

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>

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ СЖАТОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НЕОНА

<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 университет им. Т. Шевченко  
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

Статья поступила в редакцию 16 июля 2008 года

*Представлены теоретические ab initio исследования термодинамики сжатого кристалла неона в модели К.Б. Толпыго, явно учитывающей деформацию электронных оболочек. С помощью динамической матрицы на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания и интегрирования по точкам главного значения в зоне Бриллюэна (BZ) рассчитана удельная теплоемкость сжатого Ne в гармоническом приближении. Полученные температурные зависимости удельной теплоемкости и температуры Дебая находятся в хорошем согласии с имеющимся экспериментом при нулевом давлении.*

**Ключевые слова:** кристаллы инертных газов, решеточная теплоемкость, энергия нулевых колебаний, температура Дебая, электрон-фононное взаимодействие, высокое давление

### 1. Введение

Настоящая работа продолжает цикл работ в рамках *ab initio* исследования динамики и термодинамики кристаллов инертных газов (КИГ) под давлением [1,2] и посвящена сжатому неону.

Неон, так же как аргон и криптон, при нормальном давлении имеет границиентрированную кубическую (ГЦК) структуру, стабильную до 100 GPa [3].

В отличие от других КИГ кристаллический Ne сохраняет ГЦК-структуру вплоть до сжатия металлизации  $u = 0.77$  (см. [4–6] и ссылки там).

В работе [7] в рамках модели К.Б. Толпыго с помощью динамической матрицы, построенной на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания, рассчитаны фононные частоты сжатых ГЦК-Ne–Xe с учетом электрон-фононного взаимодействия в точках главного значения Чади–Коэна. Проведено исследование энергии нулевых колебаний  $E_{zp}$  и температурной зависимости  $C_V$  для Kr и Xe при различных давлениях [1,2,8].

Целью настоящей работы является количественное описание на основе рассчитанных частот для 10 точек главного значения термодинамических свойств, в частности температурных зависимостей удельной теплоемкости  $C_V$  и температуры Дебая  $\theta_D$  в кристалле Ne при различных давлениях.

## 2. Основные формулы и приближения

Решеточная теплоемкость  $C_V$  в гармоническом приближении описывается известными формулами:

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

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

где  $k_B = 1.3806662 \cdot 10^{-23}$  J/K – постоянная Больцмана,  $N_A$  – число Авогадро,  $R = k_B N_A$ ,  $\Omega = 2a^3$  – объем элементарной ячейки для КИГ в ГЦК-фазе.

При низких ( $T \ll \theta_D$ ) температурах ( $\theta_D$  – температура Дебая при  $T = 0$ ) значение  $C_V$  очень мало и пропорционально значению  $T^3$ . Поэтому для сравнения теории с экспериментом удобнее рассчитывать величину

$$\theta(T) = \left( \frac{12\pi^4}{5} \right)^{1/3} T \left( \frac{R}{C_V} \right)^{1/3}. \quad (2)$$

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

Для вычисления интегралов по BZ используем метод Чади–Коэна [9]. Его сущность состоит в замене интеграла по BZ суммой значений подынтегральной функции в точках главного значения, найденных теоретико-групповыми методами [10].

В работе [11] были найдены координаты точки главного значения  $\mathbf{k}^* = [0.6223; 0.2953; 0]$  для ГЦК-решетки.

Вообще говоря, чтобы получить необходимую точность в расчетах, нужно знать величины искомой функции  $f(\mathbf{k})$  в большом числе тт.  $\mathbf{k}$ . В работе [9] авторы предложили метод генерирования этих точек на основе двух точек главного значения  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  для определения  $f(\mathbf{k})$  в кристалле:

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

Точки  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  используются в [9] для генерирования десяти устойчивых точек главного значения, по которым среднее  $f(\mathbf{k})$  по зоне определяется с высокой степенью точности.

В табл. 1 приведены рассчитанные в моделях М3 и М3а частоты  $\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}_i)$  для Ne при сжатиях  $u = \Delta V/V_0$  ( $\Delta V = V_0 - V$ , где  $V_0, V$  – объем соответственно

Таблица 1  
**Частоты  $\hbar\omega$  [meV] для  $Ne$ , рассчитанные в моделях М3 и М3а при различных сжатиях и в модели М5 при  $p = 0$**   
 для 10 точек главного значения Чади-Коэна  $k_i$

$\Delta V/V_0$	$k_1$ [7/8;3/8;1/8]	$k_2$ [7/8;1/8;1/8]	$k_3$ [5/8;5/8;1/8]	$k_4$ [5/8;3/8;3/8]	$k_5$ [5/8;3/8;1/8]	$k_6$ [5/8;1/8;1/8]	$k_7$ [3/8;3/8;3/8]	$k_8$ [3/8;3/8;1/8]	$k_9$ [3/8;1/8;1/8]	$k_{10}$ [1/8;1/8;1/8]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>М3</b>										
0.0	6.5188	4.6959	4.2174	4.1743	4.1668	3.9640	3.3809	3.0772	2.7385	1.4046
	5.6301	5.0682	5.3982	3.8563	4.7996	4.1713	3.3809	3.5754	2.7217	1.4046
	4.7896	6.8856	6.6839	7.1159	6.9338	6.2187	6.7324	5.8174	4.6984	2.7203
0.1	8.7370	6.2132	5.5206	5.4846	5.4293	5.2419	4.3962	3.9833	3.5947	1.8252
	7.5065	6.7304	7.1963	5.0372	6.3370	5.5246	4.3962	4.7349	3.5891	1.8252
	6.3176	9.2460	8.9616	9.5703	9.1754	8.3583	9.0732	7.8408	6.3384	3.6912
0.2	11.8777	8.3545	7.3277	7.3087	7.1714	7.0491	5.7926	5.2132	4.7892	2.4038
	10.1603	9.0787	9.7394	6.6731	8.5156	7.4351	5.7926	6.3766	4.8158	2.4038
	8.4538	12.5881	12.1762	13.0340	12.3479	11.368	12.3745	10.6877	8.6374	5.0585
0.3	16.5190	11.5175	10.0874	10.0931	9.82170	9.7208	7.9718	7.1650	6.6049	3.3066
	14.0868	12.5470	13.5100	9.18810	11.7474	10.2694	7.9718	8.8169	6.6411	3.3066
	11.6668	17.5207	16.9603	18.1953	17.0897	15.8643	17.2993	14.9467	12.0944	7.0971
0.4	21.906	15.15046	13.193	13.234	12.788	12.781	10.383	9.308	8.652	4.305
	18.624	16.54476	17.859	12	15.457	13.52	10.383	11.606	8.717	4.305
	15.329	23.25802	22.503	24.183	22.566	21.075	23.015	19.883	16.096	9.467
0.5	29.833	20.46951	17.755	17.853	17.148	17.258	13.929	12.469	11.658	5.774
	25.289	22.40731	24.251	16.129	20.904	18.284	13.929	15.692	11.754	5.774
	20.711	31.70306	30.673	33.018	30.658	28.762	31.451	27.17	22.006	12.962
0.6	55.759	37.9263	32.824	33.072	31.615	31.936	25.665	22.988	21.557	10.637
	47.119	41.6301	45.177	29.766	38.783	33.908	25.665	29.068	21.705	10.637
	38.428	59.3173	57.412	61.91	57.269	53.922	59.023	50.994	41.338	24.359
0.7	95.925	64.53042	55.929	56.443	53.783	54.197	43.598	39.223	36.672	18.067
	80.746	71.08438	77.39	50.588	66.115	57.755	43.598	49.376	36.715	18.067
	65.679	102.18662	99.036	107.026	98.725	93.258	102.144	88.284	71.693	42.199

Продолжение табл. 1

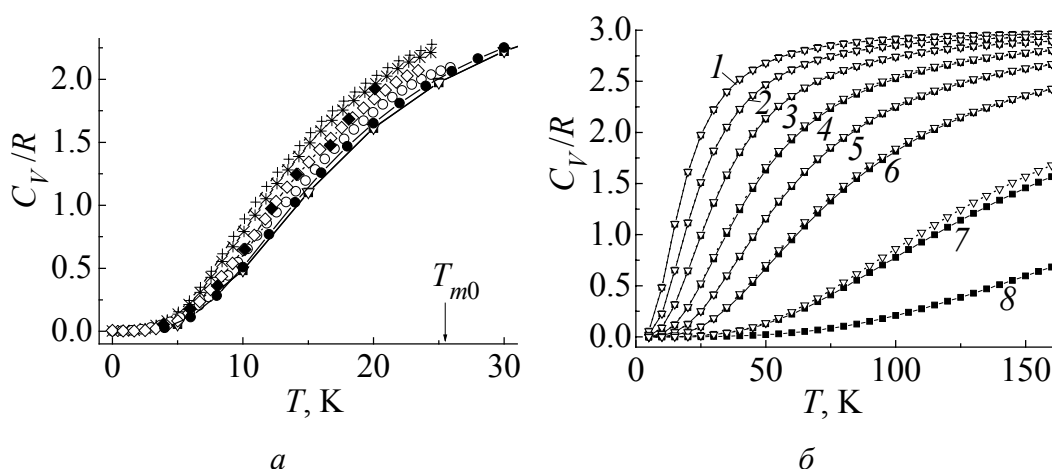
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
					<b>M3a</b>							
0.0	4.7881 5.6211 6.4981	4.6939 5.0640 6.8589	4.2173 5.3901 6.6612	3.8563 4.1738 7.0837	4.1662 4.7954 6.9013	3.9629 4.1695 6.2003	3.3809 3.3809 6.7036	3.0771 3.5742 5.8002	2.7383 2.7215 4.6899	1.4046 1.4046 2.7183		
0.1	6.3131 7.4793 8.6769	6.2071 6.7176 9.1698	5.5203 7.1720 8.8964	5.0371 5.4832 9.4804	5.4281 6.3245 9.1150	5.2383 5.5190 8.3066	4.3962 4.3962 8.9939	3.9828 4.7310 7.7932	3.5941 3.5883 6.3150	1.8252 1.8252 3.6856		
0.2	8.4387 10.0701 11.6892	8.3339 9.0355 12.3551	7.3269 9.6588 11.9747	6.6730 7.3038 12.7677	7.1687 8.4731 12.1628	7.0367 7.4159 11.2136	5.7922 5.7922 12.1436	5.2112 6.3631 10.5482	4.7875 4.8128 8.5689	2.4038 2.4038 5.0425		
0.3	11.6090 13.7577 15.8891	11.4370 12.3811 16.7706	10.0849 13.2128 16.3066	9.1880 10.0749 17.3783	9.8143 11.5831 16.5026	9.6708 10.1922 15.3865	7.9690 7.9690 16.6082	7.1538 8.7611 14.5247	6.5984 6.6286 11.8877	3.3064 3.3064 7.0505		
0.4	15.289 18.356 21.443	15.088 16.406 22.73	13.192 17.615 22.036	11.996 13.225 23.63	12.785 15.31 22.156	12.739 13.451 20.749	10.362 10.362 22.556	9.262 11.551 19.596	8.649 8.707 15.949	4.303 4.303 9.436		
0.5	27.618 23.311 18.142	29.456 20.28 15.509	17.794 22.323 28.642	16.13 18.71 30.947	17.133 18.482 28.966	18.745 27.016 52.564	13.954 13.954 29.782	12.55 17.09 26.375	11.695 11.864 21.617	5.775 5.775 12.854		
0.6	39.0963 46.9731 31.9547	50.8679 48.9783 38.9736	32.8498 49.6829 26.3246	29.8417 33.1351 54.318	31.6543 44.5981 51.81	32.3487 34.876 49.4871	25.8606 25.8606 53.0977	23.3109 47.5276 29.6159	21.545 21.7553 39.8202	10.6492 10.6492 23.9902		
0.7	<b>66.4115</b> <b>53.8185</b> <b>130.0632i</b>	64.7742 65.7209 79.5285	<b>56.4425</b> <b>66.1353</b> <b>291.3418i</b>	56.4435 51.3393 75.0814	54.1664 73.0534 76.0445	54.6751 59.1787 75.4689	44.7985 44.7985 77.9421	40.8324 74.4409 50.2566	36.5606 36.7488 65.8246	18.1437 18.1437 40.7979		
					<b>M5</b>							
0.0	4.6796 5.4949 6.3640	4.5765 4.9430 6.7227	4.1200 5.2691 6.5352	3.7654 4.0810 6.9618	4.0754 4.6887 6.8035	3.8617 4.0685 6.0917	3.3019 3.3019 6.5934	3.0092 3.4861 5.7036	2.6743 2.6513 4.6142	1.3720 1.3720 2.6729		

Примечание. Жирным шрифтом выделены мнимые частоты (см. подробнее в [8]).

при  $p = 0$  и  $p \neq 0$ ) от 0 до 0.7, необходимые для вычисления термодинамических свойств и энергии нулевых колебаний по десятиточечной ( $i = 1-10$ ) схеме Чади–Коэна. В моделях М3 и М3а использовалось приближение вторых соседей, в моделях М5 и М3а, кроме того, учитывалось электрон-фононное взаимодействие.

### 3. Решеточная теплоемкость и температура Дебая

На рис. 1,а приведены экспериментальные зависимости теплоемкости  $C_V$  от  $T$  для Ne при нулевом давлении, пересчитанные по значениям  $C_p$ . Кроме того, представлены наши результаты, полученные по формуле (1) (значения  $\hbar\omega_\lambda(\mathbf{k}_i)$  взяты из табл. 1), а также теоретические результаты других авторов [15].



**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости  $C_V$  неона: *a* – при давлении  $p = u = 0$ , *б* – при различных сжатиях  $u$ : 1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3, 5 – 0.4, 6 – 0.5, 7 – 0.6, 8 – 0.7. Символы  $\blacksquare$ ,  $\nabla$  и  $\bullet$  – наши расчеты соответственно в моделях М3 (без электрон-фононного взаимодействия,  $V_{sr} \sim S^2$ ), М3а (с учетом электрон-фононного взаимодействия) и М5 ( $V_{sr} \sim S^3$ );  $\blacklozenge$  и  $\diamond$  – эксперимент соответственно в [12], [13];  $\circ$  – расчеты [14];  $+$  и  $*$  – расчеты [15] соответственно с потенциалами Леннарда–Джонса (LJ) и расширенным (extended) потенциалом LJ (ELJ). Температура плавления  $T_{m0} = 24.6$  К (при  $p = 0$ ) показана стрелкой

Из этого рисунка видно, что до  $T \approx 10$  К все теоретические расчеты близки между собой и хорошо согласуются с экспериментом [12,13]. В области температур от 10 К до температуры плавления  $T_{m0}$  наилучшее согласие с экспериментом дают расчеты в модели М1 с параметрами из [14,15] на основе расширенных *ab initio* двухчастичных потенциалов Леннарда–Джонса (ELJ) [16].

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. В работе [14] показано, что классическая версия теории К.Б. Толпыго (модель М1), параметры которой определялись из минимума среднеквадратичного откло-

нения для  $\omega_{\lambda k}$  (в симметричных направлениях), приводит и к лучшему согласию для  $C_V(T)$  по сравнению с теорией [17], в которой использовался потенциал Леннарда–Джонса с параметрами, определенными только по значениям энергии связи и постоянной решетки. Этого явно недостаточно для хорошего воспроизведения фононных частот. Мы не приводим ни наших теоретических результатов для  $C_V(T)$ , ни полученных в работе [18], в которой использовалась оболочечная модель кристалла, поскольку эти результаты еще хуже согласуются с экспериментом (по-видимому, неудачен был выбор параметров теории или метод расчета).

Как видно из наших расчетов (рис. 1,а), величина  $C_V(T)/R$  в модели М5 ближе к экспериментальным значениям по сравнению с расчетами в М3 и М3а. Частоты в моделях М3 и М3а рассчитаны на основе неэмпирического короткодействующего потенциала  $V_{sr}$ , пропорционального  $S^2$ , а в модели М5 – на основе потенциала  $V_{sr}$ , включающего весь ряд по парным интегралам перекрытия  $S(V_{sr} \sim S^n)$  (см. подробнее в [19,20]).

На рис. 1,б и в табл. 2 представлена удельная теплоемкость Ne при  $p \neq 0$  в зависимости от температуры. Как видно из рисунка, при увеличении давления значения  $C_V$  уменьшаются в соответствующих температурных интервалах, они не достигают предельного значения  $3R$ , и изменяется вид кривой. В работе [21] была измерена удельная теплоемкость Xe в закрытом сосуде в температурном интервале от 110 до 223 К, давление при этом увеличилось до 1.7 kbar. Автор нашел, что значение  $C_V$  выросло от  $2.9R$  при 110 К до классической величины Дюлонга–Пти в  $3R$  при 200 К.

Таблица 2

Теплоемкость решетки Ne  $C_V(T)/R$ , рассчитанная в модели М3а в зависимости от температуры  $T$  при различных сжатиях  $\Delta V/V_0$

$\Delta V/V_0 \backslash T, K$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7
1	2	3	4	5	6	7	8
5	0.03896	0.01574	0.0054	0.00112	1.683E-4	0	0
10	0.34557	0.15258	0.06018	0.0224	0.00927	0.00268	0
15	0.87006	0.47556	0.21784	0.0841	0.0374	0.01421	0
20	1.3655	0.87601	0.47241	0.20771	0.10005	0.03626	0.0001
25	1.75026	1.25469	0.76907	0.38595	0.20686	0.07506	0.0006
30	2.03191	1.57367	1.06297	0.59625	0.35068	0.1356	0.0021
35	2.23632	1.82959	1.33037	0.81705	0.51759	0.21836	0.0048
40	2.38622	2.03139	1.56286	1.03308	0.69435	0.32037	0.0091
45	2.49803	2.19019	1.76026	1.23533	0.87105	0.43695	0.0152
50	2.58299	2.31581	1.92604	1.41948	1.04116	0.56307	0.0231
55	2.64874	2.41606	2.06474	1.58425	1.20087	0.69412	0.0333
60	2.70047	2.49687	2.18087	1.73012	1.34833	0.82627	0.0457
65	2.74181	2.56268	2.27841	1.85851	1.48294	0.95653	0.0607
70	2.77531	2.61683	2.36072	1.97119	1.60494	1.08277	0.0781

Продолжение табл. 2

75	2.80279	2.66182	2.43053	2.07	1.71499	1.20353	0.0982
80	2.8256	2.69954	2.49009	2.15672	1.81402	1.31791	0.1210
85	2.84471	2.73143	2.5412	2.23295	1.90304	1.42544	0.1464
90	2.86089	2.75861	2.58529	2.30012	1.98306	1.52599	0.1744
95	2.87468	2.78194	2.62355	2.35945	2.05504	1.61961	0.2048
100	2.88654	2.8021	2.65691	2.41203	2.11989	1.70653	0.2375
105	2.89681	2.81963	2.68616	2.45875	2.17842	1.78707	0.2724
110	2.90576	2.83496	2.71192	2.5004	2.23136	1.8616	0.3092
115	2.9136	2.84845	2.73471	2.53764	2.27936	1.9305	0.3477
120	2.9205	2.86036	2.75496	2.57105	2.32297	1.99419	0.3877
125	2.92662	2.87094	2.77302	2.6011	2.36271	2.05306	0.4290
130	2.93206	2.88038	2.78919	2.62821	2.399	2.1075	0.4714
135	2.93692	2.88882	2.80372	2.65275	2.43224	2.15785	0.1545
140	2.94128	2.89641	2.81683	2.675	2.46275	2.20447	0.5583
145	2.9452	2.90325	2.82869	2.69525	2.49083	2.24766	0.6025
150	2.94874	2.90945	2.83944	2.71371	2.51672	2.28771	0.6469
155	2.95196	2.91507	2.84923	2.73058	2.54066	2.32488	0.6914
160	2.95488	2.92019	2.85816	2.74604	2.56284	2.35942	0.7358
200	2.9710	2.9485	2.9080	2.8334	2.69387	2.5638	1.07395
300	2.9871	2.9770	2.9586	2.9241	2.84617	2.7932	1.69009
400	2.9927	2.9870	2.9766	2.9570	2.90849	2.8809	2.03883
500	2.9953	2.9917	2.9850	2.9723	2.93971	2.9229	2.24719
600	2.9968	2.9942	2.9896	2.9807	2.95742	2.9462	2.38499
700	2.9976	2.9957	2.9923	2.9858	2.96839	2.9603	2.48455
800	2.9982	2.9967	2.9941	2.9891	2.97563	2.9695	2.56102
900	2.9986	2.9974	2.9954	2.9914	2.98065	2.9759	2.62200
1000	2.9988	2.9979	2.9962	2.9931	2.98427	2.9804	2.67173
1100	–	–	–	–	2.98697	2.9838	2.71288
1200	–	–	–	–	–	2.9864	2.74726
1300	–	–	–	–	–	–	2.77623
1400	–	–	–	–	–	–	2.80079

В наших расчетах для Ne мы также увеличили температурный интервал (см. рис. 1,б) по сравнению с температурой плавления при  $p = 0$ . С ростом сжатия для Ne получилось, что  $C_V = 2.99R$  при  $T > 900$  К, если  $u = 0.4$  ( $p = 5.91$  GPa [22]); при  $T > 1200$  К, если  $u = 0.5$  ( $p = 15.64$  GPa); при  $T > 3500$  К, если  $u = 0.6$  ( $p = 47.05$  GPa).

Вклад электрон-фононного взаимодействия в Ne меньше, чем в Ar, но больше, чем в Kr, и заметен при сжатии  $u = 0.6$ , причем в том температурном интервале, пока  $C_V$  еще не подошло к значению  $2.9R$ .

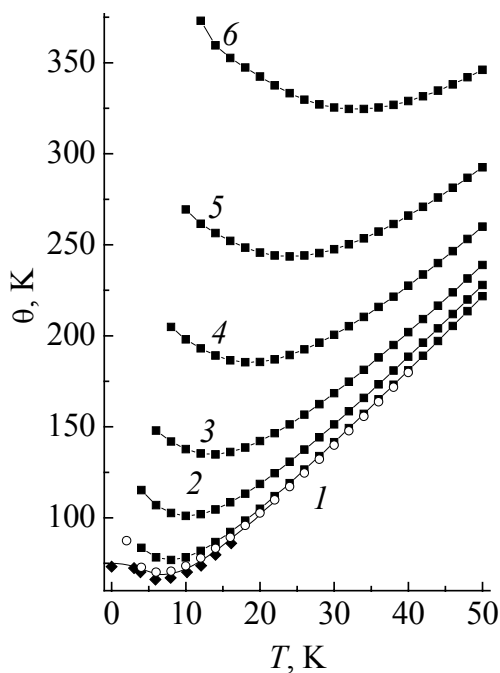
Для удобства сравнения при низких температурах на рис. 2 приведены значения  $\theta(T)$ , полученные по формуле (2). Сопоставление расчетных значений  $\theta(T)$  при нулевом давлении с экспериментальными [12] показывает правильность общего хода данной величины в достаточно широком температурном интервале 0–20 К. Это свидетельствует о том, что теория правильно передает значения  $\omega_{\lambda k}$  в 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 M1 [14] совпадают с рассчитанными по упругим постоянным  $C_{ijkl}$ .

#### 4. Заключение

В настоящее время пока мало экспериментальных и теоретических данных по динамике решетки КИГ при высоких давлениях. Неэмпирические расчеты  $C_V(T)$  при  $p = 0.5, 1$  и  $4$  ГПа проводились в рамках DFT в приближении LDA (см. [23,24] и ссылки там) только для Хе. В [1,2,22] проведено детальное сравнение наших исследований по динамике решетки для Хе и упругим свойствам для всех КИГ с расчетами в DFT [23,24] и сделан вывод, что, как и в случае упругих свойств этих кристаллов под давлением, согласие наших результатов температурной зависимости  $C_V$  с расчетами [24] для Хе при  $p \neq 0$  лучше, чем для фононного спектра в симметричных направлениях при всех давлениях [1,2]. При  $p = 0$  для Ne, так же, как и для Kг [2], мы провели всестороннее сравнение эксперимента и различных теоретических расчетов, в том числе и недавних [15] (см. рис. 1,а).

Для нас крайне важно сравнить результаты расчетов на всех этапах в модели К.Б. Толпыго в классической (модель M1) и неэмпирической (модели



**Рис. 2.** Температурная зависимость  $\theta$  (см. (2)) Ne при разных давлениях, ГПа: 1 – 0 ( $u = 0$ ), 2 – 0.396 ( $u = 0.1$ ), 3 – 0.998 ( $u = 0.2$ ), 4 – 2.402 ( $u = 0.3$ ), 5 – 5.911 ( $u = 0.4$ ), 6 – 15.644 ( $u = 0.5$ ); ■ – наши расчеты в модели M3a; ◆ – эксперимент [12], ○ – расчеты [14]

М3, М3а и М5) версиях. Близость результатов расчетов в этих версиях фононных частот [19,20], энергии нулевых колебаний [8] и удельной теплоемкости  $C_V(T)$  (см. [2] и настоящие расчеты, рис. 1,а и 2) свидетельствует, что вклад неучтенных нами в неэмпирической версии многочастичных взаимодействий, квадрупольных эффектов и др. при  $p = 0$  незначителен в Ar, Kг и Хе в отличие от Ne.

В табл. 3 приведены экспериментальные и рассчитанные значения  $\theta(T)$  и погрешность  $\gamma_i$ . Как видно, расчет  $\theta(T)$  в модели M5 несколько улучшает согласие с экспериментом. Вероятно, в Ne относительная роль трехчастичного взаимодействия больше, чем в других КИГ. Кроме того, следует принимать во внимание, что в Ne квантовые эффекты сравнительно велики, а модель Дебая (2), хорошо описывающая свойства в классических кристаллах, недостаточна.



Таблица 3

Температурная зависимость  $\theta$  и относительная погрешность  $\gamma$

T, К	$\theta$ , К				$\gamma_i$ , %		
	эксп. [12]	M1 [14]	M3a	M5	$\gamma_1$	$\gamma_3$	$\gamma_5$
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.  $\gamma_i = \frac{|\theta_i - \theta_{\text{exp}}|}{\theta_{\text{exp}}} \cdot 100\%$ ,  $i = 1 - \theta$  в модели M1;  $i = 3 -$  в M3a;  $i = 5 -$  в M5.

При ненулевых давлениях вклад электрон-фононного взаимодействия в  $C_V(T)$  невелик для тяжелых КИГ и Ne, наиболее значителен этот вклад для Ag.

Таким образом, представленные результаты показывают, что расчеты в динамике решетки для Ne, Ag, Kr и Xe [1,2] при  $p \neq 0$ , выполненные в рамках метода Хартри–Фока на основе теории, учитывающей деформацию электронных оболочек (неэмпирическая версия модели К.Б. Толпыго), позволяют количественно исследовать фононы, упругие свойства и термодинамические характеристики КИГ в широком интервале давлений с хорошей точностью.

1. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой, ФТВД **17**, № 4, 7 (2007).
2. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой, ФТТ **50**, 696 (2008).
3. D. Young, Phase Diagrams of Elements, University of California Press, Berkeley (1991).
4. N.H. March, in: Advances in high pressure research, Vol. 3, R.S. Bradley (ed.), Academic Press, N.Y. (1969), P. 241.
5. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **30**, 2367 (1988).
6. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **44**, 1309 (2002).
7. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **49**, 2055 (2007).
8. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой, ФТВД **17**, № 3, 14 (2007).
9. D.J. Chadi, M.L. Cohen, Phys. Rev. **B8**, 5747 (1973).
10. A. Baldereschi, Phys. Rev. **B7**, 5212 (1973).

11. A. Baldereschi, Bull. Am. Phys. Soc. **17**, 237 (1972).
12. D.N. Batchelder, D.L. Losee, R.O. Simmons, Phys. Rev. **B162**, 767 (1967).
13. H. Fenichel, B. Serin, Phys. Rev. **142**, 490 (1966).
14. E.B. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФНТ **5**, 1324 (1979).
15. G.E. Moyano, P. Schwerdtfeger, K. Rosciszewsk, Phys. Rev. **B75**, 4101 (2007).
16. P. Schwerdtfeger, N. Gaston, R.P. Krawczyk, R. Tonner, G.E. Moyano, Phys. Rev. **B73**, 4112 (2006).
17. J.W. Leech, J.A. Reassland, J. Phys. **C3**, 975 (1970).
18. S.K. Jain, G.P. Srivastava, Canad. J. Phys. **56**, 849 (1978).
19. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **47**, 1683 (2005).
20. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **48**, 695 (2006).
21. K. Gamper, J. Low Temp. Phys. **6**, 35 (1972).
22. E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val. V. Chabanenko, E.E. Horbenko, Phys. Status Solidi **B243**, 2672 (2006).
23. T. Tsuchiya, K. Kawamura, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
24. J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson, Phys. Rev. Lett. **88**, 5504 (2002).

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

#### ТЕПЛОЄМНІСТЬ СТИСНЕНОГО КРИСТАЛІЧНОГО НЕОНУ

Представлено теоретичні *ab initio* дослідження термодинаміки стисненого кристалу неону в моделі К.Б. Толпыго, яка явно враховує деформацію електронних оболонок. За допомогою динамічної матриці на основі неемпіричного короткодійного потенціалу відштовхування та інтегрування за точками головного значення в зоні Бриллюєна (BZ) розраховано питому теплоємність стисненого Ne у гармонічному наближенні. Отримані температурні залежності питомої теплоємності та температури Дебая добре узгоджуються з наявним експериментом при нульовому тиску.

**Ключові слова:** кристали інертних газів, ґраткова теплоємність, енергія нульових коливань, температура Дебая, електрон-фононна взаємодія, високий тиск

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

#### HEAT CAPACITY OF THE COMPRESSED CRYSTALLINE NEON

Theoretical *ab initio* studies of thermodynamics of compressed neon crystal by using K.B. Tolpygo's model explicitly taking the deformation of electron shells into account are represented. Specific heat of compressed neon has been calculated in harmonic approximation using a dynamic matrix based on nonempirical short-range repulsion potential and integration by points of the principal value in the Brillouine zone (BZ). The resulted temperature dependences of specific heat and Debye temperature are in a good agreement with the experiment at zero pressure.

**Keywords:** rare-gas crystals, lattice heat capacity, energy of zeroing vibrations, Debye temperature, electron-phonon interaction, high pressure

**Fig. 1.** Temperature dependence of the heat capacity  $C_V$  of neon:  $a$  – at a pressure  $p = u = 0$ ,  $\bar{b}$  – at various compressions  $u$ : 1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3, 5 – 0.4, 6 – 0.5, 7 – 0.6, 8 – 0.7. Symbols ■, ▽ and ● – present calculations within models M3 (no electron-phonon interaction,  $V_{sr} \sim S^2$ ), M3a (with electron-phonon interaction) and M5 ( $V_{sr} \sim S^n$ ), respectively; ◆ and ◇ – experiment [12], [13], respectively; ○ – calculations [14]; + and \* – calculations [15] with the Lennard–Jones (LJ) and extended LJ (ELJ) potentials, respectively. The melting temperature  $T_{m0} = 24.6$  K ( $p = 0$ ) is shown by arrow

**Fig. 2.** Temperature dependence of  $\theta$  (see (2)) for neon at various pressures, GPa: 1 – 0 ( $u = 0$ ), 2 – 0.396 ( $u = 0.1$ ), 3 – 0.998 ( $u = 0.2$ ), 4 – 2.402 ( $u = 0.3$ ), 5 – 5.911 ( $u = 0.4$ ), 6 – 15.644 ( $u = 0.5$ ); ■ – present calculations within model M3a; ◆ – experiment [12], ○ – calculations [14]