

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

Е.П. Троицкая<sup>1</sup>, В.В. Чабаненко<sup>1</sup>, Е.Е. Горбенко<sup>2</sup>

## ФОНОННАЯ ДИСПЕРСИЯ СЖАТЫХ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В ГЦК-ФАЗЕ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

<sup>2</sup>Луганский национальный педагогический университет им. Т. Шевченко  
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

*Рассчитываются фоновые частоты кристаллов ряда Ne–Xe при  $p \neq 0$  с выходом за адиабатическое приближение. Использование концепции управляющих параметров, которыми являются интегралы перекрытия волновых функций электронов в основном и возбужденном состояниях, позволяет приближенно рассчитать вклады электрон-ионного взаимодействия в фоновые частоты при небольших давлениях (сжатиях  $\Delta V/V_0 \leq 0.4$ ). Исследование роли различных взаимодействий показало, что величины фоновых частот, рассчитанные в самой простой модели (с учетом только первых соседей) и самой сложной (первые + вторые соседи + неадиабатика,  $V_{sr} \sim S^4$ ) близки друг к другу. Разница в моделях для всех кристаллов ряда Ne–Xe наиболее заметна на границе зоны Бриллюэна.*

### 1. Введение

Интерес к методам вычисления фоновых спектров твердых тел особенно возрос в последние 2-3 года в связи с развитием техники высоких давлений, поскольку описание сжатого вещества зачастую требует пересмотра основных положений и приближений.

В настоящей работе представлены «первопринципные» исследования неадиабатических эффектов в динамике решетки кристаллов инертных газов (КИГ) в широком интервале давления. Анализ подобных эффектов совершенно необходим при описании поведения вещества при  $p \neq 0$ , когда параметр адиабатичности не мал, и электронные и фоновые спектры могут иметь общую область существования. В качестве основы берутся модель К.Б. Толпыго и ее модификации. Преимущество подхода К.Б. Толпыго заключается в том, что в нем оперируют не общими буквенными выражениями – все параметры гамильтониана могут быть рассчитаны из первых принципов по крайней мере в случае сильной связи.

## 2. Теория

В модели К.Б. Толпыго [1] 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.

В наших работах с К.Б. Толпыго [2–4] была развита динамическая теория решеток КИГ, учитывающая деформацию электронных оболочек атомов. «Из первых принципов» получено выражение для потенциальной энергии КИГ как функции смещения атомов из положения равновесия и их дипольных моментов, выведены общие уравнения колебаний кубических гранецентрированных решеток этих кристаллов.

В [5,6] нами был получен адиабатический потенциал КИГ и для расчетов атомных свойств предложена простая модельная форма

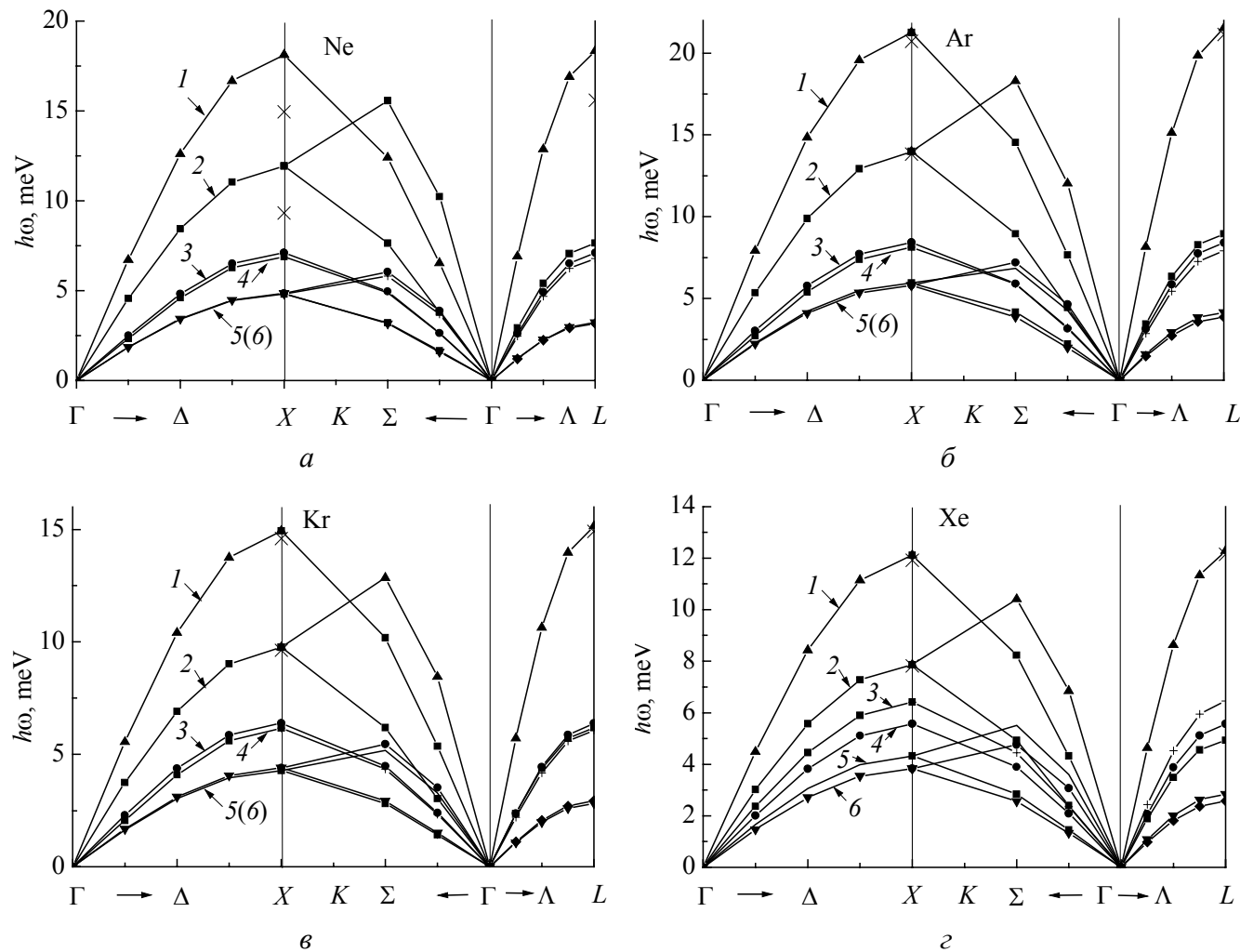
$$E = \frac{1}{2} \sum_R \left\{ V_{sr}(R) - \frac{C}{R^6} \left[ 1 - A e^{-\beta(x-1)} \right] \right\}, \quad x = R/R_{\min}. \quad (1)$$

Параметр Ван-дер-Ваальса  $C$ , а также параметры  $A$  и  $\beta$  находились из условия минимума энергии, экспериментального значения энергии связи  $E_{\text{bind}}^{\text{exp}}$  и малого отклонения сдвигового модуля упругости  $C_{44}$  от его экспериментального значения при заданном объеме ячейки при  $T = p = 0$ ;  $V_{sr}$  параметры не содержит.

Короткодействующее отталкивание  $V_{sr}(r)$  в (1) с ростом сжатия становится определяющим при исследовании атомных свойств сжатых кристаллов. Важно поэтому  $V_{sr}(r)$  рассчитать как можно точнее. В [7] потенциал  $V_{sr}(r)$  был получен из первых принципов в приближении Хартри–Фока и в базисе точно ортогонализированных атомных орбиталей с использованием кластерного разложения Абаренкова–Антоновой [8].

## 3. Результаты и обсуждения

Представим результаты расчетов фоновых частот КИГ при  $p \neq 0$  в гармоническом приближении в различных моделях. Здесь самая простая модель М2 – приближение ближайших соседей ( $E = F = 0$ ) без учета неадиабатических вкладов ( $g = h = 0$ );  $V_{sr}$  в (1) вычислено в приближении  $S^2$ ; в М3 добавлены вторые соседи, М3а – 1 + 2 соседи + неадиабатические вклады  $V_{sr} \sim S^2$ ; М4 – приближение ближайших соседей ( $E = F = g = h = 0$ ), но  $V_{sr}$  содержит члены всех высших порядков по  $S$  ( $V_{sr} \sim S^n$ ); в М5 добавлены вторые соседи и неадиабатические слагаемые,  $V_{sr} \sim S^n$ . При малых  $\mathbf{k}$  существенную роль играют вторые соседи, вклады от которых в точке  $X$  отсутствуют. Эффекты электрон-фононного взаимодействия (неадиабатики) и учета всего ряда по  $S$  в  $V_{sr}$  заметны при всех  $\mathbf{k}$ . Пересечение фоновых кривых в моделях М4 и М5 означает, что конкурирующие вклады от вторых соседей и от электрон-фононного взаимодействия сравнялись. С ростом сжатия это происходит при все меньших  $\mathbf{k}$  [9].



**Рис.** Фононные дисперсионные кривые для Ne (а), Ar (б), Kr (е), Хе (з) в симметричных направлениях волнового вектора  $\mathbf{k}$ : 1, 2 – продольная и поперечная ветви, рассчитанные в модели М2 при  $\Delta V/V_0 = 0.3$ ; 3, 5 – то же, при  $\Delta V/V_0 = 0$ ; 4, 6 – эксперимент. Для  $\omega_T$  (линия 5) при  $p = 0$  расчет совпадает с экспериментом в кристаллах ряда Ne–Kr;  $\times$  – значения  $\omega_L$  и  $\omega_T$  в точках X и L при  $\Delta V/V_0 = 0.3$ , рассчитанные в моделях с учетом электрон-фононного взаимодействия (М5 – для Ne, М3а – для Ar–Xe)

На рисунке схематически изображены фононные дисперсионные кривые для ряда Ne–Xe при  $\Delta V/V_0 = 0$  и 0.3. Не подробно обсуждался в [9]. Двойные линии при  $p = 0$  появляются из-за того, что расчеты в модели К.Б. Толпыго (M1) с определенными из эксперимента параметрами и с вычисленными нами близки в случае Ne, Ar, Kr.

#### 4. Заключение

В [10] авторы 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 для Xe достигает примерно 7% энергии связи, для Ne – всего  $\sim 3\%$ . В [11] нами был оценен вклад трехчастичного  $V_{sr}^{(3)} \sim S^2$  как 0.1 от  $V_{sr} \sim S^2$ . Анализ, проведенный в [12], показал, что выполнение соотношения Коши для Kr при  $p \leq 8$  ГПа подтверждает центральный характер сил в КИГ, а следовательно, и возможность использовать потенциал (1) для описания атомных свойств КИГ при  $p \neq 0$ .

Нужно отметить, что фононные частоты – очень чувствительная характеристика кристалла (в отличие от макросвойств, являющихся интегральной функцией от  $\omega$ ), которая позволила выявить роль членов высших порядков по  $S$  в  $V_{sr}$  даже при небольших сжатиях более наглядно, чем при расчете зонной структуры Ne.

Интересно также, что благодаря описанной выше компенсации вкладов от эффектов неадиабатики и вторых соседей можно сделать вывод, что нет смысла в дальнейшем усложнять расчеты, поскольку самая простая модель ближе всего к самой сложной.

Расчет зонных частот для всего ряда КИГ позволил определить важность различных взаимодействий в этом ряду. Ne, являясь типичным представителем Low- $Z$  materials, выпадает из данного ряда. В нем помимо квантовых эффектов, проявляющихся при  $T = p = 0$ , интересны эффекты, проявляющиеся при больших давлениях, а именно: наиболее заметны неадиабатические эффекты и вклад членов высших порядков по  $S$  в  $V_{sr}$ . Для остальных кристаллов ряда Ar–Xe можно ограничиться  $V_{sr} \sim S^2$ . Вклад от электрон-фононного взаимодействия в частоты также уменьшается в этом ряду.

К сожалению, в настоящее время только начинается интенсивное экспериментальное изучение фононных спектров при больших давлениях [13,14], поэтому провести сравнение с экспериментом пока невозможно.

1. К.Б. Толпыго, ЖЭТФ **20**, 467 (1950).
2. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 1135 (1971).
3. М.А. Белоголовский, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 2109 (1971).
4. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **14**, 2867 (1972).
5. В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФНТ **8**, 94 (1982).
6. В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **23**, 1581 (1981).
7. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **43**, 1292 (2001).

8. *И.В. Абаренков, И.М. Антонова, В.Г. Барьяхтар, В.Л. Булатов, Е.В. Зароченцев*, в кн.: Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов, Наукова думка, Киев (1991).
9. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **14**, № 3, 7 (2004).
10. *K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll*, Phys. Rev. **B60**, 7905 (1999).
11. *К.Б. Толтыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **17**, 102 (1975).
12. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТТ **46**, 245 (2004).
13. *M. Krisch*, J. Raman Spectrosc. **34**, 628 (2003).
14. *F. Occelli, M. Krisch, P. Loubeyre, F. Sette, R. Le Toullec, C. Masciovecchio, J-P. Rueff*, Phys. Rev. **B63**, 224306 (2001).

*E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, E.E. Gorbenko*

## PHONON DISPERSION OF COMPRESSED FCC-PHASE INERT GAS CRYSTALS

Phonon frequencies of the Ne–Xe series crystals are calculated for  $p \neq 0$  beyond the framework of adiabatic approximation. The concept of controlling parameters, such as the electron wave function overlap integrals helps in approximate calculation of contributions from the electron-ion interaction to phonon frequencies for low pressures (compression  $\Delta V/V_0 \leq 0.4$ ). Studies of the role of different interactions have shown that values of phonon frequencies calculated within the simplest (with first neighbours taken into account) and most complex (nearest neighbours + next nearest neighbours + non-adiabatics,  $V_{sr} \sim S^r$ ) models are close to each other for all crystals of the Ne–Xe series. Difference in the models is the most noticeable at the Brillouin zone boundary.

**Fig.** Phonon dispersion curves for Ne (*a*), Ar (*b*), Kr (*c*), Xe (*d*) in symmetric directions of the wave vector  $\mathbf{k}$ : 1, 2 – longitudinal and transverse branches calculated within the model M2 for  $\Delta V/V_0 = 0.3$ ; 3, 5 – the same for  $\Delta V/V_0 = 0$ ; 4, 6 – experiment. In the case of  $\omega_T$  (line 5) for  $p = 0$  the calculation coincides with the experiment (crystals Ne–Kr); values of  $\omega_L$  and  $\omega_T$  at points *X* and *L* for  $\Delta V/V_0 = 0.3$  calculated within the models with the electron-phonon interaction taken into account (M5 for Ne, M3a – for Ar–Xe)