

Неадиабатические эффекты в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов

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

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

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

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

(Поступила в Редакцию 17 мая 2004 г.

В окончательной редакции 3 ноября 2004 г.)

В рамках модели К.Б. Толпыго и ее модификаций „из первых принципов“ обсуждаются отдельные электрон-ионные слагаемые энергии кристаллов инертных газов. Проведен расчет фононных частот кристаллического неона при давлении $p \neq 0$, который выходит за рамки адиабатического приближения. Исследование роли различных взаимодействий показало, что величины фононных частот, рассчитанные в простейшей (с учетом только первых соседей) и самой сложной модели („первые + вторые соседи + неадиабатические эффекты и т.д.“), близки при малых волновых векторах. Разница наиболее заметна на границе зоны Бриллюэна. При больших сжатиях фононный спектр в направлении Δ деформируется и происходит „размягчение“ продольной моды за счет электрон-фононного взаимодействия. Вклад высших степеней интеграла перекрытия S при $n \neq 0$ в фононные частоты более значителен, чем при соответствующих расчетах энергии зонной структуры неона.

1. Введение

В настоящее время начинается интенсивное экспериментальное изучение фононных спектров при больших давлениях [1]. Поведение фононных частот под давлением несет полезную информацию о структурной неустойчивости, механизме фазовых переходов и межатомных взаимодействиях. Зная фононные частоты, легко рассчитать и термодинамические свойства при больших давлениях.

В предыдущих работах мы исследовали переход диэлектрик–металл в Ne [2] и уменьшение упругого модуля Фукса B_{33} в Xe под давлением [3]. Это свидетельствует о необходимости обнаруженных экспериментов [4] фазовых переходов и появлении „мягких мод“ в фононных спектрах.

Для исследования физических явлений в кристаллах инертных газов в отличие от других материалов необходимо приложение более высокого давления [1,5]. Это накладывает ряд более жестких требований на методы вычисления фононных спектров.

Поэтому необходимо выбирать расчетные методы, которые: 1) не содержат подгоночных параметров; 2) не оперируют приближениями для кристаллического потенциала, трудно контролируемые при изменении давления; 3) используют функциональный базис, пригодный при любых степенях сжатия (вплоть до сжатия металлизации); 4) не предполагают малости интегралов перекрытия базисных локализованных орбиталей; 5) допускают учет эффектов неадиабатичности (электрон-фононного взаимодействия).

Широкое распространение получили такие методы вычисления фононных (и иных) спектров твердых тел, как метод моментов (цепных дробей) [6]; замороженных

фононов [7]; всевозможные кластерные методы и метод фрагментов (см., например, [8]); методы молекулярной динамики и т.п. (см. обзор [9]). Интерес к фононным методам особенно возрос в последние два-три года в связи с развитием техники высоких давлений [1], поскольку описание сжатого вещества зачастую требует пересмотра основных положений и приближений теории.

Однако, на наш взгляд, прямое последовательное вычисление элементов динамической матрицы наиболее адекватно, поскольку при этом проявляются все приближения, использованные в модели. Поэтому разработка методов, пригодных для расчета фононных частот при больших давлениях, в настоящее время весьма актуальна.

В данной работе мы представляем исследования динамики решетки кристаллов инертных газов из первых принципов в широком интервале давлений с учетом неадиабатических эффектов. Анализ подобных эффектов совершенно необходим при описании поведения вещества при давлении $p \neq 0$, когда параметр адиабатичности не мал и электронные и фононные спектры могут иметь общую область существования. На основе теории К.Б. Толпыго с предложенным нами ранее межатомным потенциалом [10–13] в различных моделях рассчитываются фононные частоты Ne при $p \neq 0$, вплоть до самых высоких (исключая только область металлизации).

В разделах 2 и 3 приведены неэмпирические расчеты зависимости параметров энергии от давления для оценки неадиабатических вкладов в динамику решетки сжатых кристаллов. В разделе 4 исследуются результаты расчетов фононных дисперсионных кривых кристаллического неона как при $p = 0$, так и при p , отличном от нуля. В разделе 5 обсуждаются полученные результаты, роль трехчастичного взаимодействия.

2. Неадиабатические вклады в динамику решетки

В модели К.Б. Толпыго кристалл рассматривается как совокупность N точечных ионов (валентности Z — ядро и внутренние электроны) и оболочек, каждая из которых состоит из Z валентных электронов, взаимодействующих не только с ионами, но и между собой. Таким образом, волновая функция кристалла есть детерминант $N \times N$, состоящий из детерминантов $Z \times Z$. При этом учтены корреляции внутри валентных электронов отдельного атома. Поэтому энергия такой системы для кристаллов инертных газов имеет вид [11]

$$E = \sum_l \left\{ \frac{1}{2a} (\mathbf{P}^l)^2 + \sum_{l'}^{nb} \left(\frac{\beta(r_0)}{r_0} (\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}) \mathbf{P}^l + \frac{1}{r_0} \frac{d}{dr} \left(\frac{\beta(r)}{r} \right) (\mathbf{P}^l \mathbf{r}^{ll'}) (\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}) r^{ll'} \right) + \frac{1}{2} \sum_{l'} \left[\frac{\mathbf{P}^l \mathbf{P}^{l'}}{|\mathbf{r}^{ll'}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{P}^l \mathbf{r}^{ll'}) (\mathbf{P}^{l'} \mathbf{r}^{ll'})}{|\mathbf{r}^{ll'}|^5} \right] + E^{(2)} \right\}. \quad (1)$$

В этом выражении \mathbf{P}^l — дипольный момент электронной оболочки, $\mathbf{p}^l = e\mathbf{u}^l$ — дипольный момент иона l ,

$$E^{(2)} = \sum_l \left\{ \sum_{l'}^{nb} \left[\frac{1}{4} f^{ll'} (\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'})^2 + \frac{d^{ll'}}{4r_0^2} [(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}) \mathbf{r}^{ll'}]^2 \right] + \frac{1}{2} \sum_{l'} \left[\frac{3C(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'})^2}{|\mathbf{r}^{ll'}|^8} - \frac{24C[(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}) \mathbf{r}^{ll'}]^2}{|\mathbf{r}^{ll'}|^{10}} \right] \right\}. \quad (2)$$

Здесь $f^{ll'}$, $d^{ll'}$ — первая и вторая производные потенциала соответственно, C — константа Ван-дер-Ваальса, $\sum_{l'}^{nb}$ — сумма по ближайшим соседям.

В гамильтониане кристалла выделим короткодействующую часть $H_{ll'}^{sr}$; $\langle 0|$ — волновая функция кристалла в основном состоянии, $\langle i|$ — волновая функция кристалла, в котором один из атомов возбужден.

В частном случае центральных отталкивающих сил

$$f^{ll'} = \frac{1}{r} \frac{dv(r)}{dr} \Big|_{r=r_0}, \quad d^{ll'} = \left(\frac{d^2v(r)}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{dv(r)}{dr} \right) \Big|_{r=r_0},$$

$$\sum_{l'}^{nb} v(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}) = \sum_{l'} \langle 00 | H_{ll'}^{sr} | 00 \rangle + \alpha(\beta_l)^2 - 2 \sum_i \frac{1}{\Delta_i} \left(\sum_{l'} \langle 00 | H_{ll'}^{sr} | i0 \rangle \right)^2 \quad (3)$$

обозначает короткодействующее взаимодействие атома l с окружением; через $r_0 = a\sqrt{2}$ обозначено расстояние между ближайшими соседями; α — коэффициент поляризуемости атома, Δ_i — энергия возбуждения атома на уровень i .

Первое и третье слагаемые в (1) описывают взаимодействие электронных оболочек между собой, а второе — электрон-ионное взаимодействие, т.е. представляет неадиабатические слагаемые в низшем порядке по смещению атома \mathbf{u}^l . Как известно [14], такой же порядок величины по параметру неадиабатичности имеют слагаемые $\mathbf{P}^2 \mathbf{p}^2$, но можно показать, что они приводят к незначительному переопределению амплитуды электрон-фононного взаимодействия β

$$\beta \sim \langle 00 | H_{ll'}^{sr} | 0i \rangle. \quad (4)$$

Таким образом, из выражения (1) видно, что энергия связи включает в себя помимо обычных неадиабатические члены (пропорциональные $\mathbf{P}\mathbf{u}$). Следуя далее общеизвестным правилам, получаем в прямом пространстве систему уравнений для смещений атомов \mathbf{u} и электронных степеней свободы. Следовательно, при таком подходе движение электронов учтено непосредственно.

Однако при более общем подходе к анализу спектров электрон-ионной системы, например с использованием функций Грина для смещений электронов и фононов, легко получить, что функция Грина смещений сама является функцией искомой частоты колебаний. Для нахождения последних понадобятся самосогласованные по искомой частоте решения. Таким образом, в динамической матрице появятся слагаемые, зависящие от искомой частоты и представляющие собой также неадиабатические эффекты. Такого типа эффекты были детально рассмотрены в серии работ [15–17]. Учет подобных эффектов совершенно необходим при исследовании поведения вещества при большом давлении, когда „перепутывание“ спектра неизбежно.

Проведенный краткий анализ показывает, что подход К.Б. Толпыго эквивалентен общему подходу (например, с использованием функций Грина) до тех пор, пока в нем учитываются только низшие члены по неадиабатичности. Его преимущество заключается в том, что он оперирует не с общими буквенными выражениями: все параметры этого гамильтониана могут быть рассчитаны из первых принципов, по крайней мере в случае связи. Недостатком этого подхода является невозможность распространения его для учета высших степеней по электронно-колебательному взаимодействию.

3. Параметры теории и выражения для фононных частот

В таких кристаллах, как кристаллы инертных газов, отсутствуют ионная, и валентная связи, основную роль играют эффекты поляризации электронных оболочек, в частности вызванное ими взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Установленные в [11] в гармоническом приближении уравнения движения кристаллов инертных газов анализировались в работе [12], где были получены следующие аналитические выражения для квадратов

фононных частот применительно к симметричным направлениям волнового вектора \mathbf{K} .

Направление $[00\xi]$:

$$\Omega_L^2 = 2(H + G)(1 - \cos k_z) - \frac{(2h + 2g)^2}{A^{-1} - \varphi_{zz}} (1 - \cos k_z)^2 + (F + E) 2 \sin^2 k_z + B\chi_{zz}, \quad (5)$$

$$\Omega_T^2 = (G + 2H)(1 - \cos k_z) - \frac{(2h + g)^2}{A^{-1} - \varphi_{xx}} (1 - \cos k_z)^2 + 2F \sin^2 k_z + B\chi_{xx}, \quad (6)$$

где $\mathbf{k} = a\mathbf{K}$ (a — половина ребра куба), $\xi_i = k_i/\pi$. Аналогично для направлений $[\xi\xi\xi]$ и $[\xi\xi 0]$.

Тензоры φ_{ij} и χ_{ij} представляют собой решеточные суммы, зависящие от \mathbf{K} и приведенные в [18] и [12] соответственно. Здесь A — поляризуемость атома, отнесенная к a^3 и связанная с диэлектрической проницаемостью формулой Клаузиуса–Моссотти, G, H, E, F — силовые параметры короткодействия между первыми и вторыми соседями соответственно, причем H и F представляют собой поперечные коэффициенты упругости, B — константа сил Ван-дер-Ваальса, отнесенная к $(1/6)e^2 a^5$, g и h — параметры электрон-ионного взаимодействия (обменно-дипольных сил, см. [11–13]).

Для определения знаков параметров g, h заметим, что, согласно [11] (см. выражение для энергии (20), содержащее член $\beta^l P^l$), энергия возрастает, если поляризуемость первого узла увеличивает его перекрытие с соседями. Для этого необходимо, чтобы выполнялось неравенство $h > 0$, а поскольку $\beta^l(r)$ убывает с расстоянием, имеем $g < 0$, причем $|g| \gg h$. По оценкам из [11, 19] $g = 1.8A^{3/2} \sqrt{I\alpha/e^2}$, I — потенциал ионизации, для Ne это дает $g \sim 0.024$. Кроме того, $g \approx -3h$ для всего ряда Ne–Xe.

В [19] параметры g, h , а также G, H, E, F и B определялись из эксперимента, как в любой феноменологической теории (при $p = 0$).

В [20, 21] нами был получен адиабатический потенциал кристаллов инертных газов, в котором короткодействующая часть $V_{sr}(r)$ не содержит подгоночных параметров. Фактически величина $V_{sr}(r)$ получена при расчете в парном приближении первого слагаемого из правой части выражения (3).

Короткодействующее отталкивание $V_{sr}(r)$ с ростом сжатия увеличивается и становится определяющим при расчете атомных свойств сжатых кристаллов. Поэтому важно $V_{sr}(r)$ рассчитать как можно точнее. В [22] потенциал $V_{sr}(r)$ был рассчитан из первых принципов в приближении Хартри–Фока и в базисе точно ортогонализированных атомных орбиталей с помощью кластерного разложения Абаренкова–Антоновой [8, 23]. В этом случае в $V_{sr}(r)$ учитываются вклады высших порядков по интегралу перекрытия атомных орбиталей S .

Потенциал короткодействия $V_{sr}(r)$ в парном приближении можно представить в виде

$$V_{sr}(R^{ll'}) = \langle 00 | H_{ll'}^{sr} | 00 \rangle = 2 \sum_{\alpha\beta} \left\{ 4P_{\alpha\beta}^{ll'} \left[-\langle l'\beta | V^{l'} | l\alpha \rangle + \sum_{\gamma} \langle l'\gamma, l'\beta | V_C | l'\gamma, l\alpha \rangle \right] + \sum_{\gamma} (P_{\beta\alpha}^{ll'} P_{\gamma\alpha}^{ll'} - 2P_{\alpha\beta}^{ll'}) \times \left[2\langle l'\beta | V^{l'} | l'\gamma \rangle - \sum_{\delta} \langle l\delta, l'\beta | V_C | l'\gamma, l\delta \rangle \right] \right\}. \quad (7)$$

В этом выражении V^l — потенциал нейтрального атома l ; $V_C = 1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$,

$$\langle l'\gamma, l'\beta | V_C | l'\gamma, l\alpha \rangle = \int \left[(\varphi_{\gamma}^{l'}(\mathbf{r}) \varphi_{\beta}^{l'}(\mathbf{r}') \varphi_{\gamma}^{l'}(\mathbf{r}') \varphi_{\alpha}^l(\mathbf{r})) / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \right] d\tau d\tau',$$

гереческие индексы нумеруют декартовы компоненты. Выражение (7) переходит в известное выражение для парного потенциала, впервые полученное в нашей работе [24] в пределе малых $S \ll 1$, т. е. если использовать

$$P_{\alpha\beta}^{ll'} = \frac{1}{2} S_{\alpha\beta}^{ll'} + 0(S^2),$$

$$P_{\alpha\beta}^{ll'} = -\frac{3}{8} \sum_{m\alpha} S_{\gamma\alpha}^{lm} S_{\beta\alpha}^{lm} + 0(S^4), \quad (8)$$

где $S_{\alpha\beta}^{ll'}$ — интеграл перекрытия между двумя атомными орбиталями, центрированными на разных узлах,

$$S_{\alpha\beta}^{ll'} = \int \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}) \varphi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{l}') d\mathbf{r}. \quad (9)$$

Давление, как любое воздействие, не меняющее структуры волновых функций электрона в атоме, действует на кристалл только через изменение расстояния $\mathbf{l} - \mathbf{m}$ и перекрытие атомных орбиталей. В этом смысле величины $S_{\alpha\beta}^{lm}$ (9) являются единственными управляющими параметрами теории [25]. Набор величин $S_{\alpha\beta}^{lm}$ однозначно определяет все свойства изоляторов и электронные спектры (через матрицы P и P), а также адиабатический потенциал (через матрицу P (8)). Таким образом, задача о расчете свойств изоляторов разбивается на два этапа: вычисление набора $S_{\alpha\beta}^{lm}$ и расчет при заданных $S_{\alpha\beta}^{lm}$ спектров, термодинамики и кинетики.

В [22, 25] приведены выражения и значения рассчитанных параметров G, H, E, F , описывающих отталкивание, а также параметр Ван-дер-Ваальса кристаллов инертных газов для степеней сжатия $\Delta V/V_0$ от 0 до 0.8 (V_0 — объем элементарной ячейки при $p = 0$; V — при $p \neq 0$).

Для описания неадиабатических вкладов в динамику решетки к используемым ранее интегралам перекрытия невозбужденных атомных орбиталей $S_{np_z np_z}^{lm} \equiv S$ (для Ne

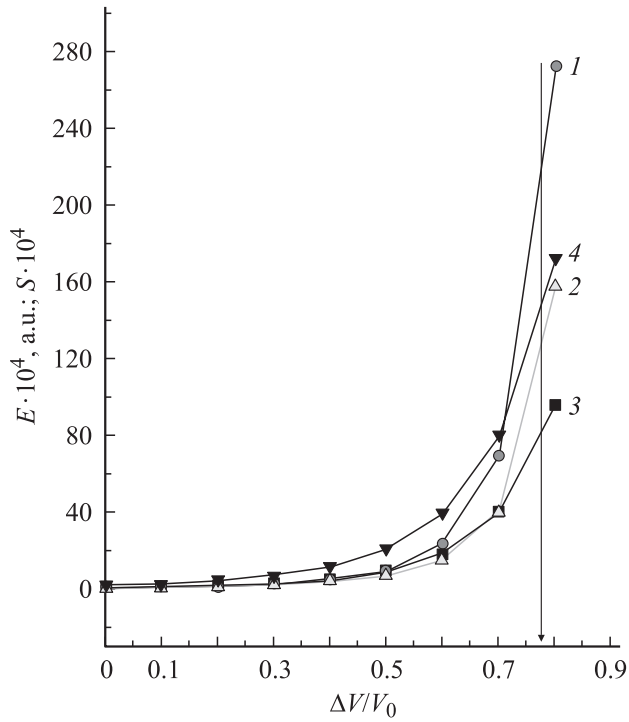


Рис. 1. Потенциал короткодействующего отталкивания V_{sr} и управляющие параметры для Ne в зависимости от степени сжатия $\Delta V/V_0$. 1 — расчет V_{sr} в приближении S^2 , 2 — расчет V_{sr} с учетом всего ряда по S , 3 — квадрат интеграла перекрытия электронов атома в основном состоянии S^2 , 4 — произведение интегралов перекрытия электронов атома в основном и возбужденном состояниях $S\sigma$. Вертикальная линия со стрелкой обозначает точку металлизации.

$n = 2$) следует добавить также перекрытие с одной возбужденной орбиталью $|m3s\rangle$)

$$S_{np_z(n+1)s}^{lm} \equiv \sigma = \langle l2p_z | m3s \rangle. \quad (10)$$

Точные расчеты $V_{sr}(r)$ показали, что $\langle 00 | H^{sr} | 00 \rangle \approx S^2(r)$ является хорошим приближением для нахождения зависимости от расстояния [22,24]. Примем аналогично

$$\langle 00 | H^{sr} | 0i \rangle \approx S\sigma, \quad \langle 00 | H^{sr} | ij \rangle \approx \sigma^2, \quad \beta^{ll'} \sim \sigma^2. \quad (11)$$

На рис. 1 для Ne приведены V_{sr} , вычисленные в приближении S^2 ($V_{sr} \sim S^2$) и с учетом всего ряда по S ($V_{sr} \sim S^n$), в зависимости от сжатия. Видно, что для приближенного расчета производные по r от матричных элементов $\langle 00 | H^{sr} | 00 \rangle$ (параметры H, G) и $\langle 00 | H^{sr} | 0i \rangle$ (параметры h, g) можно считать подобными при всех степенях сжатия, исключая, возможно, только область вблизи металлизации $\Delta V/V_0 \geq 0.7$. Используя поляризуемость A и параметры g, h , определенные из эксперимента при $p = 0$, а также точно рассчитанные параметры H и G , легко найти поляризуемость A и параметры g, h для различных степеней сжатия $\Delta V/V_0$.

4. Фононные дисперсионные кривые сжатого кристаллического неона

В [26] приведены фононные частоты кристаллов инертных газов с рассчитанными параметрами в различных моделях при $p = 0$. Для всех кристаллов инертных газов наблюдается хорошее согласие теоретических фононных кривых с экспериментом, что указывает не только на адекватность моделей, но и на слабость проявления ангармонизма (нулевых колебаний) в таких кристаллах при $p = 0$. Здесь рассмотрим более подробно Ne, чтобы определить роль вторых соседей, неадиабатических эффектов, а также высших порядков по интегралу перекрытия S в V_{sr} при различных степенях сжатия. На рис. 2 приведены $\hbar\omega_L(\mathbf{k})$ для направления \mathbf{k} $[00\xi]$, определяемые выражением (5) для безразмерной частоты $\Omega^2 = ma^3\omega^2/e^2$.

Параметры G и H рассчитаны с учетом потенциала (7). Здесь самая простая модель $M2$ — приближение ближайших соседей ($E = F = 0$) без учета неадиабатических вкладов ($g = h = 0$), V_{sr} в (7) вычислен в приближении S^2 , в модель $M3$ добавлены вторые соседи, в $M3a$ — первые и вторые соседи и неадиабатические слагаемые ($V_{sr} \sim S^2$); модель $M4$ — приближение ближайших соседей ($E = F = g = h = 0$), но V_{sr} содержит члены всех высших порядков по S ($V_{sr} \sim S^n$); в $M5$ добавлены вторые соседи и неадиабатические слагаемые, $V_{sr} \sim S^n$. Из рис. 2 и выражения (5) видно, что при малых k существенную роль играют вторые соседи, вклады от которых в точке X отсутствуют. Влияние неадиабатичности и учета всего ряда по S в V_{sr}

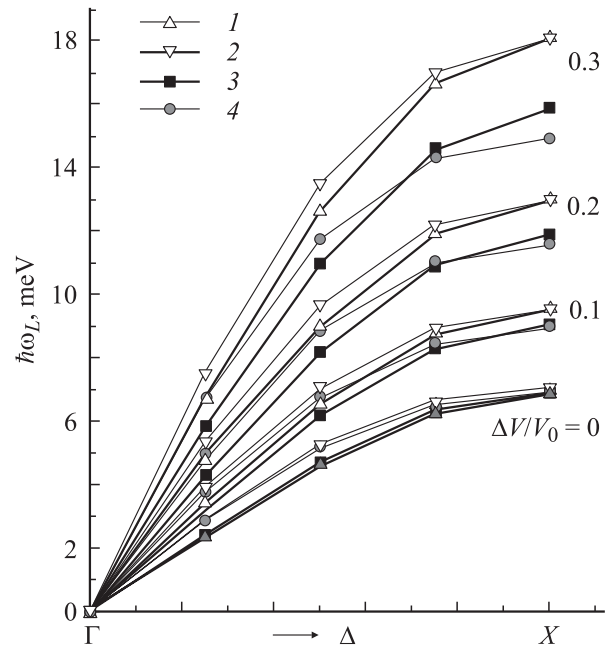


Рис. 2. Продольные частоты $\hbar\omega_L$ Ne для направления волнового вектора \mathbf{k} $[00\xi]$ при различной степени сжатия $\Delta V/V_0$. 1 — расчет в модели $M2$, 2 — расчет в модели $M3$, 3 — расчет в модели $M4$, 4 — расчет в модели $M5$.

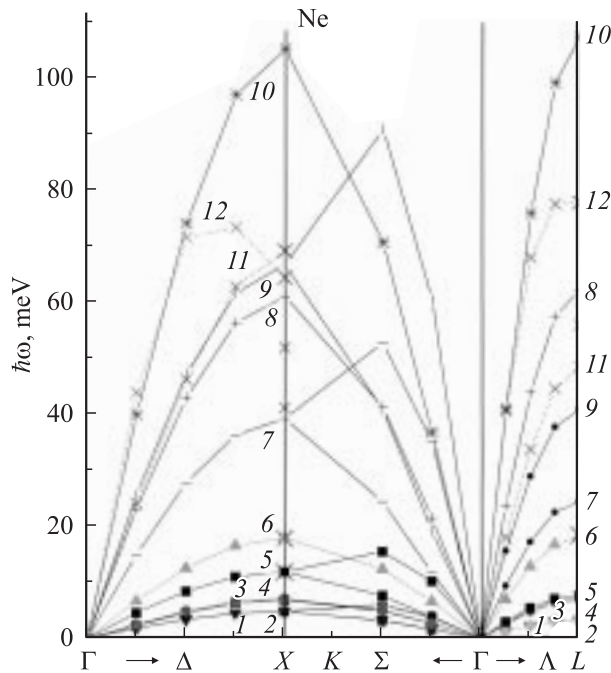


Рис. 3. Фононные дисперсионные кривые для Ne в симметричных направлениях волнового вектора \mathbf{k} . Сплошные кривые 1 и 3, 5 и 6, 7 и 8, 9 и 10 — поперечная и продольная ветви в направлении Δ и Λ (для направления Σ обозначения аналогичны), рассчитанные в модели $M2$ при $\Delta V/V_0 = 0, 0.3, 0.6, 0.7$ соответственно. Сплошные кривые 2 и 4 — то же в модели $M1$ при $\Delta V/V_0 = 0$. Пунктирные кривые 11 и 12 — поперечная и продольная ветви, рассчитанные в модели $M3a$ при $\Delta V/V_0 = 0.7$. Косые крестики — значения $\hbar\omega_L$ и $\hbar\omega_T$ в точках X и L при $\Delta V/V_0 = 0.3, 0.6$, рассчитанные в модели $M3a$.

заметно при всех k . Пересечение фононных кривых в моделях $M4$ и $M5$ означает, что конкурирующие вклады от вторых соседей и от неадиабатичности сравнялись. С ростом сжатия это происходит при все меньших k .

На рис. 3 схематически изображены фононные дисперсионные кривые Ne при $\Delta V/V_0 = 0, \Delta V/V_0 = 0.3$ ($p \approx 20$ kbar [22]), $\Delta V/V_0 = 0.6$ ($p \approx 400$ kbar), $\Delta V/V_0 = 0.7$ ($p \approx 1.5$ Mbar), рассчитанные в моделях $M1, M2$ и $M3a$. При $p = 0$ расчеты в модели К.Б. Толпыго ($M1$) с параметрами, определенными из эксперимента [19] и вычисленными нами, очень близки (практически совпадают).

Из рис. 2, 3 видно, что с ростом сжатия до $\Delta V/V_0 \leq 0.6$ значения $\hbar\omega_L(\mathbf{k})$ увеличиваются примерно на порядок, оставаясь такими же плавными (в отличие от электронных спектров, где уже при сжатии $\Delta V/V_0 \geq 0.6$ наблюдалась их деформация и появлялись „горбы“). В фононном спектре эта деформация хорошо заметна только на продольной ветви $\hbar\omega_L$ в направлении $\mathbf{k}(00\xi)$ при сжатии $\Delta V/V_0 \leq 0.7$, если учесть неадиабатические эффекты (расчет в модели $M3a$), т.е. наблюдается размягчение продольных мод. При $\Delta V/V_0 = 0.8$ величины $\hbar\omega_L^2$ становятся отрицательными в точках X и L .

5. Заключение

В настоящей работе представлены результаты расчетов фононных частот при $p \neq 0$ в различных моделях без учета трехчастичного взаимодействия. Авторы [27] анализировали вклады трехчастичных кластеров в энергию связи, решеточную постоянную, модуль упругости ряда Ne–Xe при $p = 0$. Они пришли к выводу, что, хотя двухчастичные вклады доминируют в энергии связи во всех случаях, влияние трехчастичных вкладов не является пренебрежимо малым и достигает примерно 7% от энергии связи для Xe, для Ne всего $\sim 3\%$. В [24] нами был оценен вклад трехчастичного $V_{sr}^{(3)} \sim S^3$ как 0.1 от $V_{sr} \sim S^2$. Анализ, проведенный в [4], показал, что выполнение соотношения Коши для Kr при $p \leq 8$ GPa подтверждает центральный характер сил в кристаллах инертных газов, а следовательно, и возможность использования потенциала (7) для описания их атомных свойств при $p \neq 0$.

Относительная погрешность величин фононных частот, рассчитанных с вычисленными параметрами, по сравнению с $\hbar\omega_L(\mathbf{k})$, рассчитанными с параметрами, определенными из эксперимента (модель $M1$), составляет в среднем около 2%, причем наибольшая погрешность наблюдается при малых k , что объясняет не совсем удовлетворительное согласие экспериментальных модулей упругости с теорией [4]. На основе расчета относительных вкладов различных взаимодействий в фононные частоты можно сделать ряд замечаний: 1) на фоне роста величин $\hbar\omega_L(\mathbf{k})$ относительная роль вторых соседей уменьшается с ростом сжатия; 2) относительный вклад электрон-фононного взаимодействия при $\Delta V/V_0 = 0.6$ в $\hbar\omega_L(\mathbf{k})$ в направлении Δ растет от 1% при $\mathbf{k}(0, 0, 1/4)$ до 15% при $\mathbf{k}(0, 0, 1)$; 3) при $\Delta V/V_0 = 0.7$, эти вклады значительно больше и составляют 2 и 40% соответственно.

Таким образом, наибольший вклад в фононные частоты электрон-фононные взаимодействия вносят на границе зоны Бриллюэна (точки X и L), причем для продольной ветви этот вклад отрицательный, а для поперечной — положительный и значительно меньший по абсолютной величине.

Интересно также, что с учетом описанной выше компенсации вкладов от эффектов неадиабатичности и вторых соседей можно сделать вывод, что при небольших давлениях $\Delta V/V_0 \leq 0.3$ нет смысла усложнять в дальнейшем расчеты, так как самая простая модель $M2$ ближе всего к самой сложной $M5$.

Анализ фононных частот при больших степенях сжатия показал, что неон до $\Delta V/V_0 \leq 0.7$ остается в ГЦК-фазе; это подтверждено экспериментально [28] и ранее было получено нами при расчетах перехода диэлектрик–металл [3,25].

Следует отметить, что фононные частоты — очень чувствительная характеристика кристалла (в отличие от термодинамических свойств, являющихся интегральной функцией от ω). Это дало возможность выявить роль

членов высших порядков по S в V_{sr} даже при небольших степенях сжатия более наглядно, чем при расчете зонной структуры Ne (см. величины $\hbar\omega$ в моделях $M4$ и $M5$ на рис. 2).

В неоне наряду с квантовыми эффектами, проявляющимися при $T = p = 0$, интересны эффекты, имеющие место при больших давлениях: именно в этом случае хорошо заметна деформация фононного спектра, связанная с неадиабатическими слагаемыми в (1).

Количественные исследования неадиабатических эффектов при больших давлениях позволяют сделать вывод, что структурная нестабильность, появление „мягкой моды“ в кристаллах с сильной связью обусловлены электрон-фононным взаимодействием, которое можно описать с помощью динамической теории кристаллической решетки, учитывающей деформацию электронных оболочек атомов, развитой К.Б. Толпыго.

Эта статья посвящается светлой памяти Кирилла Борисовича Толпыго, десять лет со смерти которого было 13 мая 2004 г.

Список литературы

- [1] M. Krisch. J. Raman Spectrosc. **34**, 628 (2003).
- [2] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФТТ **44**, 7, 1309 (2002).
- [3] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко. ФТТ **46**, 2, 245 (2004).
- [4] A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.W. Finger, D.F. Lox, R.J. Hemley, C.S. Zha. Phys. Rev. Lett. **59**, 2, 2670 (1987).
- [5] V.B. Karki, R.M. Wentzcovitch. Phys. Rev. B **68**, 22, 224 304 (2003).
- [6] В.И. Пересада. ЖЭТФ **53**, 2, 605 (1967).
- [7] M.T. Yin, M.L. Cohen. Solid State Commun. **43**, 5, 391 (1982).
- [8] И.В. Абаренков, И.М. Антонова, В.Г. Барьяхтар, В.Л. Булагов, Е.В. Зароченцев. В кн.: Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов. Наук. думка, Киев (1991). 450 с.
- [9] S. Baroni, S. De Gironcoli, A.D. Corso, P. Giannozzi. Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).
- [10] К.Б. Толпыго. ЖЭТФ **20**, 3, 497 (1950).
- [11] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. ФТТ **13**, 4, 1135 (1971).
- [12] М.А. Белоголовский, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. ФТТ **13**, 7, 2109 (1971).
- [13] Е.П. Троицкая. Автореф. докт. дис. Киев (1987).
- [14] V.G. Bar'akhtar, E.V. Zarochentsev, E.P. Troitskaya. Theory of Adiabatic Potential and Atomic Properties of Simple Metals. Gordon & Breach, London (1999). 317 p.
- [15] Е.В. Зароченцев, С.М. Орел, И.Е. Драгунов. ФММ **67**, 5, 837 (1989).
- [16] Е.В. Зароченцев, И.Е. Драгунов, С.М. Орел. ФТТ **31**, 11, 314 (1989).
- [17] И.Е. Драгунов. Автореф. канд. дис. Донецк (1992).
- [18] К.Б. Толпыго, И.Г. Заславская. УФЖ **1**, 226 (1956).
- [19] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. ФТТ **14**, 10, 2867 (1972).
- [20] В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФНТ **8**, 1, 94 (1982).

- [21] В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФТТ **23**, 6, 1581 (1981).
- [22] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФТТ **43**, 7, 1292 (2001).
- [23] И.В. Абаренков, И.М. Антонова. ФТТ **20**, 2, 565 (1978).
- [24] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. ФТТ **17**, 1, 102 (1975).
- [25] В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова. ФТТ **40**, 8, 1464 (1998).
- [26] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко. ФТВД **13**, 4, 7 (2003).
- [27] K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll. Phys. Rev. B **60**, 11, 7905 (1999).
- [28] R.J. Hemley, C.S. Zha, A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.M. Finger, D.X. Cox. Phys. Rev. B **39**, 16, 11 820 (1989).