx \int_{-0.5x+0.75}^x dy \int_0^{1.5-(x+y)} dz f(x, y, z) \\ &\quad + \int_{0.75}^1 dx \int_{-0.5x+1.5}^{-x+1.5} dy \int_0^{1.5-(x+y)} dz f(x, y, z). \quad (12) \end{aligned}$$

Представляет интерес исследовать вклад электрон-фононного взаимодействия в фононные частоты в точках высокой симметрии, которые ограничивают данный многогранник $\Gamma LUXWK\Gamma$ в сжатых КИГ.

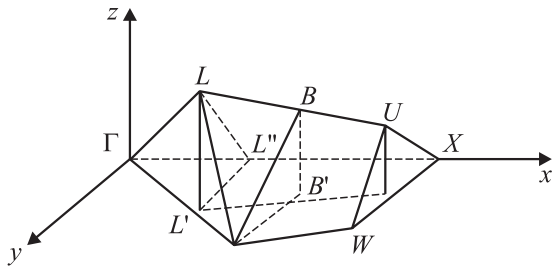


Рис. 1. Неприводимая часть (1/48) зоны Бриллюэна для прямой ГЦК-решетки.

В рамках модели Толпыго и ее модификаций „из первых принципов“ получены отдельные электрон-ионные слагаемые энергии КИГ [17]. В работах [17,18] в широком интервале давлений рассчитывались фононные частоты всего ряда кристаллов Ne–Xe в симметричных направлениях волнового вектора. Проведенное исследование в направлениях Δ и Λ показало, что неадиабатические вклады, связанные с деформацией электронных оболочек, в фононные частоты наиболее значительны на границе зоны Бриллюэна (точки X, L). При больших сжатиях фононный спектр в направлении Δ деформируется, происходит „размягчение“ продольной моды за счет электрон-фононного взаимодействия.

уется, происходит „размягчение“ продольной моды за счет электрон-фононного взаимодействия.

На рис. 2, *a-d* (Ne, Ar, Kr, Xe) приведены значения фононных частот, полученных в моделях без учета электрон-фононного взаимодействия (модель M2) и с учетом электрон-фононного взаимодействия (модель M2a) при сжатии $\Delta V/V_0 = 0.7$. Это сжатие в нашей модели соответствует следующим давлениям: 136.6 GPa для Ne, 287.8 GPa для Ar, 212.7 GPa для Kr, 128.6 GPa для Xe — и выбрано потому, что определяет для этих кристаллов область фазового перехода „изолятор–металл“, когда $E_G \rightarrow 0$ [21,22,24]. При нормальном давлении (в точках X, L) фононные частоты $\hbar\omega$ имеют примерно одинаковое значение ~ 10 meV для всего ряда КИГ [8,18]. Как видно из рис. 2, при сжатии $\Delta V/V_0 = 0.7$ теоретическое значение $\hbar\omega$ (в точках X, L) в модели M2 для Ne и Ar ~ 120 meV, для Kr ~ 70 meV и для Xe ~ 40 meV. Соответственно и относительный вклад электрон-фононного взаимодействия уменьшается в ряду Ar–Xe. Как показывают расчеты (см., например, табл. 3 для Ar) электрон-фононное взаимодействие велико не только в точках X, L , но также в точках K, U, W (более 50% в Ne, Ar, Kr при сжатии $\Delta V/V_0 = 0.7$). Отличие в том, что в последних точках и

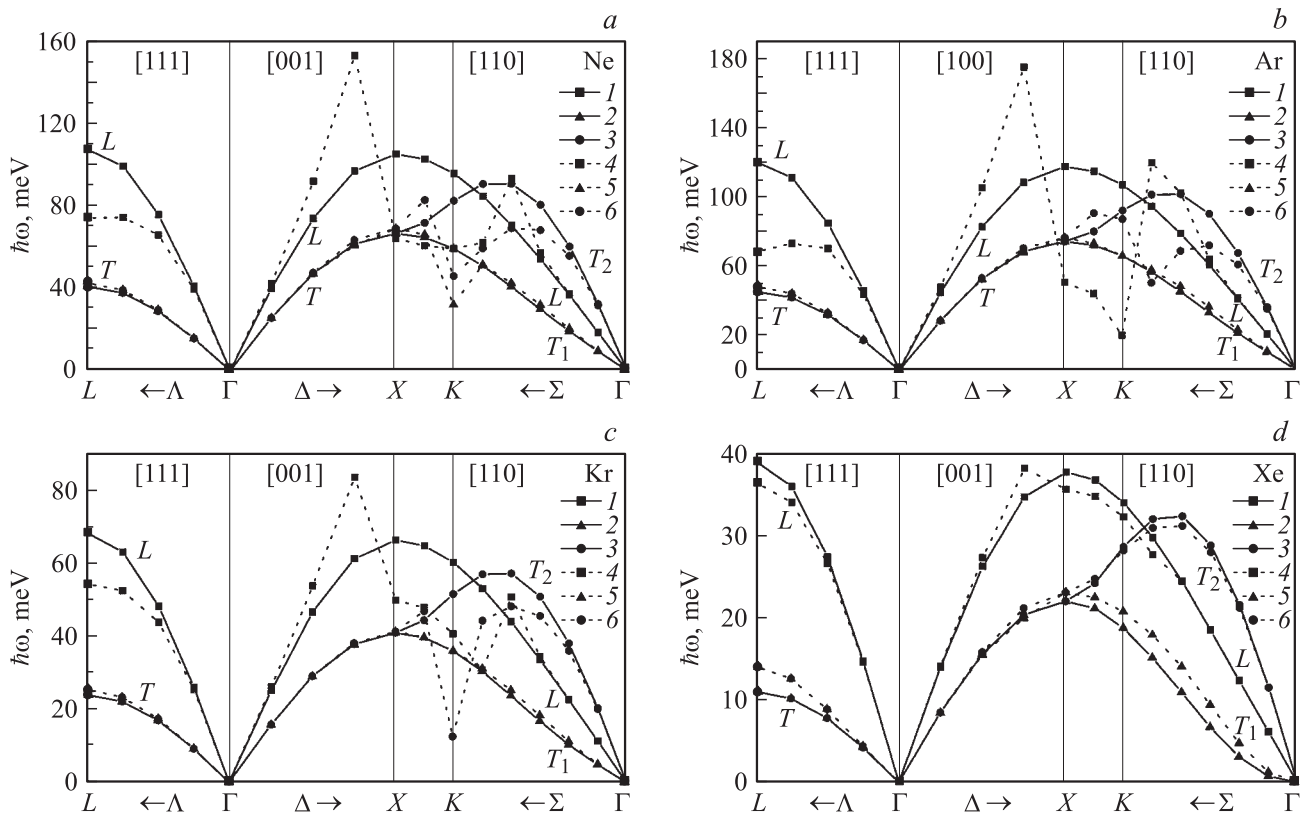


Рис. 2. Фононные частоты $\hbar\omega_\lambda(\mathbf{k})$ в симметричных направлениях волнового вектора \mathbf{k} , рассчитанные в моделях без учета электрон-фононного взаимодействия (модель M2) и с учетом электрон-фононного взаимодействия (модель M2a) для Ne, Ar, Kr, Xe при сжатии $\Delta V/V_0 = 0.7$. Символы L, T, T_1, T_2 обозначают векторы поляризации λ и соответствуют продольным (L) и поперечным (T, T_1, T_2) модам. 1 — $\hbar\omega_L(\mathbf{k})$ в модели M2, 2 — $\hbar\omega_{T_1}(\mathbf{k})$ в модели M2, 3 — $\hbar\omega_{T_2}(\mathbf{k})$ в модели M2, 4 — $\hbar\omega_L(\mathbf{k})$ в модели M2a, 5 — $\hbar\omega_{T_1}(\mathbf{k})$ в модели M2a, 6 — $\hbar\omega_{T_2}(\mathbf{k})$ в модели M2a.

Таблица 3. Частоты $\hbar\omega_\lambda(k)$ (meV) в моделях M2 и M2a и относительный вклад электрон-фононного взаимодействия $\lambda_{1,2,3}$ (%) при разных степенях сжатия для Ag в точках высокой симметрии

Теория		$\hbar\omega_\lambda(k)$ в модели M2				$\hbar\omega_\lambda(k)$ в модели M2a				γ		
$\Delta V/V_0$		0.0	0.3	0.6	0.7	0.0	0.3	0.6	0.7	0.3	0.6	0.7
p , GPa		2.656	2.358	1.957	1.778	2.656	2.358	1.957	1.778	γ_1	γ_2	γ_3
a , Å		0.0	4.119	80.530	287.85	0.0	4.119	80.530	287.85			
$k = X$ [0; 0; 1]	$\lambda = L$	8.44	21.27	68.59	117.54	8.41	20.73	53.86	50.54	2.53	21.47	57
	$\lambda = T$	5.80	13.99	43.79	74.31	5.8	13.84	45.08	76.51	1.06	2.93	2.95
$k = L$ [1/2; 1/2; 1/2]	$\lambda = L$	8.42	21.54	70.05	120.32	8.39	21.02	57.81	68.41	2.41	17.46	43.05
	$\lambda = T$	3.87	8.97	27.06	45.25	3.87	8.96	27.61	48.27	0.12	2.05	6.68
$k = U$ [1; 1/4; 1/4]	$\lambda = L$	7.77	19.46	62.58	106.97	7.75	18.99	45.48	19.93	2.41	27.32	81.37
$k = K$ [3/4; 3/4; 0]	$\lambda = T_1$	5.27	12.58	39.03	65.98	5.27	12.52	39.09	65.98	0.48	0.15	0
	$\lambda = T_2$	6.83	16.93	54.01	92.19	6.82	16.62	30.24	87.2	1.84	44.01	5.41
$k = W$ [1; 1/2; 0]	$\lambda = L$	5.73	13.91	43.68	74.17	5.72	13.79	45.67	77.29	0.86	4.56	4.21
	$\lambda = T$	7.25	18.01	57.56	98.36	7.24	17.62	33.43	78.55	2.18	41.93	20.13
Теория + эксперимент		$\hbar\omega_\lambda(k)$ в модели M2				$\hbar\omega_\lambda(k)$ в модели M2a				Эксперимент [4]		
		$\Delta V/V_0 = 0.246; a = 2.421 \text{ Å}$								$p = 3.1 \text{ GPa}$ $a = 2.4225 \text{ Å}$		
$k = X$ [0; 0; 1]	$\lambda = L$	17.84				17.24				17.39		
	$\lambda = T$	11.81				11.64				10.93		
										2.6		
										8.0		
										0.9		
										6.5		

Примечание. Нижняя часть таблицы описывает сравнение теории с экспериментом. Величины $\gamma_{4,5}$ (%) показывают относительное согласие теории с экспериментом; $\gamma_{1-3} = \frac{|\omega(M2) - \omega(M2a)|}{\omega(M2)} \cdot 100\%$, $\gamma_4 = \frac{|\omega_{\text{exp}} - \omega_{\text{theor}}(M2)|}{\omega_{\text{exp}}} \cdot 100\%$, $\gamma_5 = \frac{|\omega_{\text{exp}} - \omega_{\text{theor}}(M2a)|}{\omega_{\text{exp}}} \cdot 100\%$.

в направлении Σ взаимодействие электрона происходит как с продольным, так и с поперечным фононом. Для кристаллов Ne, Ag, Kr ясно прослеживается тенденция „размягчения“ продольной моды L и поперечной моды T_2 в направлении Σ при сжатии $\Delta V/V_0 = 0.7$.

При использовании моделей M2 и M2a в V_{sr} не учитывается взаимодействие со вторыми соседями, т.е. в динамической матрице (6) $E = F = 0$. Роль вторых соседей обсуждалась в предыдущих работах [17,18].

Здесь отметим, что включение вторых соседей существенно картину не меняет. В точках X и L вклад в частоты вторых соседей равен нулю. Наиболее он заметен при малых значениях волнового вектора \mathbf{k} в поперечной моде T_1 для Xe (рис. 2, d). При учете вторых соседей „прогиб“ ветви T_1 исчезает.

В настоящее время начинается интенсивное экспериментальное изучение фононных спектров при больших давлениях [3,4]. Авторы работы [4] ставили своей целью показать принципиальную возможность аккуратного измерения фононных ветвей методом IXS монокристалла Ag, сжатого в DAC. Измерения были проведены при $p = 3.1 \text{ GPa}$ и $p = 20 \text{ GPa}$ и могли быть распространены далее до давления в 100 GPa. Однако наилучшие данные получены при $p = 3.1 \text{ GPa}$.

В табл. 3 приведены экспериментальные [4] и рассчитанные значения фононных частот в моделях M2 и M2a в точке X . Сжатие выбрано $\Delta V/V_0 = 0.246$, что отвечает экспериментальному параметру решетки (ребро куба $a_{\text{exp}} = 4.845 \text{ Å}$, $p = 3.1 \text{ GPa}$ [4], $a_{\text{theor}} = 4.842 \text{ Å}$, $p = 2.6 \text{ GPa}$ [22]). Расчет показал, что учет электрон-фононного взаимодействия делает согласие $\hbar\omega_L^{\text{theor}}(X)$

и $\hbar\omega_L^{\text{exp}}(X)$ почти идеальным (относительная погрешность γ уменьшается с 2.9 до 0.9%). Поперечная ветвь описывается несколько хуже, чем продольная.

Из большого числа теоретических работ по атомным и электронным свойствам сжатых КИГ за последние 5–10 лет следует выделить *ab initio* расчеты на основе теории функционала плотности (DFT) [28] и приближения локальной плотности (LDA) для обменно-корреляционного потенциала [29]. Это работы по упругим свойствам, фазовым переходам, электронной структуре и колебательным свойствам КИГ под давлением [30–34]. Авторы работы [30] 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 [35]. В работе [34] авторы „представляют впервые *ab initio* исследование динамики решетки ГЦК-Xe. Не только как исследование, полезное для получения термодинамических свойств ксенона самого по себе, но также и для того, чтобы проверить пригодность техники функционала плотности и псевдопотенциала для этого класса материалов“.

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 (рис. 3 и 4).

Как видно из рис. 3 и 4, значения частот примерно такие же, как и в данной работе. Однако в отличие от [34] мы показали, что в точках X и L „размягчаются“ продольные моды, а в поперечные моды электрон-фононное взаимодействие вносит положительный вклад.

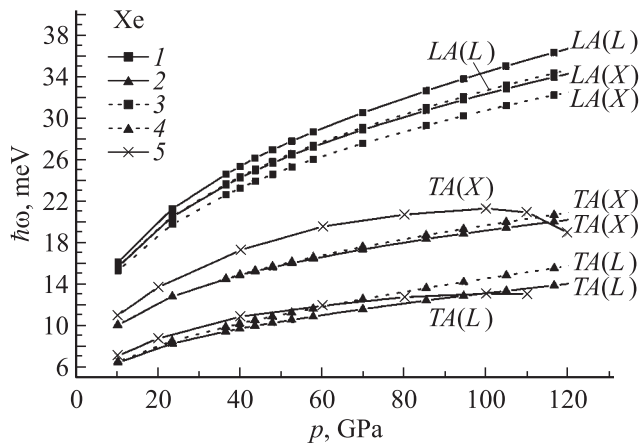


Рис. 3. Зависимость фоновых частот $\hbar\omega_\lambda(X)$ и $\hbar\omega_\lambda(L)$ от давления для ГЦК-Xe в точках X и L . 1 — $\hbar\omega_L(X, L)$ в модели М3 (без учета электрон-фононного взаимодействия), 2 — $\hbar\omega_T(X, L)$ в модели М3, 3 — $\hbar\omega_L(X, L)$ в модели М3а (с учетом электрон-фононного взаимодействия), 4 — $\hbar\omega_T(X, L)$ в модели М3а, 5 — $\hbar\omega_T(\mathbf{k})$, рассчитанные в точках X и L в работе [34] (мы сохранили обозначения авторов: $TA(X, L)$ — transverse acoustic modes).

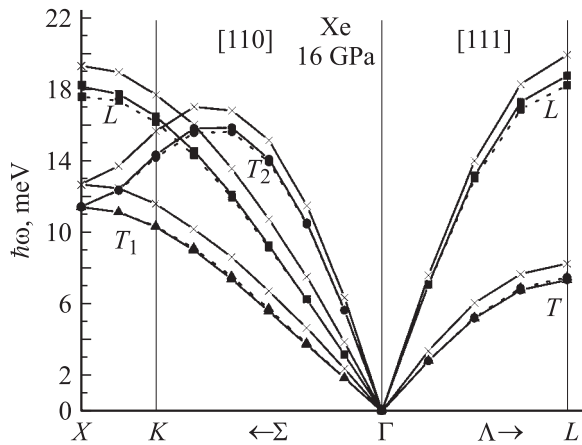


Рис. 4. Фононные частоты $\hbar\omega_\lambda(\mathbf{k})$ в симметричных направлениях волнового вектора \mathbf{k} , для Xe при 16 GPa (сжатие $\Delta V/V_0 = 0.455$). Крестики — расчет [34], остальные обозначения те же, что на рис. 2.

К сожалению, продольные моды при высоких давлениях в [34] не представлены. В дальнейшем у нас будет возможность сравнить термодинамические величины. Несмотря на указанное различие, согласие с расчетами [34], по нашему мнению, хорошее, не хуже, чем в случае упругих свойств этих кристаллов под давлением [24], где также проведено сравнение наших результатов с расчетами в рамках DFT с LDA-приближением [30].

5. Заключение

Метод эмпирических потенциалов, несомненно, имеет практическое значение, так как позволяет экстраполировать свойства кристалла (для которых достигнуто требу-

емое согласие с опытными данными) на ту область изменения температуры и давления, где экспериментальные значения не точны или отсутствуют. Однако выводы, полученные в результате применения сложных расчетных методов и (или) использования многопараметрических потенциалов, не являются достаточно обоснованными, пока четко не выяснены границы возможностей модели, в рамках которой проводятся вычисления.

При использовании любых эмпирических потенциалов в сложных расчетных схемах всегда есть опасение, что исследуемые эффекты (например, ангармонизмы или электрон-ионное взаимодействие) учитываются дважды, поскольку первоначальные параметры, определенные из эксперимента, эффективно учли все взаимодействия в кристалле. Просматривается аналогия с неадиабатическими поправками в теории металлов (см., например, [27]). Как известно [36], электрон-ионная система не может быть самосогласованно сведена к системе „голых“ электронов и фононов с определенным взаимодействием между ними, поскольку введение любых „затравочных“ фононов в металле автоматически предполагает участие электронов в их образовании.

Представленное в настоящей работе исследование электрон-фононного взаимодействия основывается на описании фононов с помощью рассчитанных (а не определенных из эксперимента) параметров и, на наш взгляд, дает возможность строго контролировать сделанные приближения (введением различных моделей) и избежать учета какого-либо взаимодействия дважды. Это обеспечивается прежде всего получением адиабатического потенциала „из первых принципов“ и последующим построением неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания, играющего определяющую роль в динамике решетки при сильных сжатиях.

Итак, можно выделить два основных результата, полученных при исследовании фононных частот КИГ в симметричных точках и направлениях волнового вектора при высоких давлениях.

1) При сжатии $\Delta V/V_0 = 0.7$ происходит деформация фононных кривых вследствие сильного взаимодействия электронов как с продольными фононами (точка X , направление Δ), так и с поперечными (точки K, W , направление Σ).

2) Анализ электрон-фононного взаимодействия в ряду Ag–Xe в зависимости от атомного номера Z показал, что с ростом атомного номера параметры электрон-фононного взаимодействия растут приблизительно в 3 раза, но для относительного вклада электрон-фононного взаимодействия в частоты наблюдается обратная тенденция.

В заключение отметим, что согласие наших расчетов $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ с результатами расчетов в теории функционала плотности свидетельствует об устойчивости описания зависимости частоты фононов от давления к деталям моделей, что обеспечит в дальнейшем также хорошее согласие при $p \neq 0$ для термодинамических величин, являющихся интегральными по k характеристиками.

Список литературы

- [1] R.J. Hemley, N.W. Ashcroft. *Phys. Today* **51**, 26 (1998).
- [2] H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, S. Sasaki. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4568 (2001).
- [3] M. Krisch, J. Raman. *Spectroscopy* **34**, 628 (2003).
- [4] G. Occelli, M. Krisch, P. Loubeyre, F. Sette, R. Le Toullec, C. Masciovecchio, J.-P. Rueff. *Phys. Rev. B* **63**, 224306 (2001).
- [5] D. Acocella, G.K. Horton, E.R. Cowley. *Phys. Rev. B* **61**, 8753 (2000).
- [6] A.I. Karasevskii, W.B. Holzapfel. *Phys. Rev. B* **67**, 224301 (2003).
- [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* **17**, 102 (1975).
- [10] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **16**, 795 (1974).
- [11] О.Н. Болонин, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. Препринт Физ.-техн. ин-та АН УССР № 23. Донецк (1981). 76 с.
- [12] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **14**, 2867 (1972).
- [13] Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *ФНТ* **5**, 1324 (1979).
- [14] В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **23**, 1581 (1981).
- [15] Ю.В. Еремейченкова, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. *ТМФ* **106**, 498 (1996).
- [16] В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. *ФНТ* **8**, 94 (1982).
- [17] Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко. *ФТТ* **47**, 1683 (2005).
- [18] Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко. *ФТТ* **48**, 695 (2006).
- [19] О.В. Квятковский, Е.Г. Максимов. *УФЖ* **151**, 3 (1988).
- [20] Б.Т. Гейликман. *УФН* **115**, 403 (1975).
- [21] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **44**, 1309 (2002).
- [22] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **43**, 1292 (2001).
- [23] И.В. Абаренков, И.М. Антонова. *ФТТ* **20**, 565 (1978).
- [24] E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko. *Phys. Stat. Sol. (b)*. **243**, 1272 (2006).
- [25] К.Б. Толпыго, И.Г. Заславская. *УФЖ* **1**, 226 (1956).
- [26] O. Emersleben. *Phys. Z.* **24**, 73 (1923).
- [27] В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов.* Наук. думка, Киев (1990). 376 с.
- [28] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [29] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [30] T. Tsuchiya, K. Kawamura. *J. Chem. Phys.* **117**, 5859 (2002).
- [31] I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier. *Phys. Rev. B* **52**, 15165 (1995).
- [32] W.A. Caldwell, J.H. Nguyen, B.G. Pfommer, F. Mauri, S.G. Louie, R. Jeanloz. *Science* **277**, 930 (1997).
- [33] M. Springborg. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, 9869 (2000).
- [34] J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 075504 (2002).
- [35] W. Kohn, Y. Meir, D.E. Makarov. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4153 (1998).
- [36] Е.Г. Бровман, Ю. Каган. *ЖЭТФ* **52**, 557 (1967).