

Ab initio расчеты фононных частот и связанных с ними свойств кристаллического Ne под давлением

Е.П. Троицкая¹, Вал.В. Чабаненко¹, Е.Е. Горбенко², Н.В. Кузовой^{1,2}

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: zero@zero.fti.ac.donetsk.ua

²Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина
E-mail: e_g81@mail.ru

Статья поступила в редакцию 5 января 2009 г., после переработки 21 мая 2009 г.

Представлены теоретические *ab initio* исследования динамики и термодинамики сжатого кристалла Ne в модели, явно учитывающей деформацию электронных оболочек в дипольном приближении. С помощью динамической матрицы на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания и интегрирования по точкам главного значения в зоне Бриллюэна рассчитываются удельная теплоемкость сжатого Ne, температура Дебая и среднеквадратичное смещение в гармоническом приближении. Полученные температурные зависимости находятся в хорошем согласии с имеющимся экспериментом при нулевом давлении.

Представлено теоретичні *ab initio* дослідження динаміки та термодинаміки стисненого кристалла Ne у моделі, що явно враховує деформацію електронних оболонок у дипольному наближенні. За допомогою динамічної матриці на основі неемпіричного короткодіючого потенціалу відштовхування та інтегрування по точкам головного значення в зоні Бриллюэна розраховуються питома теплоємність стисненого Ne, температура Дебая й середньоквадратичний зсув у гармонічному наближенні. Отримані температурні залежності добре погоджуються з наявним експериментом при нульовому тиску.

PACS: **62.50.-p** Высокие давления в твердых телах и жидкостях;
62.50.Ef Волновые эффекты в твердых телах и жидкостях;
64.10.+h Общая теория уравнения состояния и фазовое равновесие;
64.30.-t Уравнения состояний удельных веществ.

Ключевые слова: кристаллы инертных газов, динамическая матрица, фононные частоты, решеточная теплоемкость, температура Дебая, нулевые колебания, среднеквадратичное смещение.

1. Введение

Интерес к фононным методам в последние годы связан с развитием техники высоких давлений и новых методов экспериментального изучения фононных спектров под давлением (см. [1] и ссылки там). Начиная с середины 1980-х годов, неупругое рассеяние рентгеновских лучей (inelastic x-ray scattering — IXS) с энергией разрешения \sim мэВ ($1 \text{ мэВ} = 8,066 \text{ см}^{-1}$) становится признанным методом исследования фононной дисперсии, применяемой ко все более широкому кругу систем. IXS дополняет хорошо зарекомендовав-

шие себя спектроскопические методы неупругого нейтронного рассеяния (inelastic neutron scattering — INS) в случаях, когда нейтронные техники трудноприменимы. Малый размер источника и разброс пучка лучей в современных синхронных источниках открывают возможность изучения материалов малых объемов вплоть до 10^{-3} мм^3 . Это представляет особый интерес при изучении вещества под высоким давлением, так как становится возможным использовать технику ячеек алмазных наковален (diamond anvil cells — DAC) и поэтому при измерении фононных частот методом IXS расширить диапазон давлений до 100 ГПа и

выше. Первые IXS эксперименты, использующие DAC, были представлены на поликристаллическом CdTe до 7,5 ГПа в 1997 году (см. [1], стр. 629) и монокристаллическом Ag до 20 ГПа в 2001 году [2].

Описание сжатого вещества зачастую требует пересмотра основных положений и приближений теории. Широкое распространение получили такие методы вычисления фононных (и иных) спектров твердых тел, как метод якобиевых матриц [3–5]; замороженных фононов [6]; всевозможные кластерные методы (метод фрагментов см., например, в [7]); методы молекулярной динамики (см. обзор [8] и ссылки там). В работе [9] представлено восстановление фононных кривых некоторых ГЦК кристаллов по модулям упругости.

Кристаллический Ne является вторым элементом после He в ряду кристаллов инертных газов (КИГ) и относится к группе «low-Z materials» (LZM) — веществ, содержащих элементы с малым атомным номером (low-atomic number Z) наряду с гелием, водородом, их твердыми растворами (Ar–He, H₂–Ne и др.). Эта группа выделена исследователями, занимающимися большими давлениями, так как LZM обладают большой сжимаемостью, что приводит к значительному изменению постоянной решетки под давлением. Структурная простота делает эти кристаллы незаменимыми объектами при тестировании теории и изучении квантовых эффектов, которые в LZM играют существенную роль [10].

Адиабатический потенциал, необходимый для построения динамики кристаллических решеток, может быть рассчитан из первых принципов, либо аппроксимирован известной функцией расстояния, т.е. использован метод межатомных модельных (эмпирических) потенциалов (обзор таковых представлен, например, в [11], см. также [12–14]).

В работе [15] на основании исследований термических и упругих свойств твердого Ne с помощью лучших реалистических межатомных потенциалов и методов сделан вывод, что ни один из них не обеспечивает достаточно хорошего согласия с экспериментальными данными. Однако в последнее время появились работы, демонстрирующие идеальное согласие теории и эксперимента. Так, в работе [16] был использован потенциал Азиза–Сламана [14] наряду с дальнедействующим трехчастичным взаимодействием Аксельрода–Теллера и короткодействующим трехчастичным обменным взаимодействием (см. ссылки в [16]) для определения уравнения состояния (EOS) в кристаллах инертных газов при высоком давлении. Полученные EOS полностью соответствуют экспе-

риментальным результатам в широком диапазоне давлений. В работе [17] представлены исследования динамики решетки при нулевом давлении Ne, Ar и Kr, использующие так называемые расширенные потенциалы Леннарда-Джонса (extended LJ-type — ELJ)*, полученные в работе [18] (см. далее по тексту формулу (8)).

В первопринципных методах не используются подгоночные параметры и феноменологические модели, необходимо знание только элементного состава и геометрии кристаллической решетки. Один из таких методов — метод расчета физических свойств кристалла по теории функционала плотности (density-functional theory — DFT). Как известно, основная переменная DFT — электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$, которая, согласно теореме Хоэнберга–Кона [19], полностью определяет все свойства электронной структуры системы.

В [20] методом DFT для Xe были рассчитаны динамические и термодинамические свойства под давлением. Этот метод дает хорошие результаты в сложных системах (см., например, обзор [21] и ссылки там).

Второй подход в DFT, детально разработанный (для ионных кристаллов) в основном Е.Г. Максимовым с соавторами [21], представляет собой метод поляризуемого и деформируемого иона. Он основан на сумме плотностей перекрывающихся ионов. В этом подходе выражение для динамической матрицы кристалла формально совпадает с полученным в наиболее общей феноменологической модели поляризуемых и деформируемых ионов. Отличие заключается в том, что все входящие в рассмотрение величины и матрицы вычисляются в рамках предложенного варианта метода DFT без использования каких-либо подгоночных параметров. Метод поляризуемого и деформируемого иона в DFT идентичен первопринципному подходу, развитому К.Б. Толпыго.

В цикле работ [22–26], в рамках модели К.Б. Толпыго, явно учитывающей деформацию электронных оболочек в дипольном приближении, исследовались фононные дисперсионные кривые ряда Ne–Xe, а также термодинамические свойства Kr и Xe при различных давлениях с учетом электрон-фононного взаимодействия.

В настоящей работе с помощью динамической матрицы, построенной на основе неэмпирического короткодействующего потенциала, рассчитаны фононные частоты сжатого кристаллического Ne. Энергия нулевых колебаний, теплоемкость рассчитываются в гармоническом приближении при различных давлениях. Проведены исследования квантовых эффектов.

* «These two-body potentials were constructed by fitting pointwise *ab initio* calculations for the diatomics of Kr, Ar, Ne, and He to an extension of the LJ formula» [17].

2. Динамическая матрица и фононы Ne в модели деформируемых атомов

В модели деформируемых атомов К.Б. Толпыго кристалл рассматривается как совокупность N точечных остовов валентности Z (ядро и внутренние электроны) и оболочек, каждая из которых состоит из Z валентных электронов, взаимодействующих не только с остовами, но и между собой. Нижайший уровень энергии электронной подсистемы представляет собой адиабатический потенциал для движения ядер. Изменение состояния электронов кристалла при смещениях ядер из равновесных положений учитывается добавкой примеси возбужденных состояний к ψ -функции основного состояния электронной подсистемы. Деформация атомов, т.е. изменение состояния каждого атома l , характеризуется тремя параметрами — составляющими дипольного момента его электронной оболочки \mathbf{P}^l [27–29]:

$$H_{\min} = \sum_l \left\{ \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \beta^l \mathbf{P}^l + \frac{1}{2} \sum_{l' \neq l} K(\mathbf{P}^l, \mathbf{P}^{l'}) + E \right\}. \quad (1)$$

Здесь α — коэффициент поляризуемости, β^l — амплитуда электрон-фононного взаимодействия, третья слагаемое — диполь-дипольное взаимодействие. Первые три слагаемых обязаны своим происхождением флуктуационным деформациям электронных оболочек и описывают электрон-колебательное взаимодействие. В неэмпирической версии модели К.Б. Толпыго для E используется простая форма адиабатического потенциала КИГ [30]

$$E = \frac{1}{2} \sum_R \left\{ V_{sr}(R) - \frac{C}{R^6} [1 - f(x)] \right\},$$

$$f(x) = A \exp[-\beta(x-1)], \quad x = R/R_0,$$

где C — постоянная Ван дер Ваальса, $f(x)$ — функция, обусловленная перекрытием электронных оболочек атомов, R — расстояние между ближайшими соседями в сжатом кристалле, $R_0 = \sqrt{2}a$ — расстояние между ближайшими соседями в несжатом кристалле, a — параметр решетки.

Короткодействующее отталкивание $V_{sr}(r)$ играет основную роль при расчете атомных свойств сжатых кристаллов. Поэтому важно рассчитать $V_{sr}(r)$ как можно точнее, что и было сделано в [31,32].

Для нахождения фононных частот в любой точке зоны Бриллюэна (BZ) необходимо построить динамическую матрицу. В модели К.Б. Толпыго помимо смещений остовов, описываемых дипольным моментом $\mathbf{p} = e\mathbf{u}$, введены внутренние степени свободы \mathbf{P} , характеризующие состояния электронных оболочек. Поэтому для определения собственных частот имеются две группы уравнений:

$$\begin{aligned} M\omega^2 p_\alpha &= \sum_\beta (A_{\alpha\beta} p_\beta + B_{\alpha\beta} P_\beta), \\ m\omega^2 P_\alpha &= \sum_\beta (B_{\beta\alpha}^* p_\beta + C_{\alpha\beta} P_\beta), \end{aligned} \quad (2)$$

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. Таким образом, удобно ввести некоторую матрицу

$$D = \begin{pmatrix} D^{(1)} & D^{(2)} \\ D^{(2)} & D^{(3)} \end{pmatrix}, \quad (3)$$

каждый элемент которой представляет собой матрицу 3×3 :

$$\begin{aligned} D^{(1)} &= \begin{pmatrix} A_{11}(\mathbf{k}) & A_{12}(\mathbf{k}) & A_{13}(\mathbf{k}) \\ A_{21}(\mathbf{k}) & A_{22}(\mathbf{k}) & A_{23}(\mathbf{k}) \\ A_{31}(\mathbf{k}) & A_{32}(\mathbf{k}) & A_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \\ D^{(2)} &= \begin{pmatrix} B_{11}(\mathbf{k}) & B_{12}(\mathbf{k}) & B_{13}(\mathbf{k}) \\ B_{21}(\mathbf{k}) & B_{22}(\mathbf{k}) & B_{23}(\mathbf{k}) \\ B_{31}(\mathbf{k}) & B_{32}(\mathbf{k}) & B_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \\ D^{(3)} &= \begin{pmatrix} C_{11}(\mathbf{k}) & C_{12}(\mathbf{k}) & C_{13}(\mathbf{k}) \\ C_{21}(\mathbf{k}) & C_{22}(\mathbf{k}) & C_{23}(\mathbf{k}) \\ C_{31}(\mathbf{k}) & C_{32}(\mathbf{k}) & C_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь элементы этих матриц A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} представляют собой выражения, отвечающие за фононный, электронный и электрон-фононный вклады в динамическую матрицу соответственно.

Например,

$$\begin{aligned} A_{11}(\mathbf{k}) &= 2\lambda H [3 - \cos \pi k_x \cos \pi k_y - \\ &\quad - \cos \pi k_x \cos \pi k_z - \cos \pi k_y \cos \pi k_z] + \\ &\quad + 2\lambda G [2 - \cos \pi k_x \cos \pi k_y - \cos \pi k_x \cos \pi k_z] + 2\lambda B \chi_{11}(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} B_{11}(\mathbf{k}) &= 2\lambda h [3 - \cos \pi k_x \cos \pi k_y - \\ &\quad - \cos \pi k_x \cos \pi k_z - \cos \pi k_y \cos \pi k_z] + \\ &\quad + 2\lambda g [2 - \cos \pi k_x \cos \pi k_y - \cos \pi k_x \cos \pi k_z], \end{aligned} \quad (6)$$

$$C_{11}(\mathbf{k}) = 2\lambda [A^{-1} - \phi_{11}(\mathbf{k})], \quad (7)$$

где $\lambda = e^2 / 2a^3$, e — заряд электрона, $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ и $\phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ — структурные суммы, H , G — силовые параметры (первая и вторая производные от $V_{sr}(R)$), g и h — параметры электрон-фононного взаимодействия, B — кон-

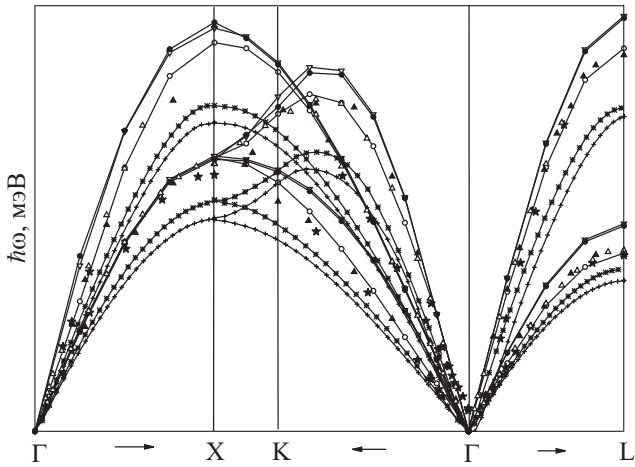


Рис. 1. Фононные частоты $\hbar\omega(\mathbf{k})$ в симметричных направлениях волнового вектора \mathbf{k} для Ne при нулевом давлении ($p = 0, u = 0$). Расчеты: в моделях М1 (○), М3а (▽) и М5 (●), с потенциалом Леннарда-Джонса [17] (+), с расширенным потенциалом Леннарда-Джонса [17] (*). Эксперимент: [34] (★), [35] (Δ), [36] (▲).

станта Ван дер Ваальса, $A = \alpha / a^3$ — безразмерная поляризуемость атома [25].

Таким образом, диагонализация матрицы D даст нам фононные частоты в любой точке ВЗ.

В недавней работе [17] авторы представили расчеты фононного спектра при нулевом давлении для Ne, Ar и Kr, рассчитанные на основе потенциала Леннарда-Джонса и расширенного потенциала Леннарда-Джонса.

Потенциальная энергия решеток выражена как сумма двухчастичных межатомных потенциалов $V^{(2)}(r)$:

$$V_{ELJ}^{(2)}(r_{ij}) = \sum_{k=1}^n c_{2k+4} r_{ij}^{-2k-4}, \quad (8)$$

где r_{ij} — межатомное расстояние между атомами i и j ; c_{2k+4} — подгоночные параметры, для случая $n = 6$ представленные в [18].

На рис. 1 изображены результаты [17] и рассчитанный нами фононный спектр Ne в классической версии модели К.Б. Толпыго [33] (модель М1), в моделях М3а и М5*. Как видно на рисунке, результаты весьма интересные. Расчеты с использованием расширенного потенциала Леннарда-Джонса дают лучшее согласие с экспериментом, чем с использованием классического потенциала Леннарда-Джонса, но все же расчеты в теории К.Б. Толпыго (М1) и в модели М3а, как и в М5, лучше ложатся на экспериментальные кривые

[34–36]. Особенно это заметно на поперечных ветвях направлений $\Delta [001]$ и $\Lambda [111]$.

Для вычисления интегралов по зоне Бриллюэна можно использовать метод Чади–Козна [37]. Сущность этого метода состоит в замене интеграла по зоне Бриллюэна суммой значений подынтегральной функции в особых точках (точках главного значения), найденных теоретико-групповыми методами [38].

В работе [37] авторы предложили метод генерирования этих точек на основе двух точек главного значения \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 для определения искомой функции $f(\mathbf{k})$ в кристалле:

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{4} [3f(\mathbf{k}_1) + f(\mathbf{k}_2)], \quad (9)$$

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

В табл. 1 приведены рассчитанные в моделях М3 и М3а частоты $\hbar\omega_\lambda(\mathbf{k}_i)$ для Ne при сжатиях $u = \Delta V / V_0$ ($\Delta V = V_0 - V, V_0$ — объем при нулевом давлении, V — объем при $p \neq 0$) от 0 до 0,7, необходимые для вычисления термодинамических свойств и энергии нулевых колебаний по двухточечной схеме Чади–Козна (9). В моделях М3 и М3а использовано приближение вторых соседей, в модели М3а, кроме того, учитывалось элек-

Таблица 1. Фононные частоты $\hbar\omega_\lambda(\mathbf{k}_i)$ [мэВ] в моделях М3 и М3а при разных степенях сжатия для неона в точках $\mathbf{k}_1[3/4, 1/4, 1/4]$ и $\mathbf{k}_2[1/4, 1/4, 1/4]$

$\Delta V / V_0$		0	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$a, \text{Å}$		2,231	1,980	1,882	1,771	1,644	1,489
$p, \text{ГПа}$	М3	0,126	2,402	5,911	15,644	47,049	174,863
	М5	0,145	2,120	4,886	12,145	34,824	128,481
М3	\mathbf{k}_1	5,026	12,451	16,424	22,263	31,313	46,44
		4,292	10,413	13,661	18,422	25,765	37,951
		6,727	17,131	22,745	31,017	43,898	65,576
	\mathbf{k}_2	3,087	6,096	7,941	10,655	14,843	21,838
		3,087	6,096	7,941	10,655	14,843	21,838
		6,079	13,173	17,55	24,007	34,083	51,108
М3а	\mathbf{k}_1	4,291	10,406	13,647	20,486	25,839	37,954
		5,025	12,410	16,283	19,212	38,038	44,606
		6,721	16,962	22,266	29,016	41,391	54,067
	\mathbf{k}_2	2,582	6,095	7,931	10,664	14,905	22,172
		2,582	6,095	7,931	10,664	14,905	22,172
		5,083	13,098	17,35	23,294	32,207	44,749

* Частоты в модели М5 рассчитаны на основе неэмпирического короткодействующего потенциала V_{sr} , включающего весь ряд по парным интегралам перекрытия $S(V_{sr} \sim S^n)$, в моделях М3 и М3а — $V_{sr} \sim S^2$ (см. подробнее в [23,24]).

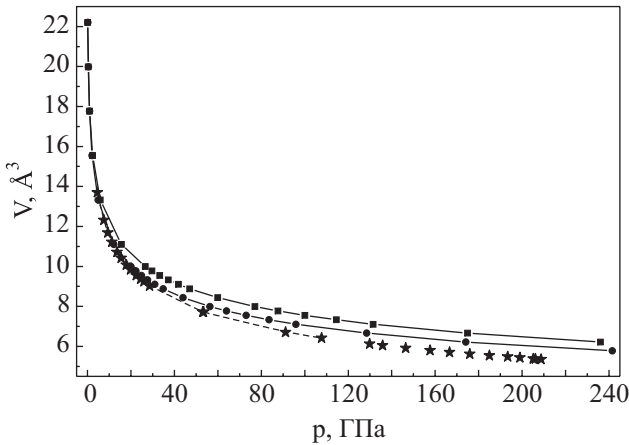


Рис. 2. Уравнение состояния для кристаллического Ne. Расчеты при $T = 0$ К: в моделях М3 (■) и М5 (●), с учетом трехчастичного взаимодействия [16] (штриховая линия). Эксперимент: [39] (★).

трон-фононное взаимодействие. Вместе с тем, в табл. 1 приведено также давление, соответствующее различной степени сжатия, рассчитанное в моделях М3 и М5 [32]. Для наглядности на рис. 2 показаны EOS, рассчитанные нами, и эксперимент [39]. Как видно, использование базиса точно ортогонализированных волновых функций при расчете V_{sr} (модель М5) улучшает согласие с экспериментом при высоком давлении (погрешность менее 10%). Результаты работы [17] (EOS для Ne), как отмечалось во Введении, практически совпадают с экспериментом. Подробное сравнение с другими теориями представлено в [33].

3. Решеточная теплоемкость Ne и температура Дебая

Решеточная теплоемкость (C_V) в гармоническом приближении описывается известной формулой:

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

$$n_{\lambda}(\mathbf{k}) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k})}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad (10)$$

где $R = k_B N_A$; $k_B = 1,3806662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана; N_A — число Авогадро; $\Omega = 2a^3$ — объем элементарной ячейки для КИГ в ГЦК фазе; $\omega_{\lambda}(\mathbf{k})$ — частота фононной ветви λ в зависимости от волнового вектора \mathbf{k} .

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

$$\theta(T) = \left(\frac{12\pi^4}{5} \right)^{1/3} T \left(\frac{R}{C_V} \right)^{1/3}. \quad (11)$$

Нетрудно заметить, что при $T = 0$ $\theta(0) = \theta_D$.

На рис. 3,а представлен сравнительный график решеточной теплоемкости в зависимости от температуры при нулевом давлении Ne. До $T \sim 10$ К все теоретические расчеты близки между собой и хорошо согласуются с экспериментом [40,41]. В области температур от 10 К до температуры плавления T_{m0} наилучшее согласие с экспериментом дают расчеты в модели М1 (с параметрами из [33]) и расчеты [17] на основе расширенных *ab initio* двухчастичных потенциалов Леннарда-Джонса [18].

Поскольку $C_V(T)$ однозначно определяется фононным спектром во всей ВЗ, ясно, что лучшее согласие с экспериментом по теплоемкости должны давать теории, наиболее точно описывающие фононный спектр.

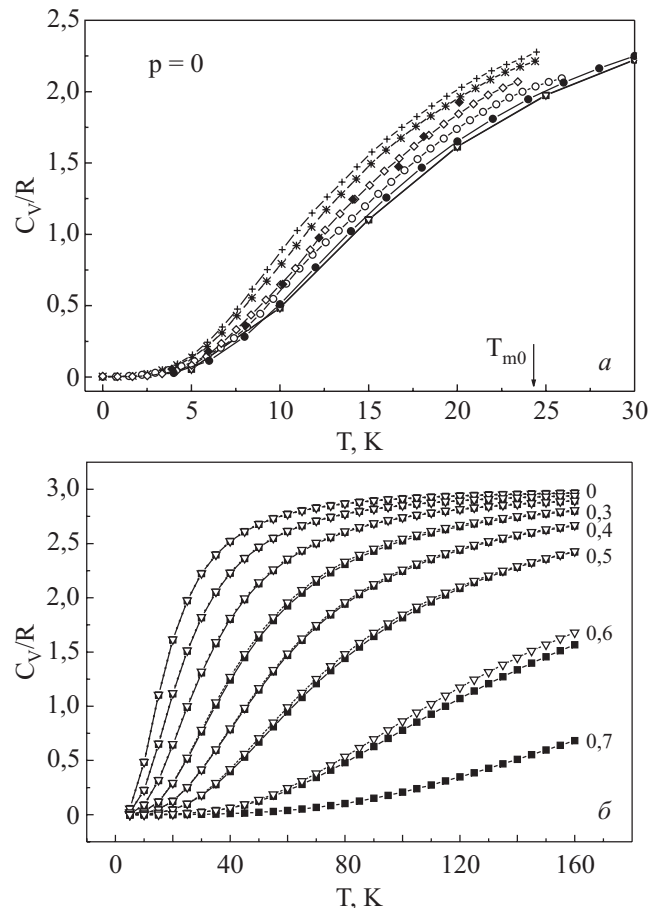


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости $C_V(T)$ неона: при нулевом давлении (а), при различных сжатиях от $u = 0$ до 0,7 (б). Расчеты: в модели М3 (■). Эксперимент: [40] (◇), [41] (◆). Стрелкой обозначена температура плавления при $p = 0$ ($T_{m0} = 24,6$ К). Остальные обозначения, как на рис. 1.

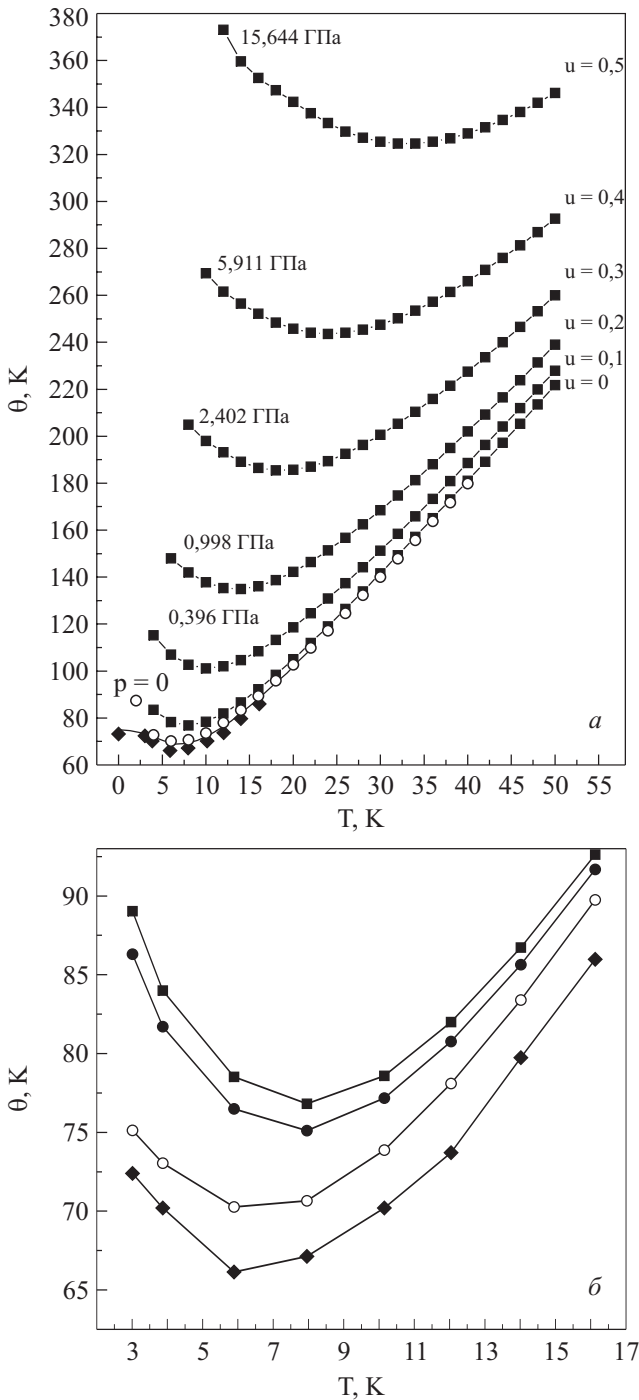


Рис. 4. Температурная зависимость $\theta(T)$ Ne: при разных давлениях (а), при нулевом давлении (б). Расчеты: в моделях М1 (символы 10 точек в схеме Чади-Коэна, линия 408 точек) (○), М3а (■), М5 (●). Эксперимент: [41] (◆).

В работе [33] показано, что классическая версия теории К.Б. Толпыго (модель М1), параметры которой определялись из минимума среднеквадратичного отклонения для $\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ (в симметричных направлениях), приводит к лучшему согласию по сравнению с теорией [42], в которой использовался потенциал Леннар-

да-Джонса с параметрами, определенными только по значениям энергии связи и постоянной решетки. Этого явно недостаточно для хорошего воспроизведения фоновых частот. Мы не приводим эти теоретические результаты для $C_V(T)$, как и из работы [43], в которой использовалась оболочечная модель кристалла, поскольку эти результаты еще хуже согласуются с экспериментом (по-видимому, неудачен выбор параметров теории или метод расчета).

Температурные зависимости теплоемкости при различных давлениях показаны на рис. 3,б. Следует отметить (и это видно на рисунке), что с ростом сжатия значения C_V уменьшаются в соответствующих температурных интервалах, они не достигают предельного значения $3R$ и меняется вид кривой. Вклад электрон-фононного взаимодействия в Ne заметен при сжатии $u = 0,6$ ($p = 47,05$ ГПа), причем в том температурном интервале, пока величина C_V еще не подошла к значению $2,9R$.

Температурная зависимость температуры Дебая $\theta(T)$ Ne при разных давлениях, которая рассчитывалась по формуле (11), представлена на рис. 4. Сопоставление расчетных значений $\theta(T)$ (рис. 4,б) при нулевом давлении с экспериментальными [41] показывает правильность общего хода этой зависимости в достаточно широком температурном интервале 0–20 К. Это свидетельствует о том, что теория правильно передает значения $\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ на начальном участке кривых, в первую очередь для поперечных (низких) частот. Предельные значения $\theta(0) = \theta_D$ при $p = 0$ в нашей теории и в модели М1 [33] совпадают с расчетом по упругим постоянным C_{ijkl} . На рис. 5 представлена рассчитанная нами зависимость температуры Дебая

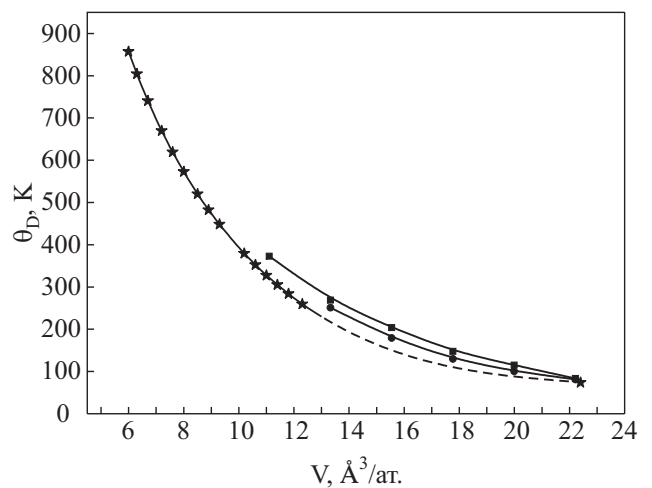


Рис. 5. Зависимость температуры Дебая от объема. Расчет: в моделях М3 (■) и М5 (●). Эксперимент: [39] (★). Штриховая линия — проведенная нами экстраполяция к значению $\theta_D = 75$ К при $V_0 = 22,234 \text{ \AA}^3/\text{ат}$. [39].

от объема до сжатия $\Delta V/V_0 = 0,5$ в модели М3 и до сжатия $\Delta V/V_0 = 0,4$ в модели М5. При больших давлениях формула (11) несправедлива. Как видно, согласие с экспериментом [39] удовлетворительное.

4. Нулевые колебания и среднеквадратичные смещения

Энергия связи E_{coh} и среднеквадратичное смещение $\langle u^2 \rangle$ в гармоническом приближении описываются следующими формулами:

$$E_{\text{coh}} = E_{zp} + E^* = \frac{N_A \Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3k \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}) \left[\frac{1}{2} + n_{\lambda}(\mathbf{k}) \right], \quad (12)$$

где E_{zp} — энергия нулевых колебаний (ей соответствует слагаемое $1/2$ в скобках в (12)), остальные обозначения, как в (10);

$$\langle u^2 \rangle = \frac{\Omega \hbar^2}{(2\pi)^3 M} \sum_{\lambda} \int d^3k \frac{n_{\lambda}(\mathbf{k}) + 1/2}{\hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k})}, \quad (13)$$

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

Для вычисления интегралов по ВЗ используем описанный выше (см. разд. 2) метод Чади–Коэна [37].

Тогда энергия нулевых колебаний имеет вид

$$E_{zp} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}). \quad (14)$$

Например, для 2-точечной схемы (9)

$$E_{zp} = \frac{1}{2} \left[\frac{3}{4} \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}_1) + \frac{1}{4} \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}_2) \right]. \quad (15)$$

В табл. 2 указаны характеристики нулевых и тепловых колебаний Ne и для сравнения Ag при $p = 0$: энергия нулевых колебаний E_{zp} , среднеквадратичные смещения при $T = 0$ и $T = T_{m0}$, параметр Линдемана $\delta(T_{m0})$, равный отношению среднеквадратичного смещения вдоль одной из осей куба к половине межатомного расстояния в точке плавления при $p = 0$:

$$\delta(T_{m0}) = \left[\frac{2}{3} \frac{\langle u^2(T_{m0}) \rangle}{a^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (16)$$

и вклад в него нулевых колебаний.

Значения энергии E_{zp} и $\langle u^2 \rangle_0$ находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными работ [44,45] и расчетами в модели М1 [33]. Причем $\langle u^2 \rangle_0$, рассчитанное нами в модели М5, лучше согласуется с экспериментом [40], чем рассчитанное в модели Дебая [46]. На рис. 6 представлены температурные зависимости $\langle u^2(T) \rangle$ для Ne при различных сжатиях. К со-

Таблица 2. Характеристики нулевых и тепловых колебаний Ne и Ag при $p = 0$

Характеристика	Модель	Ne	
		$T_{m0} = 24,6 \text{ K}$	$T_{m0} = 83,8 \text{ K}$
$E_{zp}, \text{ K}$	М3а	83,8±2,48	97,74±0,72
	М1	79,2	91,4
	Эксперимент	78,5 [44]	86,1±2,5 [45]
$\langle u^2 \rangle_0 \cdot 10^2, \text{ \AA}^2$	М3а	7,0475	3,112
	М5	7,20	—
	М1	7,69	3,33
	MD	8,58	3,204
	Эксперимент	7,8 [44]	—
$\langle u^2(T_{m0}) \rangle_0 \cdot 10^2, \text{ \AA}^2$	М3а	10,14	11,08
	М5	10,56	—
	М1	11,97	12,37
$\delta_0(T = 0)$	М3а	0,097	0,054
	М5	0,119	—
	М1	0,101	0,056
$\delta(T_{m0})$	М3а	0,116	0,1023
	М1	0,127	0,108
$E_{\delta} \cdot 10^4, \text{ K}$	М3а	0,13	0,8
	М1	0,15	0,73

Примечание: Модель М3а — настоящие расчеты в гармоническом приближении, параметры рассчитываются на основе неэмпирического короткодействующего потенциала; модель М1 — классическая версия теории К.Б. Толпыго [33], параметры взяты из эксперимента по фононному спектру; MD — модель Дебая (см. [46], с. 158).

жалению, отсутствие экспериментальных данных не позволяет проверить нашу модель на описание температурной зависимости $\langle u^2(T) \rangle$ даже при $p = 0$.

Расчеты, выполненные нами, показали, что для КИГ (кроме Ne) критерий плавления Линдемана, т.е. постоянство $\delta(T_{m0})$, выполнен с удивительной точностью (параметр Линдемана $\delta(T_{m0}) = 0,102$ для Ag, Kг и Хе), хотя постоянная решетки изменяется на 20% при переходе от Ag к Хе. С другой стороны, постоянство $\delta(T_{m0})$ не может быть достигнуто без учета нулевых колебаний, хотя сам их вклад δ_0 в ряду Ag, Kг, Хе изменяется значительно (0,056; 0,041; 0,032 соответственно) и очень велик для Ne (0,101).

При высоких температурах $T \geq \theta_D$ из формулы (13) легко получить

$$\delta^2(T) = \frac{2}{3a^2} \frac{k_B T}{M} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda=1}^3 \int \frac{d^3k}{\omega_{\lambda q}^2} \equiv \frac{T}{E_{\delta}}. \quad (17)$$

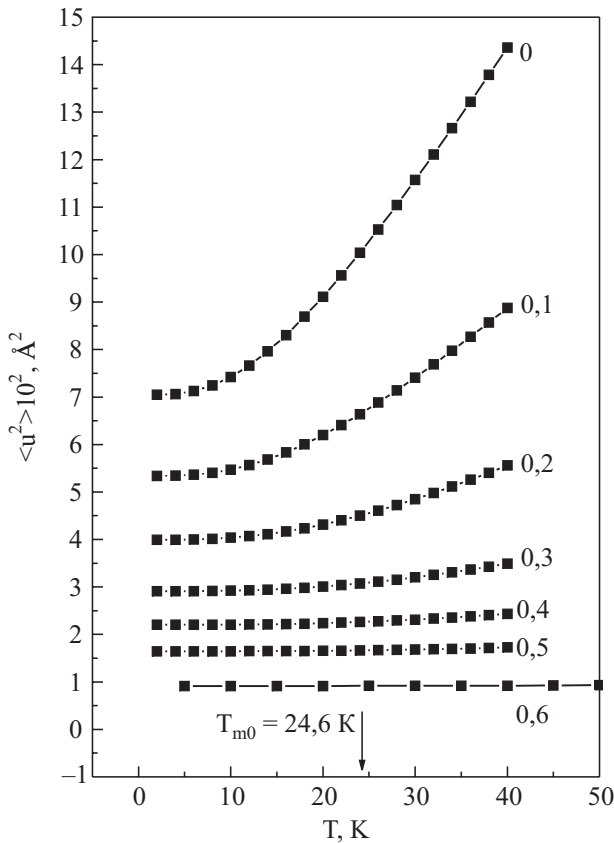


Рис. 6. Температурная зависимость среднеквадратичного смещения $\langle u^2(T) \rangle$ Ne при разных сжатиях. Обозначения, как на рис. 3.

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

Обратим внимание на то, что $\delta^2(T)$, являющийся параметром ангармоничности кристалла, достаточно мал по сравнению с единицей (он даже меньше, чем в щелочных металлах Al и Pb [46]). Мы видим, что эффекты ангармоничности при высоких температурах меньше, чем обычно представляется.

5. Заключение

Неэмпирические расчеты $C_V(T)$ при $p = 0,5; 1$ и 4 ГПа проводились в рамках DFT в приближении локальной плотности (см. [20] и ссылки там) только для Xe. При $p = 0$ для Ne мы провели всестороннее сравнение эксперимента $C_V(T)$ и различных теоретических расчетов, в том числе и недавних [17] (см. рис. 1).

Для нас крайне важно сравнить результаты расчетов на всех этапах в модели К.Б. Толпыго в классичес-

кой (модель M1) и неэмпирической (модели M3, M3a и M5) версиях. Близость результатов расчетов в этих версиях фоновых частот, энергии нулевых колебаний и удельной теплоемкости $C_V(T)$ (см. [26,33] и настоящие расчеты) свидетельствует, что вклад неучтенных нами в неэмпирической версии многочастичных взаимодействий, квадрупольных эффектов и др. при $p = 0$ незначителен в Kr и Xe в отличие от Ne. Как видно на рис. 2, использование точно рассчитанного потенциала (модель M5) хотя и улучшает согласие теории с экспериментом, но не до такой степени, как в [16], где учитывалось трехчастичное (дальнодействующее и короткодействующее) взаимодействие.

В табл. 3 приведены экспериментальные и рассчитанные значения при $p = 0$ и погрешность γ_i . Расчет $\theta(T)$ в модели M5 несколько улучшает согласие с экспериментом. Большие величины γ_3 и γ_5 по сравнению с γ_1 также показывают, что в Ne относительная роль трехчастичного взаимодействия больше, чем в других КИГ. Кроме того, следует принимать во внимание, что в Ne сравнительно велики квантовые эффекты, и модель Дебая (11), хорошо описывающая свойства в классических кристаллах, для Ne недостаточна.

Для Ne, как и для других LZM, неэмпирические расчеты в DFT динамических и термодинамических свойств под давлением нам неизвестны. Они могут быть неадекватны, так как считается, что DFT хорошо описывает системы только с большим числом атомов [48].

Представленные результаты показывают, что *ab initio* расчеты в динамике решетки для Ne при ненулевом давлении, выполненные в рамках метода Хартри–Фока на основе теории, которая учитывает де-

Таблица 3. Температурная зависимость $\theta(T)$ при $p = 0$ и относительная погрешность γ_i

T, K	$\theta(T), K$			$\gamma_i, \%$			
	Эксперимент	M1	M3a	M5	γ_1	γ_3	γ_5
0	73,16	—	—	—	—	—	—
3,01	72,393	75,1280	89,0282	86,3067	3,7780	22,979	19,2197
3,87	70,201	73,0383	83,9979	81,7012	4,0417	19,6534	16,3818
5,891	66,146	70,2652	78,5295	76,4830	6,2274	18,7215	15,6276
7,955	67,132	70,6546	76,8198	75,1056	5,2473	14,4310	11,8775
10,148	70,201	73,8817	78,5929	77,1761	5,2431	11,9541	9,9359
12,04	73,708	78,0914	81,9962	80,7699	5,9470	11,2446	9,5809
14,018	79,736	83,3992	86,7203	85,6457	4,5942	8,7593	7,4116
16,125	85,983	89,7562	92,6303	91,6806	4,3881	7,7307	6,6262

Примечание: $\gamma_i = (|\theta_i - \theta_{\text{exp}}|/\theta_{\text{exp}}) \cdot 100\%$, $i = 1$ в модели M1; $i = 3$ в M3a; $i = 5$ в M5.

формацию электронных оболочек (неэмпирическая версия модели К.Б. Толпыго), позволяют количественно исследовать фононы и термодинамические характеристики LZM в широком интервале давлений.

1. M. Krish, *J. Raman Spectrosc.* **34**, 628 (2003).
2. F. Occelli, M. Krisch, P. Loubeyre, F. Sette, R. Le Toullec, S. Masciovecchio, and J.-P. Rueff, *Phys. Rev.* **B63**, 224306 (2001).
3. В.И. Пересада, *ЖЭТФ* **53**, 605 (1967).
4. В.И. Пересада, *Новый вычислительный метод в теории кристаллической решетки, Физика конденсированного состояния*, ФТИИТ, Харьков (1968).
5. В.И. Пересада, В.Н. Афанасьев, В.С. Боровиков, *ФНТ* **1**, 461 (1975) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **1**, 227 (1975)].
6. M.T. Yin and M.L. Cohen, *Solid State Commun.* **43**, 391 (1982).
7. И.В. Абаренков, И.М. Антонова, В.Г. Барьяхтар, В.Л. Булатов, Е.В. Зароченцев, *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов*, Наукова думка, Киев (1991).
8. S. Baroni, S. De Gironcoli, A.D. Corso, and P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
9. S.B. Feodosyev, I.A. Gospodarev, V.O. Kruglov, and E.V. Manzhelii, *J. Low Temp. Phys.* **139**, 651 (2005).
10. R.J. Hemley and H.K. Mao, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 11157 (1998).
11. А.Ф. Прихотько, В.Г. Манжелий, И.Я. Фуголь, Ю.Б. Гайдидай, И.Н. Крупский, В.М. Локтев, Е.В. Савченко, В.А. Слюсарев, М.А. Стржемечный, Ю.А. Фрейман, Л.И. Шанский, *Криокристаллы*, Наукова думка, Киев (1983).
12. R.A. Aziz and M.J. Slaman, *Mol. Phys.* **57**, 825 (1985).
13. R.A. Aziz and M.J. Slaman, *Mol. Phys.* **58**, 679 (1986).
14. R.A. Aziz and M.J. Slaman, *Chem. Phys.* **130**, 187 (1989).
15. D. Acocella, G.K. Horton, and E.R. Cowley, *Phys. Rev.* **B61**, 8753 (2000).
16. Yu.A. Freiman and S.M. Tretyak, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 719 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 545 (2007)].
17. G.E. Moyano, P. Schwerdtfeger, and K. Rosciszewski, *Phys. Rev.* **B75**, 4101 (2007).
18. P. Schwerdtfeger, N. Gaston, R.P. Krawczyk, R. Tonner, and G.E. Moyano, *Phys. Rev.* **B73**, 064112 (2006).
19. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **B136**, 864 (1964).
20. J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, and B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 075504 (2002).
21. Е.Г. Максимов, В.И. Зиненко, Н.Г. Замков, *УФН* **174**, 1145 (2004).
22. Е.Е. Горбенко, Е.П. Троицкая, and Val.V. Chabanenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 752 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 573 (2007)].
23. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, *ФТТ* **47**, 1683 (2005).
24. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, *ФТТ* **48**, 695 (2006).
25. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, *ФТТ* **49**, 2055 (2007).
26. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой, *ФТТ* **50**, 696 (2008).
27. К.Б. Толпыго, *ЖЭТФ* **20**, 497 (1950).
28. К.Б. Толпыго, *УФЖ* **4**, 72 (1959).
29. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, *ФТТ* **13**, 1135 (1971).
30. В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, *ФНТ* **8**, 94 (1982) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **8**, 47 (1982)].
31. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, *ФТТ* **17**, 102 (1975).
32. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, *ФТТ* **43**, 1292 (2001).
33. Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, *ФНТ* **5**, 1324 (1979) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **5**, 626 (1979)].
34. Y. Endoh, G. Shirane, and J. Skalyo, *Phys. Rev.* **B11**, 1681 (1975).
35. J.A. Leake, W.B. Daniels, J. Skalyo, Jr., B.C. Frazer, and G. Shirane, *Phys. Rev.* **B6**, 4766 (1972).
36. J. Skalyo, Jr., V.J. Minkiewicz, and G. Shirane, *Phys. Rev.* **181**, 1251 (1969).
37. D.J. Chadi and M.L. Cohen, *Phys. Rev.* **B8**, 5747 (1973).
38. A. Baldereschi, *Phys. Rev.* **B7**, 5212 (1973).
39. A. Dewaele, F. Datchi, P. Loubeyre, and M. Mezouar, *Phys. Rev.* **B77**, 094106 (2008).
40. H. Fenichel and B. Serin, *Phys. Rev.* **142**, 490 (1966).
41. D.N. Batchelder, D.L. Losee, and R.O. Simmons, *Phys. Rev.* **B162**, 767 (1967).
42. J.W. Leech and J.A. Reassland, *J. Phys.* **C3**, 975 (1970).
43. S.K. Jain and G.P. Srivastava, *Canad. J. Phys.* **56**, 849 (1978).
44. J. Eckert, W.B. Daniels, and J.D. Axe, *Phys. Rev.* **B14**, 3649 (1976).
45. R.H. Beaumont, H. Chihara, and J.A. Morrison, *Proc. Phys. Soc.* **78**, 1462 (1961).
46. Дж. Рейсланд, *Физика фононов*, Мир, Москва (1975).
47. V.G. Bar'yakhtar, E.V. Zaroquentsev, and E.P. Troitskaya, *Theory of Adiabatic Potential and Atomic Properties of Simple Metals*, Gordon and Breach, London (1999).
48. W. Kohn, Y. Meir, and D.E. Makarov, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4153 (1998).

Ab initio calculations of phonon frequencies and the related properties of compressed crystalline Ne

E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, Ie.Ie. Gorbenko, and N.V. Kuzovyi

Theoretical *ab initio* research of dynamics and thermodynamics of the compressed crystal of Ne is presented in the model which takes explicitly into account the deformation of electronic shells in the dipole approximation. Specific heat capacity of compressed Ne, Debye temperature and root-mean-square displacement are calculated in the harmonic approximation by using the dynamic matrix based on nonempiric short-range repulsive potential and the integration over symmetrical directions in the Brillouin zone. The temperature dependences are

obtained in good agreement with the available experimental data at zero pressure.

PACS: **62.50.-p** High-pressure effects in solids and liquids;
62.50.Ef Shock wave effects in solids and liquids;
64.10.+h General theory of equations of state and phase equilibria;
64.30.-t Equations of state of specific substances.

Keywords: rare-gas crystals, dynamic matrix, phonon frequencies, lattice specific heat, Debye temperature, zero-point motion, root-mean-square displacement.