

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>

## ДИНАМИЧЕСКАЯ МАТРИЦА И ФОНОНЫ В КРИСТАЛЛАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

<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

Статья поступила в редакцию 26 декабря 2005 года

*Представлены неэмпирические количественные исследования динамики решеток сжатых кристаллов инертных газов (КИГ) с выходом за рамки адиабатического приближения. Целью работы является построение динамической матрицы, позволяющей рассчитать фононные частоты ряда Ne–Xe в любой точке зоны Бриллюэна (BZ). Вклады в динамическую матрицу дальнедействующих кулоновских и ван-дер-ваальсовых сил представляют собой структурные суммы, зависящие только от типа решетки. Вычисление структурных сумм для ГЦК-решетки проведено методом Эвальда, Эмерслебена, а также прямым суммированием по векторам ГЦК-решетки. Использование в последнем случае 20 сфер обеспечивает точность не менее четырех значащих цифр. Исследование роли электрон-фононного взаимодействия в пяти точках высокой симметрии BZ (X, L, U, K, W) при больших степенях сжатия показало, что происходит «размягчение» не только продольных мод фононов (в тт. X, L), но и поперечных мод (в тт. U, K, W).*

### 1. Введение

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

Применение для изучения фононных спектров метода неупругого рассеяния рентгеновских лучей вместо спектроскопических методов неупругого нейтронного рассеяния дает возможность использовать технику ячеек алмазных наковален (DAC) и поэтому расширить диапазон давлений до 100 GPa и выше (см. обзор [3]). Одним из первых в DAC был изучен кристалл Ag при давлении до 20 GPa [4].

Прогресс современной экспериментальной техники повысил требования к теории. Между тем до сих пор не удалось построить теорию, адекватно описывающую сколько-нибудь значительную совокупность свойств этих кристаллов в хорошем согласии с экспериментом даже при нормальном давлении [5].

Большинство теоретических исследований динамических свойств КИГ использует эмпирические межатомные потенциалы. Такой подход удобен тем, что позволяет обойти сложную проблему изучения деталей межатомного взаимодействия в кристалле. Но именно по этой причине он ограничивает возможность однозначного понимания получаемых результатов. Так, если применяется потенциал с небольшим количеством подгоночных параметров (типа Ленарда–Джонса), то в расчеты заведомо вносится неточность, связанная с качественным характером определения самого потенциала. Поэтому успешное описание в данном случае некоторых свойств КИГ не является гарантией адекватности потенциала [6].

Использование многопараметрических потенциалов (типа Бобетика–Барнера совместно с трехчастичным потенциалом Аксильрода–Теллера–Муто) в принципе позволяет хорошо воспроизвести определенную совокупность наблюдаемых свойств кристалла. В других случаях удовлетворительное согласие с экспериментом достигается усложнением расчетной схемы и введением дополнительных параметров (в том числе вариационных) [5,6].

В работах [7–16] с помощью метода сильной связи было реализовано адиабатическое приближение, необходимое для построения динамики решетки КИГ. Оно позволяет провести рассмотрение разнообразных свойств КИГ из первых принципов, опираясь лишь на знание волновых функций основного и возбужденного состояния атомов.

В цикле работ [17–21] исследовались фононные дисперсионные кривые сжатых кристаллов Ne, Ar, Kr, Xe в симметричных направлениях для выяснения роли различных взаимодействий, прежде всего электрон-фононного.

Целью настоящей работы является построение динамической матрицы, позволяющей рассчитать фононные частоты кристаллов ряда Ne–Xe под давлением в любой точке ВЗ с учетом электрон-фононного взаимодействия. Динамическая матрица строится на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания, не содержащего ни подгоночных, ни вариационных параметров.

Знание фононных частот в любой точке ВЗ позволит в дальнейшем рассчитать термодинамические свойства при больших давлениях.

## 2. Расчет структурных сумм

В работе [8] было получено уравнение колебаний КИГ для смещений осевых, описываемых дипольным моментом  $\mathbf{p}$ :

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

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

где  $H$ ,  $E$  и  $G$ ,  $F$  – первая и вторая производные короткодействующего потенциала отталкивания для равновесных состояний соответственно первых и вторых соседей;  $B$  определяет взаимодействие Ван-дер-Ваальса;  $h$  и  $g$  – параметры обменно-дипольных сил;  $\Omega$  – безразмерная частота;  $\mathbf{k}$  – безразмерный волновой вектор;  $\chi_{xx}$ ,  $\chi_{xy}$ ,  $\chi_{xz}$  – функции, происходящие от ван-дер-ваальсовых сил;  $\varphi_{xx}$ ,  $\varphi_{xy}$ ,  $\varphi_{xz}$  – коэффициенты электрического поля, вызванного системой диполей  $\mathbf{P}^l$ ;  $A$  – безразмерная поляризуемость атома. Суммы  $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  и  $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  представляют собой вклад в динамическую матрицу дальнедействующих ван-дер-ваальсовых и кулоновских сил и рассчитываются точно. Они не зависят от конкретных параметров кристалла и одинаковы для всех веществ, имеющих одинаковый тип решетки. Если написать, как в [7],

$$F_6(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) = \sum_{\Gamma} \frac{e^{i\mathbf{k}(1-\boldsymbol{\rho})}}{|\mathbf{1}-\boldsymbol{\rho}|^6}, \quad \mathbf{l} = \frac{\mathbf{r}^l}{a}, \quad (3)$$

то

$$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{6} \left\{ \frac{\partial^2 [F_6(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}}]}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta} \Big|_{\boldsymbol{\rho}=0} - \frac{\partial^2 [F_6(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}}]}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta} \Big|_{\substack{\mathbf{k}=0 \\ \boldsymbol{\rho}=0}} \right\}. \quad (4)$$

Пользуясь преобразованием Эмерслебена [22] для  $F_6(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho})$  (см. формулу (31) из [7] при  $\varepsilon = \pi/9a^2$ ) и выполнив дифференцирование, получаем

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = & -\frac{\pi^{9/2}}{96} \sum_{\boldsymbol{\tau}} \left\{ (\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k})_\alpha (\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k})_\beta I(|\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k}|^2) - \tau_\alpha \tau_\beta I(\tau^2) \right\} - \\ & - \sum_{\Gamma} \left\{ (1 - \cos \mathbf{k}\mathbf{l}) l_\alpha l_\beta \left[ \frac{8}{l^{10}} + \frac{8\pi^2}{9l^8} + \frac{4\pi^4}{81l^6} + \frac{4\pi^6}{2187l^4} + \frac{\pi^8}{19683l^2} \right] - \right. \\ & \left. - \delta_{\alpha\beta} (1 - \cos \mathbf{k}\mathbf{l}) \left[ \frac{1}{l^8} + \frac{\pi^2}{9l^6} + \frac{\pi^4}{162l^4} + \frac{\pi^6}{4374l^2} \right] \right\} e^{-\frac{\pi^2 l^2}{9}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь  $\mathbf{l}$ ,  $\boldsymbol{\tau}$  – совокупность векторов прямой и обратной решеток (достаточно брать слагаемые с  $\tau^2 = 0, 3, 4, 8$ );  $\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \text{при } \alpha = \beta \\ 0 & \text{при } \alpha \neq \beta \end{cases}$ ;  $I(x) = x^{3/2} \int_{\frac{3}{2}\sqrt{x}}^{\infty} e^{-z^2} \frac{dz}{z^4}$ .

Целочисленные векторы прямой решетки  $\mathbf{l}$  обладают тем свойством, что сумма  $l_x + l_y + l_z$  всегда четная; мы ограничились в (5) слагаемыми с  $l^2 = 2, 4, 6, 8, 10$ .

Суммы  $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  довольно быстро сходятся по  $\|\mathbf{l}\|$ , поэтому их можно рассчитывать как методом Эмерслебена (5), так и прямым суммированием, используя до 20 сфер ( $l^2 = 42$ ) для ГЦК-решетки, по формуле

$$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = 8 \sum_l \frac{1 - e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}}{\|\mathbf{l}\|^{10}} l_\alpha l_\beta - \sum_l \frac{1 - e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}}{\|\mathbf{l}\|^8} \delta_{\alpha\beta}. \quad (6)$$

После преобразования поля системы диполей по методу Эвальда получаются два ряда сумм по векторам прямой и обратной решеток (для решетки типа NaCl см. подробнее в [23]):

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = & \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{l} \neq 0} \left[ l_\alpha l_\beta f_4(\mathbf{l}) - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} f_2(\mathbf{l}) \right] \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{l} + \frac{\pi\sqrt{2}}{3} \delta_{\alpha\beta} - 2\pi \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} e^{-\frac{\pi}{2}k^2} - \\ & - 2\pi \sum_{\boldsymbol{\tau} \neq 0} \frac{(\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k})_\alpha (\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k})_\beta e^{-\frac{\pi}{2}(\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k})^2}}{(\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k})^2}, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $f_2(\mathbf{l})$  и  $f_4(\mathbf{l})$  – коэффициенты, значения которых для первых нескольких сфер приведены в табл. 1 (см. также [23]),

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

Таблица 1

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

№ сферы	$\ \mathbf{l}\ $	$f_2(\mathbf{l}) \cdot 10^3$	$f_4(\mathbf{l}) \cdot 10^3$
1	$\sqrt{2}$	15.44972	32.85611
2	2	0.31431	0.57742
3	$\sqrt{6}$	0.00886	0.01545
4	$\sqrt{8}$	0.00028	0.00048
5	$\sqrt{10}$	0.00001	0.00002

Для симметричных направлений волнового вектора  $\mathbf{k}$  эти структурные суммы значительно упрощаются. Например, для направления  $\Delta$ ,  $\mathbf{k} \parallel [00\xi]$

( $k_x = k_y = 0$ ,  $k_z^i = \pi\xi_i$ ) имеем

$$\chi_{xx}(\mathbf{k}) = \chi_{yy}(\mathbf{k}) = 8 \sum_l \frac{1 - \cos \xi_i \pi l_z}{(l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)^5} l_x^2 - \sum_l \frac{1 - \cos \xi_i \pi l_z}{(l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)^4}; \quad (9)$$

$$\chi_{zz}(\mathbf{k}) = 8 \sum_l \frac{1 - \cos \xi_i \pi l_z}{(l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)^5} l_z^2 - \sum_l \frac{1 - \cos \xi_i \pi l_z}{(l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)^4}; \quad (10)$$

$$\chi_{xy}(\mathbf{k}) = \chi_{xz}(\mathbf{k}) = \chi_{yz}(\mathbf{k}) = 0; \quad (11)$$

$$\varphi_{xx}(\mathbf{k}) = \varphi_{yy}(\mathbf{k}) = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sum_l \left[ -\frac{1}{2} f_2(\mathbf{l}) \cos \pi \xi_i l_z \right] + \frac{\pi \sqrt{2}}{3}; \quad (12)$$

$$\varphi_{zz}(\mathbf{k}) = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sum_l \left[ l_z^2 f_4(\mathbf{l}) - \frac{1}{2} f_2(\mathbf{l}) \right] \cos \pi \xi_i l_z + \frac{\pi \sqrt{2}}{3} - 2\pi e^{-\frac{\pi \xi_i^2}{2}} - 2\pi \sum_{\tau \neq 0} e^{-\frac{\pi}{2}(\tau_z + \xi_i)^2}; \quad (13)$$

$$\varphi_{xy}(\mathbf{k}) = \varphi_{xz}(\mathbf{k}) = \varphi_{yz}(\mathbf{k}) = 0. \quad (14)$$

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

Таблица 2

**Коэффициенты ван-дер-ваальсовых и кулоновских сил взаимодействия для точек высокой симметрии**

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

### 3. Расчет фононных частот

В используемой в [7] модели помимо смещений остовов, описываемых дипольным моментом  $\mathbf{p}$ , введены внутренние степени свободы  $\mathbf{P}$ , характеризующие состояния электронных оболочек. Поэтому для определения собственных частот  $\omega_{\lambda q}$  имеются две группы уравнений [13]:

$$M\omega^2 p_\alpha = \sum_{\beta} (A_{\alpha\beta} p_\beta + B_{\alpha\beta} P_\beta), \quad (15)$$

$$m\omega^2 P_\alpha = \sum_{\beta} (B_{\beta\alpha}^* p_\beta + C_{\alpha\beta} P_\beta), \quad (16)$$

где  $M$  – масса атома;  $m$  – некоторая «фиктивная» масса порядка массы электронной оболочки, введенная исключительно для удобства расчетов, так как диагонализация матрицы  $6 \times 6$  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

$$D = \begin{pmatrix} D^1 & D^2 \\ D^2 & D^3 \end{pmatrix}, \quad (17)$$

каждый элемент которой представляет собой матрицу  $3 \times 3$ :

$$D^1 = \begin{pmatrix} A_{11}(\mathbf{k}) & A_{12}(\mathbf{k}) & A_{13}(\mathbf{k}) \\ A_{21}(\mathbf{k}) & A_{22}(\mathbf{k}) & A_{23}(\mathbf{k}) \\ A_{31}(\mathbf{k}) & A_{32}(\mathbf{k}) & A_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (18)$$

$$D^2 = \begin{pmatrix} B_{11}(\mathbf{k}) & B_{12}(\mathbf{k}) & B_{13}(\mathbf{k}) \\ B_{21}(\mathbf{k}) & B_{22}(\mathbf{k}) & B_{23}(\mathbf{k}) \\ B_{31}(\mathbf{k}) & B_{32}(\mathbf{k}) & B_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (19)$$

$$D^3 = \begin{pmatrix} C_{11}(\mathbf{k}) & C_{12}(\mathbf{k}) & C_{13}(\mathbf{k}) \\ C_{21}(\mathbf{k}) & C_{22}(\mathbf{k}) & C_{23}(\mathbf{k}) \\ C_{31}(\mathbf{k}) & C_{32}(\mathbf{k}) & C_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (20)$$

Поэтому для КИГ в используемой модели удобно ввести безразмерные параметры, подставив впереди размерный множитель  $e^2/a^3$  ( $e$  – заряд электрона). Тогда

$$A_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[ B\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) + \delta_{\alpha\beta} (H\mu(\mathbf{k}) + Gv_{\alpha}(\mathbf{k}) + F\xi(\mathbf{k}) + E\zeta_{\alpha}(\mathbf{k})) + (1 - \delta_{\alpha\beta})G\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right]; \quad (21)$$

$$B_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[ \delta_{\alpha\beta} (h\mu(\mathbf{k}) + gv_{\alpha}(\mathbf{k})) + (1 - \delta_{\alpha\beta})g\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right]; \quad (22)$$

$$C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[ \delta_{\alpha\beta} A^{-1} - \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right]. \quad (23)$$

Здесь

$$\mu(\mathbf{k}) = 3 - \frac{1}{2} \sum_{\gamma \neq \delta} \cos k_{\gamma} \cos k_{\delta}; \quad v_{\alpha}(\mathbf{k}) = 2 - \cos k_{\alpha} \sum_{\gamma \neq \alpha} \cos k_{\gamma}; \quad \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sin k_{\alpha} \sin k_{\beta};$$

$$\xi(\mathbf{k}) = 3 - \sum_{\gamma} \cos 2k_{\gamma}; \quad \zeta_{\alpha}(\mathbf{k}) = 1 - \cos 2k_{\alpha}; \quad \mathbf{k} = a\mathbf{K} = \pi\mathbf{q}.$$

Например, в модели M2a ( $E = F = 0$ )

$$A_{11}(\mathbf{k}) = 2\lambda H \left[ 3 - \cos \pi k_x \cos \pi k_y - \cos \pi k_x \cos \pi k_z - \cos \pi k_y \cos \pi k_z \right] + \lambda G \left[ 2 - \cos \pi k_x \cos \pi k_y - \cos \pi k_x \cos \pi k_z \right] + 2\lambda B \chi_{11}(\mathbf{k}), \quad (24)$$

$$B_{12}(\mathbf{k}) = \frac{2\lambda g}{e} \sin \pi k_x \sin \pi k_y, \quad (25)$$

$$C_{13}(\mathbf{k}) = -\frac{\varphi_{13}(\mathbf{k})}{a^3}, \quad (26)$$

где  $\lambda = \frac{e^2}{2a^3}$ .

Величины  $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  и  $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ , как было сказано выше, представляют собой вклад в динамическую матрицу дальнедействующих ван-дер-ваальсовых и кулоновских сил и рассчитываются точно (см. п. 2).

Значения, необходимые для расчета характеристик КИГ, даны в табл. 3. Безразмерные параметры для разных степеней сжатия приведены, например, в [19].

Таблица 3

Безразмерные параметры кристаллов ряда Ne–Xe при  $p = 0$

КИГ	$H, 10^{-2}$	$G, 10^{-2}$	$F, 10^{-2}$	$E, 10^{-2}$	$B, 10^{-2}$	$h, 10^{-2}$	$g, 10^{-2}$	$a, \text{Å}$	$A \cdot 10^2$	$M \cdot 10^{24}, \text{g}$
Ne	-1.279	9.189	-0.130	1.000	4.239	1.500	-4.280	2.231	3.602	33.51
Ar	-4.699	38.580	-0.029	0.419	15.609	3.119	-10.07	2.656	8.674	66.28
Kr	-6.699	55.500	-0.004	0.319	22.219	3.180	-11.30	2.824	11.155	139.05
Xe	-9.689	82.620	-0.130	0.490	32.200	4.019	-12.89	3.063	13.780	217.9

**Примечание.**  $A = \alpha/a^3$ ;  $e = 4.80286 \cdot 10^{-10} \text{ g}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $m = 5.465734 \cdot 10^{-3} \text{ amu}$ .

Следовательно, мы можем рассчитать фоновые частоты (диагонализацией динамической матрицы) как в точках главного значения, так и в любой другой точке. Например, для точки  $\mathbf{k}^* = [0.6223; 0.2953; 0]$ , предложенной в [24], мы получили результаты, представленные в табл. 4.

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

Для этого можно использовать простой метод, основанный на сведении области интегрирования к единичному кубу с последующим численным интегрированием методом Гаусса, требующим при заданной точности наименьшего числа точек и позволяющим варьировать точность расчета [25].

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

Фононные частоты  $\omega$  [meV] в модели К.Б. Толпыго (модель М1) для точки главного значения  $k^*$  ГЦК-решетки

Фононные частоты	$k^* [0.6223; 0.2953; 0]$				
	Ne	Ar	Kr(a)	Kr(b)	Xe
$\omega_L$	5.800143	6.75778	5.346067	5.010439	4.605215
$\omega_{T_1}$	3.665059	4.613707	3.312937	3.167499	2.885125
$\omega_{T_2}$	4.572961	5.552147	4.127213	3.97559	3.56379

**Примечание.** Варианты a, b для Kr – параметры, полученные из фононных спектров при 10 и 79 К [13].

Для прямой ГЦК-решетки исходную область интегрирования удобно разбить на четыре части (рис. 1) по областям ( $\Gamma L'LL''$ ), ( $LL'U'UXL''$ ), ( $LBB'L'K$ ) и ( $KBB'UU'W$ ) соответственно:

$$\begin{aligned}
 J_{\text{ГЦК}} &= \int_{1/48 \text{ BZ}} f(x, y, z) dx dy dz = \\
 &= \int_0^{0.5} dx \int_0^x dy \int_0^y dz f(x, y, z) + \int_{0.5}^1 dx \int_0^{-0.5x+0.75} dy \int_0^y dz f(x, y, z) + \\
 &+ \int_{0.75}^1 dx \int_{-0.5x+0.75}^x dy \int_0^{1.5-(x+y)} dz f(x, y, z) + \int_{0.75}^1 dx \int_{-0.5x+1.5}^{-x+1.5} dy \int_0^{1.5-(x+y)} dz f(x, y, z). \quad (27)
 \end{aligned}$$

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

#### 4. Исследование роли электрон-фононного взаимодействия в сжатых КИГ

В рамках модели К.Б. Толпыго и ее модификаций «из первых принципов» получены отдельные электрон-ионные слагаемые энергии КИГ [17]. В работах [18–21] в широком интервале давлений авторы рассчитывали фононные частоты всего ряда кристаллов Ne–Xe, выходя за рамки адиабатического

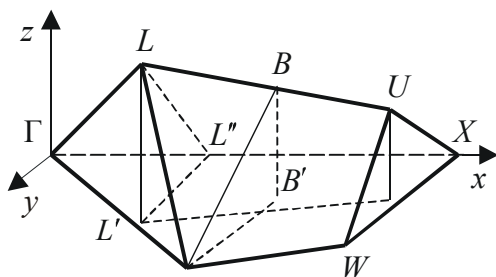


Рис. 1. Исходная область интегрирования для прямой ГЦК-решетки

приближения в симметричных направлениях волнового вектора. Было получено, что неадиабатические вклады в фононные частоты наиболее значительны на границе зоны Бриллюэна (тг. X, L). При больших сжатиях фононный спектр в направлении  $\Delta$  деформируется, происходит «размягчение» продольной моды за счет электрон-фононного взаимодействия.



Таблица 5

Частоты  $\hbar\omega_{\lambda k}$  [meV] в моделях M2 и M2a и относительный вклад  $\gamma$  [%] при разных степенях сжатия для КИГ в точках высокой симметрии

Теория		$\hbar\omega_{\lambda k}$ в модели M2				$\hbar\omega_{\lambda k}$ в модели M2a				$\gamma$		
$\Delta V/V_0$		0.0	0.3	0.6	0.7	0.0	0.3	0.6	0.7	0.3	0.6	0.7
Ne												
$k, \lambda$	$a, \text{Å}$	2.231	1.980	1.644	1.493	2.231	1.980	1.644	1.493	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$
$X [0;0;1]$	$L$	7.11	18.12	61.37	105.71	7.11	17.91	52.11	64.68	1.14	15.1	38.82
	$T$	4.85	11.94	39.40	67.05	4.85	11.92	41.35	69.52	0.23	4.94	3.67
$L [1/2;1/2;1/2]$	$L$	7.09	18.33	62.59	108.13	7.08	18.11	54.66	74.70	1.21	12.67	30.91
	$T$	3.18	7.65	24.54	41.03	3.18	7.65	24.83	42.81	0.01	1.18	4.35
$U [1;1/4;1/4]$	$L$	6.55	16.59	55.98	96.28	6.54	16.43	46.09	46.18	0.97	17.66	52.04
	$K [3/4;3/4;0]$	$T_1$	4.39	10.74	35.19	59.63	4.39	10.73	35.4	59.68	0.08	0.59
$T_2$		5.73	14.43	48.43	83.05	5.73	14.34	38.56	32.22	0.63	20.39	61.2
$W [1;1/2;0]$	$L$	4.77	11.86	39.29	66.91	4.77	11.83	43.57	70.64	0.21	10.89	5.57
	$T$	6.10	15.36	51.59	88.54	6.1	15.24	40.33	27.87	0.78	21.82	68.52
Ar												
$k, \lambda$	$a, \text{Å}$	2.656	2.358	1.957	1.778	2.656	2.358	1.957	1.778	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$
$X [0;0;1]$	$L$	8.44	21.27	68.59	117.54	8.41	20.73	53.86	50.54	2.53	21.47	57
	$T$	5.80	13.99	43.79	74.31	5.8	13.84	45.08	76.51	1.06	2.93	2.95
$L [1/2;1/2;1/2]$	$L$	8.42	21.54	70.05	120.32	8.39	21.02	57.81	68.41	2.41	17.46	43.05
	$T$	3.87	8.97	27.06	45.25	3.87	8.96	27.61	48.27	0.12	2.05	6.68
$U [1;1/4;1/4]$	$L$	7.77	19.46	62.58	106.97	7.75	18.99	45.48	19.93	2.41	27.32	81.37
	$K [3/4;3/4;0]$	$T_1$	5.27	12.58	39.03	65.98	5.27	12.52	39.09	65.98	0.48	0.15
$T_2$		6.83	16.93	54.01	92.19	6.82	16.62	30.24	87.2	1.84	44.01	5.41
$W [1;1/2;0]$	$L$	5.73	13.91	43.68	74.17	5.72	13.79	45.67	77.29	0.86	4.56	4.21
	$T$	7.25	18.01	57.56	98.36	7.24	17.62	33.43	78.55	2.18	41.93	20.13
Kr												
$k, \lambda$	$a, \text{Å}$	2.824	2.507	2.081	1.891	2.824	2.507	2.081	1.891	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$
$X [0;0;1]$	$L$	6.4	14.94	41.85	66.69	6.35	14.60	36.45	50.11	2.31	12.89	24.86
	$T$	4.4	9.77	26.23	41.18	4.38	9.62	26.60	41.51	1.45	1.4	0.81
$L [1/2;1/2;1/2]$	$L$	6.38	15.15	42.86	68.51	6.36	14.83	38.28	54.41	2.12	10.68	20.58
	$T$	2.94	6.19	15.65	23.91	2.94	6.18	15.96	25.45	0.18	2.01	6.43
$U [1;1/4;1/4]$	$L$	5.89	13.66	38.07	60.53	5.88	13.35	31.96	40.9	2.29	16.05	32.43
	$K [3/4;3/4;0]$	$T_1$	4.00	8.76	23.19	36.17	4.00	8.69	23.19	36.25	0.84	0.02
$T_2$		5.18	11.86	32.71	51.81	5.17	11.64	24.69	12.59	1.87	24.52	75.7
$W [1;1/2;0]$	$L$	4.34	9.70	26.13	41.03	4.34	9.60	26.69	41.51	1.08	2.16	1.16
	$T$	5.5	12.63	34.94	55.45	5.49	12.36	26.71	22.33	2.17	23.54	59.73
Xe												
$k, \lambda$	$a, \text{Å}$	3.063	2.719	2.257	2.051	3.063	2.719	2.257	2.051	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$
$X [0;0;1]$	$L$	5.57	12.12	27.29	37.89	5.55	11.92	26.08	35.81	1.64	4.44	5.51
	$T$	3.84	7.87	16.50	22.12	3.83	7.82	16.66	23.20	0.61	0.95	4.84
$L [1/2;1/2;1/2]$	$L$	5.56	12.29	28.09	39.21	5.54	12.10	26.78	36.66	1.6	4.65	6.5
	$T$	2.57	4.94	9.06	11.04	2.57	5.02	9.95	14.15	1.7	9.92	28.23
$U [1;1/4;1/4]$	$L$	5.14	11.07	24.73	34.2	5.12	10.90	23.62	32.48	1.59	4.5	5.03
	$K [3/4;3/4;0]$	$T_1$	3.49	7.04	14.33	18.87	3.49	7.04	14.79	20.88	0.08	3.22
$T_2$		4.51	9.60	21.02	28.81	4.51	9.48	20.37	28.35	1.17	3.09	1.6
$W [1;1/2;0]$	$L$	3.79	7.81	16.38	21.92	3.79	7.78	16.61	23.45	0.38	1.45	6.96
	$T$	4.79	10.23	22.57	31.06	4.78	10.08	21.59	29.90	1.43	4.36	3.71

Примечание.  $\gamma_{1-3} = [(\omega(M2) - \omega(M2a))/\omega(M2)] \cdot 100\%$ .

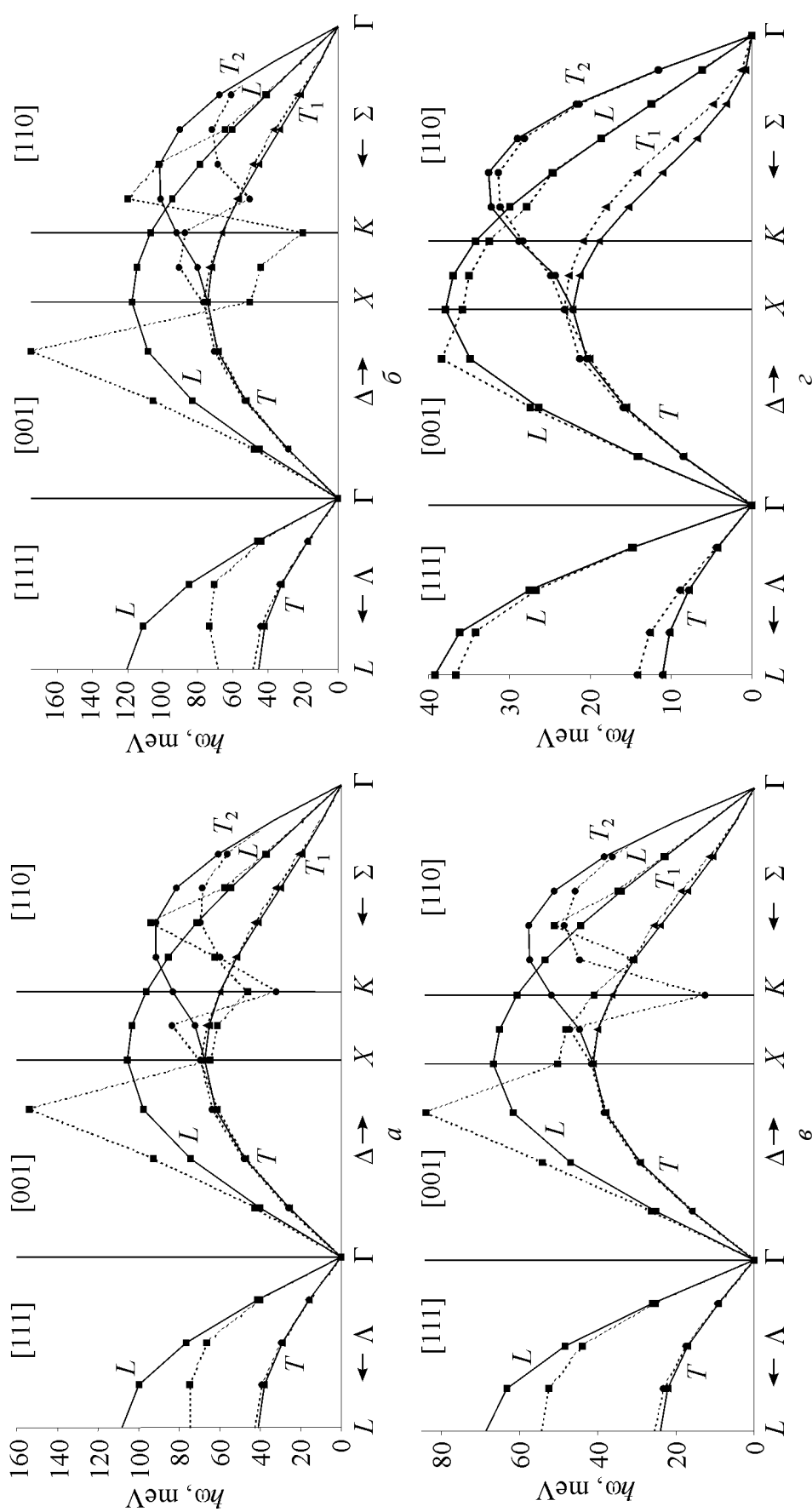


Рис. 2. Фононные частоты  $\hbar\omega_k$  [meV], полученные в моделях без учета (модель M2 – сплошная линия) и с учетом электрон-фононного взаимодействия – неадиабатических эффектов (модель M2a – штриховая линия):  $\blacksquare$  –  $\hbar\omega_L$ ;  $\bullet$  –  $\hbar\omega_T$ ;  $\blacktriangle$  –  $\hbar\omega_{T_1}$ ;  $\circ$  –  $\hbar\omega_{T_2}$ ; сжатие  $\Delta V/V_0 = 0.7$

На рис. 2 и в табл. 5 приведены значения фононных частот, полученных в моделях без учета (модель M2) и с учетом электрон-фононного взаимодействия – неадиабатических эффектов (модель M2a). Из них видно, что это взаимодействие велико не только в тт.  $X$ ,  $L$ , но также в тт.  $K$ ,  $U$ ,  $W$  (более 50% в Ne, Ar, Kr при сжатии  $\Delta V/V_0 = 0.7$ ). Отличие состоит в том, что в последних точках и в направлении  $\Sigma$  взаимодействие электрона происходит как с продольным, так и с поперечным фононами. Для кристаллов Ne, Ar, Kr ясно прослеживается тенденция «размягчения» продольной  $L$  и поперечной  $T_1$  мод в направлении  $\Sigma$  при сжатии  $\Delta V/V_0 = 0.7$ .

В моделях M2 и M2a не учитывается в  $V_{sr}$  взаимодействие со вторыми соседями, т.е. в динамической матрице (21)  $E = F = 0$ . Роль вторых соседей обсуждалась в предыдущих работах [18–21].

Здесь отметим, что включение вторых соседей качественно картину не меняет.

Наконец, видно, что Xe несколько выпадает из ряда КИГ. Это связано, на наш взгляд, с первоначально заниженными значениями параметров электрон-фононного взаимодействия  $g$  и  $h$ , определенными из экспериментальных фононных спектров при  $p = 0$  [13]. Для Xe будет проведено дополнительное исследование.

## 5. Заключение

Метод эмпирических потенциалов несомненно имеет практическое значение, так как позволяет экстраполировать свойства кристалла (для которых достигнуто требуемое согласие с опытными данными) на ту область изменения температуры и давления, где экспериментальные значения не точны или отсутствуют. Однако выводы, полученные в результате применения сложных расчетных методов и (или) использования многопараметрических потенциалов, не являются достаточно обоснованными, пока четко не выяснены границы возможностей модели, в рамках которой проводятся вычисления.

При использовании любых эмпирических потенциалов в сложных расчетных схемах всегда есть опасение, что исследуемые эффекты (например, ангармонизмы или электрон-ионное взаимодействие) учитываются дважды, поскольку первоначальные параметры, определенные из эксперимента, эффективно учли все взаимодействия в кристалле. Просматривается аналогия с неадиабатическими поправками в теории металлов (см., напр., [25]). Как известно [26], электрон-ионная система не может быть самосогласованно сведена к системе «голых» электронов и фононов с определенным взаимодействием между ними, поскольку введение любых «затравочных» фононов в металле автоматически предполагает участие электронов в их образовании.

Представленное в настоящей работе исследование электрон-фононного взаимодействия основывается на описании фононов с помощью рассчитанных (а не определенных из эксперимента) параметров и, на наш взгляд, дает

возможность строго контролировать сделанные приближения (введением различных моделей) и избежать учета какого-либо взаимодействия дважды.

Итак, основными результатами, полученными при исследовании фононных частот сжатых КИГ в симметричных точках и направлениях волнового вектора, являются следующие.

1. При сжатии  $\Delta V/V_0 = 0.7$  происходит деформация фононных кривых вследствие сильного взаимодействия электронов как с продольными фононами (т.  $X$ , направление  $\Delta$ ), так и с поперечными (тт.  $K$ ,  $W$ , направление  $\Sigma$ ). «Размягчение» поперечных мод проиллюстрировано в настоящей статье впервые. Это обеспечивается прежде всего получением адиабатического потенциала «из первых принципов» и последующим построением неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания, играющего определяющую роль в динамике решетки при больших сжатиях.

2. Исследование фононных частот дало возможность выяснить существенную роль членов высших порядков по интегралу перекрытия в короткодействующем потенциале даже при небольших сжатиях (в отличие от расчетов зонной структуры).

3. Анализ электрон-фононного взаимодействия в ряду Ne–Xe в зависимости от атомного номера  $Z$  показал, что с ростом атомного номера параметры электрон-фононного взаимодействия растут приблизительно в три раза.

**Вывод.** На фоне доказательства существования центральных сил в КИГ (точное выполнение соотношения Коши для упругих модулей) количественный учет неадиабатических эффектов при больших давлениях позволяет 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.

1. *R.J. Hemley, H.-K. Mao, Ashcroft*. Phys. Today **51**, 26 (1998).
2. *H. Shimizu, N. Saitoh, S. Sasaki*, Phys. Rev. **B57**, 230 (1998).
3. *M. Krisch*, J. Raman Spectrosc. **34**, 628 (2003).
4. *F. Occelli, M. Krisch, P. Loubeyre et al.*, Phys. Rev. **B63**, 224306 (2001).
5. *D. Acocella, G.K. Horton, E.R. Cowley*, Phys. Rev. **B61**, 8753 (2000).
6. *V.V. Goldman, M.L. Klein*, J. Low Temp. Phys. **22**, 501 (1976).
7. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **13**, 1135 (1971).
8. *М.А. Белоголовский, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **13**, 2109 (1971).
9. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **17**, 102 (1975).
10. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **16**, 795 (1974).
11. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, УФЖ **19**, 428 (1974).
12. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **14**, 2867 (1972).
13. *Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФНТ **5**, 1324 (1979).
14. *В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **23**, 1581 (1981).
15. *Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова, Е.В. Зароченцев*, ФТВД **5**, № 4, 5, (1995).

16. В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФНТ **8**, 94 (1982).
17. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, ФТВД **13**, № 4, 7 (2003).
18. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **14**, № 3, 7 (2004).
19. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **15**, № 3, 7 (2005).
20. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **47**, 1683 (2005).
21. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **48**, 695 (2006).
22. О. Emersleben, Phys. Zs. **24**, 73 (1923).
23. К.Б. Толыго, И.Г. Заславская, УФЖ **1**, 226 (1956).
24. А. Baldereschi, Phys. Rev. **В7**, 5212 (1973).
25. В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов, Наукова думка, Киев (1990).
26. Е.Г. Бровман, Ю. Каган, ЖЭТФ **52**, 557 (1967).

*Е.П. Troitskaya, V.V. Chabanenko, E.E. Gorbenko*

## DYNAMIC MATRIX AND PHONONS IN INERT GAS CRYSTALS UNDER HIGH PRESSURE

Nonempirical quantitative investigations of the lattice dynamics of compressed inert gas crystals (IGC) have been performed outside the framework of adiabatic approximation. The aim is to construct a dynamic matrix to calculate phonon frequencies of the Ne–Xe series at any point of the Brillouin zone. Contributions to the dynamic matrix from the long-range Coulomb and Van der Waals forces are structural sums depending only on lattice type. For the fcc lattice the structural sums were calculated by the Evald, Emersleben method and by direct summation over the fcc lattice vectors. In the latter case, 20 spheres ensure accuracy to within not less than four significant digits. Investigation of the role of electron-phonon interaction at five high-symmetry points ( $X$ ,  $L$ ,  $U$ ,  $K$ ,  $W$ ) of the Brillouin zone for high compression ratios has shown that there occurs the softening of not only longitudinal modes of phonons (at points  $X$ ,  $L$ ) but of the transverse ones (at points  $U$ ,  $K$ ,  $W$ ).

**Fig. 1.** Original range of integration for straight fcc lattice

**Fig. 2.** Phonon frequencies  $\hbar\omega_{\lambda,k}$  [meV] obtained in models taking no account (model M2 – solid line) and with the account of electron-phonon interaction – nonadiabatic effects (model M2a – dash line): ■ –  $\hbar\omega_L$ ; ▲ –  $\hbar\omega_{T_1}$ ; ● –  $\hbar\omega_{T_2}$ ; compression  $\Delta V/V_0 = 0.7$