

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

Е.П. Троицкая¹, В.В. Чабаненко¹, Е.Е. Горбенко²

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ. 3. ФОНОННЫЕ ЧАСТОТЫ СЖАТЫХ КРИСТАЛЛОВ

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

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

Статья поступила в редакцию 3 декабря 2004 года

Представлены «первопринципные» исследования динамики решетки кристаллов инертных газов (КИГ) в широком интервале давлений с учетом неадиабатических эффектов. Рассчитаны фононные частоты при $p \neq 0$ всего ряда Ne–Xe. Исследование роли различных взаимодействий показало, что разница в моделях наиболее заметна на границе зоны Бриллюэна. При больших сжатиях фононный спектр в направлении Δ деформируется, происходит «размягчение» продольной моды за счет электрон-фононного взаимодействия. Согласие теоретических фононных частот с имеющимися их экспериментальными значениями для Ar при $p = 3.1$ GPa хорошее.

1. Введение

Эта работа является завершающей в цикле статей, посвященных элементарным колебаниям и их взаимодействию в КИГ. В первой части исследовались фононные частоты в основном состоянии, когда электрон-фононное взаимодействие мало [1]. Вторая [2] и третья (настоящая) части цикла посвящены фононным частотам сжатых кристаллов ряда Ne–Xe. Цель этих работ – исследовать неадиабатические эффекты в динамике решетки кристаллов под давлением. В качестве основы берется модель К.Б. Толпыго и ее модификации. Это позволяет в отличие от стандартного подхода с помощью функции Грина провести количественное исследование электрон-фононного взаимодействия в кристаллах с сильной связью в широком диапазоне давлений, вплоть до давлений перехода изолятор–металл.

В настоящее время начинается интенсивное экспериментальное изучение фононных спектров при больших давлениях [3].

Поведение фононных частот под давлением несет полезную информацию, касающуюся структурной нестабильности, механизма фазовых переходов и межатомных взаимодействий. Зная фононные частоты, легко рассчитать и термодинамические свойства при больших давлениях.

В предыдущих работах мы исследовали в Ne переход диэлектрик–металл [4] и уменьшение упругого модуля Фукса V_{33} в Xe под давлением [5]. Последнее говорит о необходимости фазовых переходов и о появлении «мягких мод» в фононных спектрах.

Для выявления этих интересных физически значимых явлений в КИГ требуется приложение более высокого давления [3,6], чем при исследовании других кристаллов, что, в свою очередь, накладывает ряд более жестких требований к методам вычисления фононных спектров. Поэтому необходимо выбирать расчетные методы: 1) не содержащие подгоночных параметров; 2) использующие функциональный базис, пригодный при любых сжатиях, вплоть до сжатия металлизации; 3) не содержащие приближений для кристаллического потенциала, которые трудно проконтролировать при изменении давления; 4) не подразумевающие условия малости интегралов перекрытия базисных локализованных орбиталей; 5) учитывающие эффекты неадиабатики (электрон-фононного взаимодействия).

Во втором подразделе данной работы рассчитываются короткодействующие потенциалы отталкивания, интегралы перекрытия и параметры электрон-фононного взаимодействия Ar, Kr, Xe в зависимости от сжатия; в третьем – приведены результаты расчетов фононных частот ряда Ne–Xe под давлением в различных моделях; в четвертом – обсуждаются полученные результаты. В заключении представлены выводы по всему циклу работ.

2. Неадиабатические вклады в динамику решетки при $p \neq 0$

В модели К.Б. Толпыго [7] была развита динамическая теория решеток КИГ, учитывающая деформацию электронных оболочек атомов. «Из первых принципов» получено выражение для потенциальной энергии КИГ как функции смещений атомов из положения равновесия и их дипольных моментов, выведены общие уравнения колебаний ГЦК-решеток этих кристаллов [8,9] (см. также работу [1]).

В [10,11] нами был получен адиабатический потенциал КИГ и для расчетов атомных свойств предложена простая форма

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

Параметр Ван-дер-Ваальса C , а также A и β находили 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 $T = p = 0$; $V_{sr}(R)$ рассчитан без каких-либо вариационных или подгоночных параметров.

Короткодействующее отталкивание $V_{sr}(r)$ в (1) играет основную роль при расчете атомных свойств сжатых кристаллов. Поэтому важно рассчитать $V_{sr}(r)$ как можно точнее. В [12] потенциал $V_{sr}(r)$ рассчитали «из первых принципов» в приближении Хартри–Фока и в базисе точно ортогонализо-

ванных атомных орбиталей, используя кластерное разложение (CE) Абаренкова–Антоновой [13].

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

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

где V^l – потенциал нейтрального атома l , $V_C = 1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, $\langle l'\gamma, l'\beta | V_C | l'\gamma, l\alpha \rangle = \int \left[(\varphi_{\gamma}^{l'}(\mathbf{r})\varphi_{\beta}^{l'}(\mathbf{r}')\varphi_{\gamma}^{l'}(\mathbf{r}')\varphi_{\alpha}^l(\mathbf{r})) / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \right] d\tau d\tau'$, греческие индексы нумеруют декартовы компоненты.

Выражение (2) переходит в известное выражение для парного потенциала, впервые полученного в нашей работе [14] в пределе малых $S \ll 1$, т.е. если использовать

$$\mathcal{P}_{\alpha\beta}^{ll'} = \frac{1}{2} S_{\alpha\beta}^{ll'} + 0(S^2), \\ \mathcal{P}_{\alpha\beta}^{ll} = -\frac{3}{8} \sum_{m\alpha} S_{\gamma\alpha}^{lm} S_{\beta\alpha}^{lm} + 0(S^4), \quad (3)$$

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

$$S_{\alpha\beta}^{ll'} = \int \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}) \varphi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{l}') d\mathbf{r}. \quad (4)$$

В [12,15,16] приведены рассчитанные параметры G , H , E , F , описывающие отталкивание, а также параметр Ван-дер-Ваальса КИГ для сжатий $\Delta V/V_0$ от 0 до 0.8.

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 $S_{\alpha\beta}^{lm}$ (4) являются единственными управляющими параметрами теории [15]. Их набор однозначно определяет все свойства изоляторов, электронные спектры (через матрицы \mathcal{P} и P) и адиабатический потенциал (через матрицу P [12]). Таким образом, задача о расчете свойства изоляторов разбивается на два этапа: вычисление набора $S_{\alpha\beta}^{lm}$ и расчет при заданных $S_{\alpha\beta}^{lm}$ спектров, термодинамики и кинетики.

Для описания неадиабатических вкладов в динамику решетки Ne к используемым ранее интегралам перекрытия невозбужденных атомных орби-

талей $S_{np_z(n+1)s}^{lm} \equiv S$ (для Ne $n = 2$) было добавлено (см. [2]) также перекрытие с одной возбужденной орбиталью $|m3s\rangle$

$$S_{np_z(n+1)s}^{lm} \equiv \sigma = \langle l2p_z | m3s \rangle. \quad (5)$$

Точные расчеты $V_{sr}(r)$ по формуле (2) показали, что $\langle 00|H^{k.d.}|00\rangle \approx S^2(r)$ является хорошим приближением для нахождения зависимости от расстояния [9,11]. Кроме того, на примере Ne видно, что отношение σ/S слабо меняется в зависимости от сжатия (от 2.5 до 2 при изменении $\Delta V/V_0$ от 0 до 0.7).

На рис. 1 для Ar, Kr, Xe приведены V_{sr} , вычисленные в приближении S^2 (модели M2, M3) и S^2 в зависимости от сжатия. Как в Ne [2], для приближенного расчета производные по r от матричных элементов $\langle 00|H^{k.d.}|00\rangle$ (параметры H, G) и $\langle 00|H^{k.d.}|0i\rangle$ (параметры h, g) будем считать подобными при всех сжатиях, 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 при $p \neq 0$, найдем поляризуемость A и параметры g, h для различных сжатий $\Delta V/V_0$ кристаллов ряда Ar–Xe:

$$\begin{aligned} g(p \neq 0) &= C_1 G(p \neq 0), & C_1 &\cong g_0 / G_0, \\ h(p \neq 0) &= C_2 H(p \neq 0), & C_2 &\cong h_0 / H_0, \end{aligned} \quad (6)$$

где g_0, h_0, G_0, H_0 – параметры, определенные из эксперимента при $p = 0$;

$$A(p \neq 0) = \frac{\alpha(p \neq 0)}{a^3(p \neq 0)}; \quad \alpha(p \neq 0) = kS^2(p \neq 0). \quad (7)$$

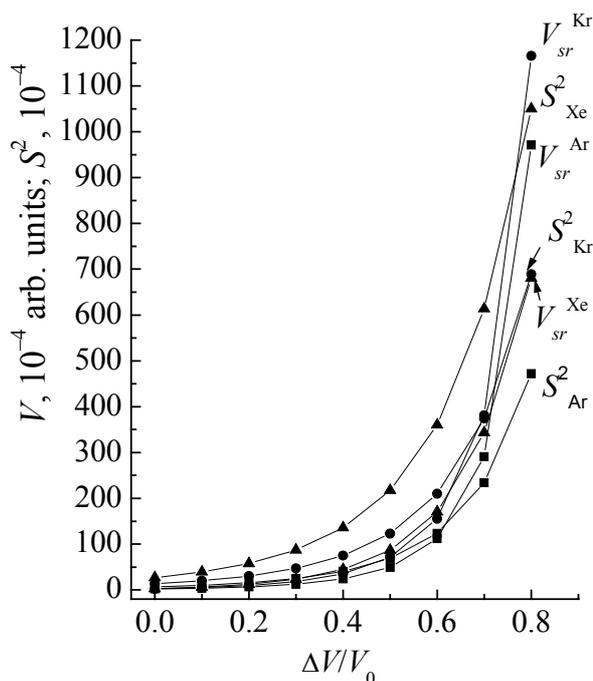


Рис. 1. Потенциал короткодействующего отталкивания V_{sr} и квадраты интегралов перекрытия S^2 для Ar, Kr, Xe в зависимости от сжатия $\Delta V/V_0$

Таблица 1

Коэффициенты для определения параметров электрон-фононного взаимодействия и поляризуемости (6), (7)

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe
C_1	-0.465	-0.261	-0.2035	-0.156
C_2	-1.17	-0.665	-0.475	-0.415
k	0.093	0.232	0.177	0.1476

Существует несколько вариантов определения параметров g и h и соответственно C_1 и C_2 . Мы выбрали, на наш взгляд, оптимальный (например, для Ne $g(p=0)$ меняется от $-9.0 \cdot 10^{-2}$ до $-2.4 \cdot 10^{-2}$, мы остановились здесь на $g_0 = -4.28 \cdot 10^{-2}$). Коэффициенты C_1 , C_2 , k приведены в табл. 1.

3. Фононные дисперсионные кривые сжатых КИГ

В [1] приведены фононные частоты КИГ с рассчитанными параметрами в различных моделях при $p = 0$. В [2] рассмотрен подробно Ne, определена роль вторых соседей, неадиабатических вкладов, а также высших порядков по интегралу перекрытия S в V_{sr} при различных степенях сжатия.

Представим фононные частоты остальных КИГ – Ar, Kr, Xe. Силовые параметры G и H рассчитаны в [16] с потенциалом (1). Здесь, как и в [2], 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 модели М3 добавлены вторые соседи. Введем также модель М3а – 1 + 2 соседи + неадиабатические вклады, $V_{sr} \sim S^2$.

На рис. 2 схематически изображены фононные дисперсионные кривые всего ряда Ne–Xe при $\Delta V/V_0 = 0; 0.3; 0.6; 0.7$. Двойные линии при $p = 0$ получаются из-за того, что расчеты в модели К.Б. Толпыго (М1) с определенными из эксперимента параметрами [9] и с вычисленными нами совпадают или близки в случае Ne [2], Ar, Kr. Для Xe это различие в расчетах более заметно. Детальное сравнение с экспериментом $\hbar\omega$ при $p = 0$ было проведено в [1].

Из рис. 2 видно, что с ростом сжатия до $\Delta V/V_0 \leq 0.6$ значения $\hbar\omega_\lambda(\mathbf{k})$ увеличиваются примерно на порядок, оставаясь такими же плавными в отличие от электронных спектров, где уже при сжатии $\Delta V/V_0 \geq 0.6$ в Ne 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 М3а), т.е. наблюдается размягчение продольных мод. При $\Delta V/V_0 = 0.8$ значения $\hbar\omega_L^2$ становятся отрицательными в точках X и L .

4. Обсуждение

Первая колонка в табл. 2 показывает, какую погрешность в величины фононных частот вносят рассчитанные нами параметры по сравнению с пара-

метрами, определенными из эксперимента (модель M1). Причем наибольшая погрешность наблюдается при малых k , что объясняет не совсем удовлетворительное согласие экспериментальных модулей упругости с теорией [5]. Из этой таблицы также видно, что относительная роль вторых соседей уменьшается с ростом давления.

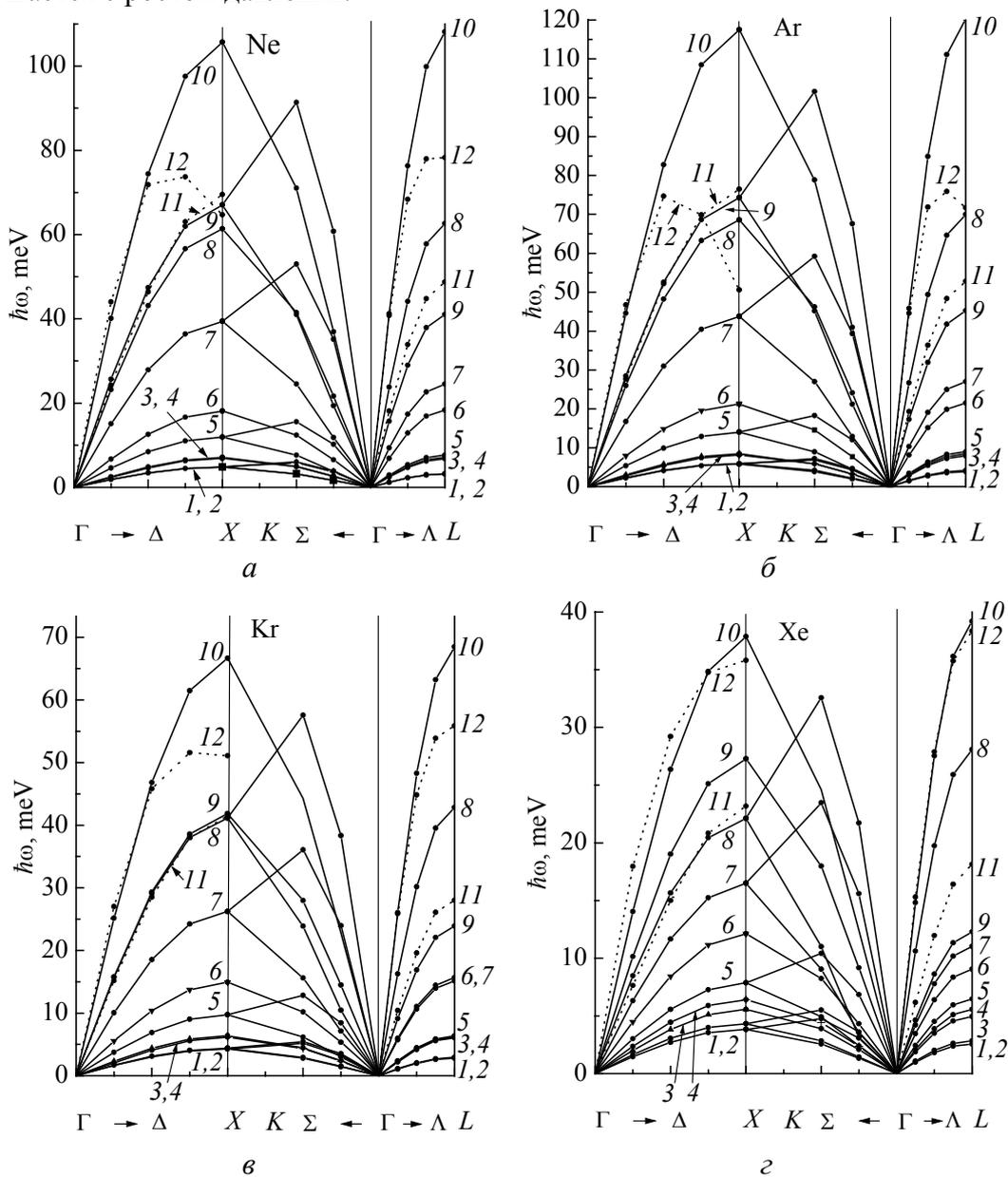


Рис. 2. Фононные дисперсионные кривые для ряда Ne–Xe в симметричных направлениях волнового вектора k . Сплошные кривые 1 и 3, 5 и 6, 7 и 8, 9 и 10 – соответственно поперечная и продольная ветви в направлениях Δ и Λ (для направления Σ обозначения аналогичны), рассчитанные в модели M2 соответственно при $\Delta V/V_0 = 0.0; 0.3; 0.6; 0.7$. Сплошные кривые 2 и 4 – то же самое, рассчитанные в модели M1 при $\Delta V/V_0 = 0$. Точечные кривые 11 и 12 – поперечная и продольная ветви, рассчитанные в модели M3a при $\Delta V/V_0 = 0.7$

Таблица 2

Относительная роль вкладов различных взаимодействий в фононные частоты (%)

Направление \mathbf{k}	Частота	δ	δ_0	δ_1	δ_2	δ_3	γ_0	γ_1	γ_2	γ_3
			0.0	0.3	0.6	0.7	0.0	0.3	0.6	0.7
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ne										
[001]	$\omega_L(\pi/4)$	6.74	17.2	12.15	11.27	12.26	0.01	0.11	1.04	2.17
	$\omega_L(\pi/2)$	4.89	9.6	7.07	6.67	7.29	0.05	0.45	4.59	10.05
	$\omega_L(3\pi/4)$	3.73	2.7	2.07	1.98	2.17	0.09	0.91	10.90	26.08
	$\omega_L(\pi)$	3.36	0	0	0	0	0.11	1.14	15.09	38.81
	$\omega_T(\pi/4)$	0.77	5.2	4.5	4.90	5.73	0.01	0.05	0.31	0.30
	$\omega_T(\pi/2)$	0.79	3.0	2.62	2.84	3.31	0.01	0.14	1.34	1.24
	$\omega_T(3\pi/4)$	0.86	0.9	0.75	0.83	0.96	0.01	0.20	3.34	2.75
	$\omega_T(\pi)$	0.85	0	0	0	0	0.01	0.23	4.95	3.68
[110]	$\omega_L(\pi/4)$	0.11	5.1	4.40	4.75	5.52	0.01	0.12	1.12	1.29
	$\omega_L(\pi/2)$	1.99	2.9	2.43	2.56	2.95	0.03	0.54	64.28	33.93
	$\omega_{T_1}(\pi/4)$	2.61	33.1	29.59	32.70	38.57	0	0.02	0.44	1.54
	$\omega_{T_1}(\pi/2)$	1.00	18.1	15.54	16.36	18.76	0	0.09	0.37	1.87
	$\omega_{T_2}(\pi/4)$	5.52	6.4	4.58	4.22	4.57	0.04	0.33	3.16	6.92
	$\omega_{T_2}(\pi/2)$	4.03	5.3	3.95	3.72	4.05	0.08	0.77	9.24	21.70

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[111]	$\omega_L(\pi/8)$	5.87	3.4	2.40	2.16	2.31	0.22	0.16	1.53	3.32
	$\omega_L(\pi/4)$	5.10	3.3	2.37	2.15	2.31	0.06	0.57	5.50	12.44
	$\omega_L(3\pi/8)$	4.57	3.2	2.35	2.14	2.30	0.11	0.98	10.04	23.69
	$\omega_L(\pi/2)$	4.40	3.2	2.33	2.14	2.30	0.12	1.16	12.12	29.26
	$\omega_T(\pi/8)$	0.98	15.2	12.80	13.21	15.03	0	0	0.11	0.43
	$\omega_T(\pi/4)$	1.01	15.1	12.78	13.20	15.02	0	0.01	0.41	1.53
	$\omega_T(3\pi/8)$	1.05	15.1	12.77	13.20	15.02	0	0.01	0.76	2.76
	$\omega_T(\pi/2)$	1.06	15.1	12.76	13.20	15.02	0	0.01	0.92	3.30
Ar										
[001]	$\omega_L(\pi/4)$	10.96	1.70	2.77	5.78	7.92	0.05	0.26	1.50	2.99
	$\omega_L(\pi/2)$	6.99	0.94	1.59	3.39	4.68	0.16	1.01	6.55	13.79
	$\omega_L(3\pi/4)$	4.53	0.26	0.46	1.00	1.38	0.27	2.00	15.44	36.46
	$\omega_L(\pi)$	3.74	0	0	0	0	0.32	2.53	21.46	56.98
	$\omega_T(\pi/4)$	2.67	0.24	0.64	1.92	2.99	0.01	0.58	0.22	0.25
	$\omega_T(\pi/2)$	2.60	0.14	0.38	1.12	1.74	0.04	0.95	0.93	1.01
	$\omega_T(3\pi/4)$	2.54	0.04	0.11	0.33	0.51	0.06	1.04	2.13	2.21
	$\omega_T(\pi)$	2.51	0	0	0	0	0.07	1.06	2.94	2.96
[110]	$\omega_L(\pi/4)$	1.84	0.24	0.63	1.85	2.89	0.03	1.03	0.86	1.18
	$\omega_L(\pi/2)$	0.29	0.14	0.35	1.00	1.55	0.12	1.95	22.60	30.53
	$\omega_{T_1}(\pi/4)$	10.39	3.58	7.68	19.01	27.35	0	0.05	1.02	2.91

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[110]	$\omega_{T_1}(\pi/2)$	7.01	1.92	3.86	9.09	12.87	0	0.01	0.99	3.66
	$\omega_{T_2}(\pi/4)$	8.63	0.67	1.08	2.22	3.02	0.11	0.69	4.38	9.28
	$\omega_{T_2}(\pi/2)$	5.18	0.56	0.94	1.96	2.68	0.24	1.76	13.25	30.30
[111]	$\omega_L(\pi/8)$	9.53	0.40	0.61	1.20	1.60	0.05	0.33	2.06	4.37
	$\omega_L(\pi/4)$	7.90	0.39	0.61	1.10	1.60	0.18	1.14	7.57	16.66
	$\omega_L(3\pi/8)$	6.71	0.38	0.60	1.20	1.59	0.30	2.00	14.00	32.75
	$\omega_L(\pi/2)$	6.32	0.38	0.60	1.20	1.59	0.36	2.38	17.01	41.32
	$\omega_T(\pi/8)$	6.96	1.77	3.43	7.75	10.79	0	0.03	0.23	0.72
	$\omega_T(\pi/4)$	7.05	1.76	3.42	7.74	10.78	0	0.07	0.82	2.56
	$\omega_T(3\pi/8)$	7.04	1.76	3.42	7.74	10.78	0	0.10	1.48	4.58
	$\omega_T(\pi/2)$	7.07	1.76	3.42	7.74	10.78	0	0.10	1.77	5.48
Kr										
[001]	$\omega_L(\pi/4)$	11.02	0.95	2.53	6.50	9.07	0.05	0.24	0.94	1.57
	$\omega_L(\pi/2)$	7.01	0.53	1.45	3.80	5.33	0.17	0.91	4.05	7.07
	$\omega_L(3\pi/4)$	4.50	0.15	0.42	1.11	1.58	0.30	1.82	9.39	17.41
	$\omega_L(\pi)$	3.68	0	0	0	0	0.36	2.31	12.89	24.86
	$\omega_T(\pi/4)$	2.47	0.02	0.49	2.32	3.93	0.01	3.09	0.11	0.07
	$\omega_T(\pi/2)$	2.57	0.01	0.29	1.35	2.29	0.05	2.03	0.44	0.28
	$\omega_T(3\pi/4)$	2.65	0	0.08	0.39	0.66	0.09	1.54	1.01	0.60
	$\omega_T(\pi)$	2.70	0	0	0	0	0.10	1.45	1.40	0.81

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[110]	$\omega_L(\pi/4)$	2.56	0.02	0.48	2.22	3.76	0.03	3.96	0.46	0.46
	$\omega_L(\pi/2)$	2.88	0.01	0.26	1.19	1.97	0.16	2.21	14.28	15.91
	$\omega_{T_1}(\pi/4)$	5.88	2.15	7.55	25.08	38.56	0	0.03	0.88	2.37
	$\omega_{T_1}(\pi/2)$	4.26	1.15	3.71	11.13	16.34	0	0	0.95	3.32
	$\omega_{T_2}(\pi/4)$	7.60	0.40	1.01	2.47	3.38	0.12	0.61	2.75	4.91
	$\omega_{T_2}(\pi/2)$	5.16	0.33	0.87	2.18	3.00	0.27	1.60	8.09	14.78
[111]	$\omega_L(\pi/8)$	7.88	0.25	0.58	1.32	1.75	0.05	0.29	1.31	2.36
	$\omega_L(\pi/4)$	6.33	0.25	5.92	1.31	1.74	0.19	1.01	4.73	8.71
	$\omega_L(3\pi/8)$	5.19	0.24	0.57	1.31	1.73	0.33	1.77	8.62	16.23
	$\omega_L(\pi/2)$	4.82	0.24	0.54	1.30	1.73	0.38	2.10	10.40	19.81
	$\omega_T(\pi/8)$	4.36	1.14	3.37	9.42	13.43	0.01	0.02	0.22	0.66
	$\omega_T(\pi/4)$	4.18	1.14	3.36	9.41	13.41	0.01	0.15	0.77	2.36
	$\omega_T(3\pi/8)$	4.19	1.14	3.36	9.41	13.41	0.01	0.26	1.40	4.22
	$\omega_T(\pi/2)$	4.14	1.13	3.36	9.40	13.41	0.01	0.17	1.68	5.06
Xe										
[001]	$\omega_L(\pi/4)$	15.28	0.71	1.86	11.32	21.17	0.05	0.17	0.31	0.32
	$\omega_L(\pi/2)$	14.20	0.39	1.06	6.59	12.51	0.16	0.65	1.38	1.51
	$\omega_L(3\pi/4)$	13.43	0.11	0.30	1.93	3.73	0.29	1.29	3.23	3.84
	$\omega_L(\pi)$	13.17	0	0	0	0	0.34	1.64	4.44	5.51
	$\omega_T(\pi/4)$	11.12	0.48	0.06	3.95	10.34	0.01	0.11	0.08	0.48

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[001]	$\omega_T(\pi/2)$	11.16	0.28	0.04	2.30	5.93	0.04	3.30	0.31	1.82
	$\omega_T(3\pi/4)$	11.19	0.08	0.01	0.67	1.70	0.07	0.78	0.69	3.72
	$\omega_T(\pi)$	11.20	0	0	0	0	0.08	0.61	0.95	4.85
[110]	$\omega_L(\pi/4)$	11.41	0.47	0.06	3.74	9.64	0.03	0.71	0.03	0.42
	$\omega_L(\pi/2)$	12.12	0.27	0.03	1.93	4.77	0.15	1.53	1.48	0.23
	$\omega_{T_1}(\pi/4)$	8.33	1.04	6.31	64.66	200.535	0	0.12	2.09	3.81
	$\omega_{T_1}(\pi/2)$	9.66	0.55	3.02	23.60	51.43	0	0.10	4.16	9.94
	$\omega_{T_2}(\pi/4)$	14.62	0.20	0.79	4.33	7.98	0.12	0.45	1.11	1.39
	$\omega_{T_2}(\pi/2)$	13.64	0.16	0.68	3.84	7.13	0.26	1.14	2.76	3.19
[111]	$\omega_L(\pi/8)$	14.83	0.06	0.50	2.37	4.20	0.06	0.21	0.58	0.77
	$\omega_L(\pi/4)$	14.37	0.05	0.49	2.34	4.15	0.19	0.76	2.07	2.77
	$\omega_L(3\pi/8)$	14.02	0.05	0.49	2.32	4.11	0.32	1.33	3.71	4.98
	$\omega_L(\pi/2)$	13.90	0.05	0.48	2.31	4.09	0.37	1.58	4.44	5.98
	$\omega_T(\pi/8)$	9.69	0.24	2.98	20.53	43.63	0	0.12	0.91	2.00
	$\omega_T(\pi/4)$	9.63	0.24	2.97	20.47	43.46	0	0.51	3.26	7.01
	$\omega_T(3\pi/8)$	9.64	0.24	2.97	20.47	43.47	0	1.18	5.83	12.34
	$\omega_T(\pi/2)$	9.62	0.24	2.97	31.51	43.41	0	1.42	2.02	14.64

Примечание: $\delta = \frac{\omega(M2) - \omega(M1)}{\omega(M1)} \cdot 100\%$, $\delta_i = \frac{|\omega(M2) - \omega(M3)|}{\omega(M2)} \cdot 100\%$, $\gamma_i = \frac{|\omega(M3) - \omega(M3a)|}{\omega(M3)} \cdot 100\%$ ($i = 0, 1, 2, 3$ соответственно сжатию $\Delta V/V_0 = 0.0; 0.3; 0.6; 0.7$).

В [2] было отмечено, что из-за компенсации вкладов от эффектов неадиабатики и вторых соседей нет смысла усложнять в дальнейшем расчеты, так как самая простая модель М2 ближе всего к самой сложной М5.

К сожалению, в настоящее время только начинается экспериментальное изучение фоновых спектров при больших давлениях [3,6,17], поэтому проведем сравнение с единственно имеющимся экспериментом для Ag при небольших давлениях.

Таблица 3

Экспериментальные и теоретические фоновые частоты ω (meV) кристаллического Ag в направлении $[00\xi]$ при сжатии $\Delta V/V_0 = 0.246$ ($a = 4.842 \text{ \AA}$, $p = 2.6 \text{ GPa}$)

$\omega(00\xi)$	Эксперимент [17]	Расчет в модели М3	$\delta, \%$	Расчет в модели М3а	$\delta, \%$
$\omega_L\left(00\frac{1}{4}\right)$	6.92	6.79	1.9	6.77	2.2
$\omega_T\left(00\frac{1}{4}\right)$	4.18	4.50	7.6	4.46	6.7
$\omega_L\left(00\frac{1}{2}\right)$	12.65	12.60	0.4	12.43	1.7
$\omega_T\left(00\frac{1}{2}\right)$	7.63	8.33	9.2	8.22	7.7
$\omega_L\left(00\frac{3}{4}\right)$	16.3	16.48	1.1	16.06	1.5
$\omega_T\left(00\frac{3}{4}\right)$	10.06	10.90	8.3	10.75	6.8
$\omega_L(001)$	17.39	17.84	2.6	17.24	0.9
$\omega_T(001)$	10.93	11.81	8.0	11.64	6.5

Примечание: $D = 0.2499$; $H = -0.14825$; $G = 1.08256$; $F = -2.0828 \cdot 10^{-3}$; $E = 2.275 \cdot 10^{-2}$; $g = -36.33$; $h = 13.0$; δ – относительная погрешность,

$$\delta = \left| \frac{\omega_{\text{exp}} - \omega_{\text{theor}}}{\omega_{\text{exp}}} \right| \cdot 100\% .$$

В табл. 3 приведены экспериментальные [17] и рассчитанные значения фоновых частот в моделях М3 и М3а. Сжатие выбрано $\Delta V/V_0 = 0.246$, что отвечает экспериментальному параметру решетки (ребро куба $a_{\text{exp}} = 4.845 \text{ \AA}$, $p = 3.1 \text{ GPa}$ [17], $a_{\text{theor}} = 4.842 \text{ \AA}$, $p = 2.6 \text{ GPa}$ [12]). Согласие вполне удовлетворительное. Видно, что относительная погрешность δ меньше при учете неадиабатических вкладов. Особенно характерна точка X, в которой учет электрон-фононного взаимодействия делает согласие ω_{theor} и ω_{exp} почти идеальным. Поперечная ветвь описывается несколько хуже, чем продольная. Авторы [15] оценивают погрешность эксперимента от 4 до 17% при $p = 3.1 \text{ GPa}$

(экспериментальный параметр решетки $a_{\text{exp}} = 4.845 \text{ \AA}$). На наш взгляд, это слишком большая погрешность, чтобы делать вывод о важности роли нецентрального неаддитивного трехчастичного взаимодействия. Более точный эксперимент подтвердил выполнение соотношения Коши, а следовательно, и центральный характер взаимодействия в КИГ [5]. На этом фоне роль неадиабатических эффектов (электрон-фононные взаимодействия) представляется более важной, а предложенная в нашем цикле теория – более адекватной, чем расчеты с модельными потенциалами [17].

5. Заключение

В данном цикле «Элементарные колебания в кристаллах инертных газов» использован общий подход к построению адиабатического потенциала (см. [1] и ссылки там). Рассмотрение в этих работах основано на самых общих принципах квантовой теории твердого тела, не ограничено конкретной моделью и предоставляет возможность для построения адекватной модели межатомного взаимодействия в кристаллах с сильной связью.

Такой подход к построению адиабатического потенциала E ряда Ne–Xe позволяет выяснить наиболее важные взаимодействия в них, т.е. структуру межатомных потенциалов. Обоснованная достаточно точная форма адиабатического потенциала получена в предположении парного межатомного взаимодействия, но может быть обобщена на случай для n -атомного взаимодействия.

В настоящем цикле работ исследованы шесть моделей межатомного взаимодействия в КИГ. Показано, что модели M2 для Ar, Kr, Xe и M4 – для Ne являются адекватными, основаны на ясных физических принципах, содержат четко сформулированные приближения и удовлетворительно описывают фононные частоты при конечных давлениях и температурах. При больших давлениях лучшими являются модели, учитывающие электрон-фононное взаимодействие (M3a, M5 – для Ne и M3a – для остальных КИГ).

В [18] 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 [14] нами был оценен вклад трехчастичного $V_{sr}^{(3)} \sim S^3$ как 0.1 от $V_{sr} \sim S^2$. Анализ, проведенный в [5], показал, что выполнение соотношения Коши для Kr при $p \leq 8 \text{ GPa}$ подтверждает центральный характер сил в КИГ, а следовательно, и возможность использовать потенциал (1) для описания атомных свойств КИГ при $p \neq 0$.

Для построения потенциала Ne необходимо рассмотрение парных слагаемых высших степеней по S , в то время как для остальных кристаллов достаточен учет членов $\sim S^2$. Это объясняется тем, что потенциал короткодействия $V^{\text{к.д.}}$ является малой разностью больших величин [14]:

$$v^{\text{к.д.}} = v_+^{\text{к.д.}} + v_-^{\text{к.д.}}$$

и для кристаллов Ag, Kг и Хе составляет 40–50% от $v_+^{\text{к.д.}}$. В то же время для Ne отношение $v_-^{\text{к.д.}}/v_+^{\text{к.д.}}$ составляет 20–25%. Следовательно, для кристаллов Ag, Kг и Хе слагаемые высших степеней S являются малыми поправками, тогда как для потенциала Ne их вклад сравним с членами $\sim S^2$.

Таким образом, развитая теория позволяет вычислить короткодействующий потенциал отталкивания индивидуально для каждого кристалла ряда Ne–Хе без каких-либо подгоночных или вариационных параметров.

Неэмпирический расчет короткодействующего потенциала отталкивания, на наш взгляд, является основным требованием к теории, претендующей на адекватное описание свойств вещества под давлением.

С другой стороны, разумно введенные параметры теории (A , C и β) [10,11] при условии аналитически полученной функциональной зависимости дальнедействующего и перекрестного потенциалов позволяют обойтись без громоздких расчетов трехчастичных сил и квадрупольного взаимодействия. Хотя перечисленные взаимодействия в кристалле принципиально важны, они не играют решающей роли при формировании атомных свойств КИГ под давлением. Выбор параметров потенциалов из условий совпадения с экспериментальными значениями энергии связи и сдвиговой упругой постоянной C_{44} , вычисленных с экспериментальной постоянной решетки при $p = 0$, благодаря адекватной форме потенциала каждого кристалла обеспечивает хорошее согласие при $T = 0$ с экспериментом, во-первых, спектра частот $\omega_\lambda(\mathbf{k})$ и, во-вторых, кривых $p(\Omega)$ и $B_{ij}(\Omega)$, в отличие от простых потенциалов [19].

Нулевые колебания играют существенную количественную роль в формировании свойств лишь Ne. При этом более всего они влияют на энергию связи и упругие постоянные B_{33} и B_{11} . В Ag нулевые колебания не столь значительны, но их вклад в энергию связи и упругую постоянную B_{33} следует учитывать. Свойства Kг и Хе при $T = 0$ почти целиком определяются статической решеткой. Заметим, что относительная малость величины B_{44}^{zp} для всего ряда кристаллов – следствие сильной компенсации положительного вклада четверных ангармонизмов отрицательным вкладом тройных (см. [1]). Расчет фононных частот для всего ряда КИГ позволил определить важность различных взаимодействий во всем этом ряду. Ne, являясь типичным представителем Low-Z materials, выпадает из этого ряда. В нем наряду с квантовыми эффектами, проявляющимися при $T = p = 0$, наблюдаются интересные эффекты, проявляющиеся при больших давлениях, а именно, в нем наиболее заметны неадиабатические эффекты и вклад членов высших порядков по S в V_{sr} . Для остальных кристаллов можно ограничиться $V_{sr} \sim S^2$. Вклад от электрон-фононного взаимодействия в частоты также уменьшается в ряду Ne–Хе.

Нужно отметить, что фононные частоты служат очень чувствительной характеристикой кристалла (в отличие от макросвойств, являющихся инте-

гральной функцией от ω). Это дало возможность выявить роль членов высших порядков по S в V_{sr} даже при небольших сжатиях более наглядно, чем при расчете зонной структуры Ne [15].

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 динамической теорией кристаллической решетки, учитывающей деформацию электронных оболочек атомов, развитой К.Б. Толпыго.

1. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТВД **13**, № 4, 7 (2003).
2. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **14**, № 3, 7 (2004).
3. *M. Krisch, J. Raman*, Spectrosc. **34**, 628 (2003).
4. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **44**, 1309 (2002).
5. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТТ **46**, 245 (2004).
6. *В.В. Karki, R.M. Wentzcovitch*, Phys. Rev. **B68**, 224304 (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 **14**, 2867 (1972).
10. *В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФНТ **8**, 94 (1982).
11. *В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **23**, 1581 (1981).
12. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **43**, 1292 (2001).
13. *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).
14. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **17**, 102 (1975).
15. *В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова*, ФТТ **40**, 1464 (1998).
16. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТВД **11**, № 4, 7 (2001).
17. *F. Occelli, M. Krisch, P. Loubeyre, F. Sette, R. Le Toullec, C. Masciovecchio, J.-P. Rueff*, Phys. Rev. **B63**, 224306 (2001).
18. *K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll*, Phys. Rev. **B60**, 7905 (1999).
19. *D. Acocella, G.K. Horton, E.R. Cowley*, Phys. Rev. **B61**, 8753 (2000).

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

ELEMENTARY OSCILLATIONS IN INERT-GAS CRYSTALS. 3. PHONON FREQUENCIES OF COMPRESSED CRYSTALS

Dynamics of the inert-gas crystal lattice has been investigated within the first principles in the wide pressure range and with nonadiabatic effects taken into account. For the whole of Ne–Xe series the phonon frequencies have been calculated for $P \neq 0$. Investigation of the role of different interactions has shown that the difference in models is the most appreciable at Brillouin zone boundary. At high compression the phonon spectrum

in direction Δ is deformed, the longitudinal mode becomes «soft» due to the electron-phonon interaction. Theoretical phonon frequencies agree well with the available experimental values for Ar with $P = 3.1$ GPa.

Fig. 1. Potential of short-range repulsion V_{sr} and overlap integrals squared S^2 for Ar, Kr, Xe as a function of compression $\Delta V/V_0$

Fig. 2. Phonon dispersion curves for Ne–Xe series in symmetrical directions of wave vector \mathbf{k} . Solid curves 1 and 3, 5 and 6, 7 and 8, 9 and 10 – respective transverse and longitudinal branches in directions Δ and Λ (for direction Σ the designation is the same) calculated within model M2 for $\Delta V/V_0 = 0.0; 0.3; 0.6; 0.7$. Solid curves 2 and 4 – calculation within model M1 for $\Delta V/V_0 = 0$. Dotted curves 11 and 12 – longitudinal and transverse branches calculated within model M3a for $\Delta V/V_0 = 0.7$