

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

Е.П. Троицкая¹, В.В. Чабаненко¹, Е.Е. Горбенко², Н.В. Кузовой^{1,2},
Э.Я. Штаерман¹

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГЦК-Ar ПОД ДАВЛЕНИЕМ

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

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

Статья поступила в редакцию 10 декабря 2008 года

Представлены теоретические ab initio исследования термодинамики сжатого кристалла аргона в модели К.Б. Толыго, явно учитывающей деформацию электронных оболочек. С помощью динамической матрицы на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания и интегрирования по точкам главного значения в зоне Бриллюэна рассчитывается удельная теплоемкость сжатого границентрированного кубического (ГЦК) Ar 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

Развитие динамической теории кристаллических решеток предопределено потребностью точного предсказания таких свойств, как фононные спектры и термодинамические величины. Методы изучения в этом случае можно условно сгруппировать по нескольким направлениям.

1. Расчеты из первых принципов, основанные на тех или иных моделях и приближениях.

2. Теоретико-групповые исследования, выводящие возможную форму закона дисперсии $\hbar\omega(\mathbf{k})$ вблизи симметричных точек \mathbf{k} -пространства.

3. Полуэмпирические методы, также исходящие из некоторых моделей и приближений, заимствующие неизвестные параметры из эксперимента.

Результаты второго подхода наиболее достоверны, но в то же время бедны новой информацией. Более информативны, но менее надежны результаты третьего подхода, поскольку здесь правильнее говорить о некоторой интерполяционной схеме, и параметры, извлеченные из опыта, могут не иметь объективного смысла. Первый подход наиболее трудоемок, но в тех случаях,

когда он дает согласие с экспериментом и нет основания думать о случайном совпадении, его результаты наиболее впечатляющие. Вычисленные с его помощью величины приобретают объективный смысл.

Настоящая работа продолжает цикл работ в рамках первого направления по исследованию динамики и термодинамики кристаллов инертных газов (КИГ) под давлением [1,2] и посвящена сжатому аргону.

Ag, так же как Ne и Kr, при нормальном давлении имеет ГЦК-структуру, стабильную до 100 GPa [3]. Используя технику ячейки алмазных наковален, Ag сжимали при комнатной температуре до 80 GPa без изменения в структуре [4,5]. В работе [6] на основе теории функционала плотности авторы предсказывают переход из ГЦК- в гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру приблизительно при 220 GPa, стабильную до 2 TPa. Металлизация ГПУ-Ag предсказана вблизи 510 GPa.

Мы будем рассматривать ГЦК-кристалл Ag, не касаясь проблемы структурных фазовых переходов.

В работах [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 температурной зависимости удельной теплоемкости C_V и температуры Дебая θ_D в кристалле Ag при различных давлениях.

2. Основные формулы и приближения

Решеточная теплоемкость C_V в гармоническом приближении описывается известной формулой

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

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

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 температурах $T \ll \theta_D$ (θ_D – температура Дебая при $T = 0$) C_V очень мало и пропорционально 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 зоне Бриллюэна (BZ) используем метод Чади–Коэна [9]. Сущность этого метода состоит в замене интеграла по BZ суммой значений подынтегральной функции в особых точках (точках главного значения), найденных теоретико-групповыми методами [10].

Координаты такой точки главного значения \mathbf{k}^* были найдены в [11]: $\mathbf{k}^* = [0.6223; 0.2953; 0]$ для ГЦК-решетки.

Вообще говоря, чтобы получить необходимую точность в расчетах, нужно знать значения искомой функции $f(\mathbf{k})$ в большом числе точек \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 M3 и M3a частоты $\hbar\omega_\lambda(\mathbf{k}_i)$ для Ag 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 десятиточечной ($i = 1-10$) схеме Чади–Коэна. В моделях M3 и M3a использовалось приближение вторых соседей, в модели M3a, кроме того, учитывалось электрон-фононное взаимодействие.

3. Решеточная теплоемкость и температура Дебая

На рис. 1 и в табл. 2 представлена температурная зависимость удельной теплоемкости C_V аргона при разных давлениях (сжатиях).

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

Из этого рисунка видно, что до значения $T \approx 60$ К все теоретические расчеты близки между собой и хорошо согласуются с экспериментом [12]. Вблизи температуры плавления T_{m0} расхождение теории с экспериментом традиционно связывается с влиянием вакансий. В этой области температур наилучшее согласие с экспериментом дает расчет [14] на основе расширенных *ab initio* двухчастичных потенциалов Леннарда–Джонса (ELJ) [15].

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

Таблица 1

Частоты $\hbar\omega$ [meV] для Ag, рассчитанные в моделях МЗ и МЗа при различных сжатиях для 10 точек главного значения Чэди-Коэна k_j

$\Delta V/V_0$	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
МЗ										
0.0	7.7115	5.5677	4.6571	4.6607	4.5961	4.9358	3.6423	3.1299	3.0769	1.5129
	6.6649	6.0023	6.3761	4.2647	5.6876	4.7536	3.6423	4.2907	3.2736	1.5129
	5.4149	8.1346	7.7675	8.2368	7.9102	7.1140	7.7754	6.6666	5.3040	3.1556
0.1	10.3820	7.3702	6.1294	6.1659	6.0083	6.5497	4.7693	4.0857	4.0643	1.9798
	8.9153	7.9839	8.5332	5.6025	7.5420	6.2868	4.7693	5.6931	4.3201	1.9798
	7.1784	10.9749	10.4896	11.1741	10.5830	9.6488	10.5763	9.0734	7.2376	4.3176
0.2	14.0661	9.8541	8.1654	8.2480	7.9578	8.7752	6.3306	5.4138	5.4291	2.6267
	12.0196	10.7159	11.5095	7.4528	10.1015	8.3990	6.3306	7.6265	5.7621	2.6267
	9.6150	14.8928	14.2478	15.2296	14.2889	13.1486	14.4426	12.3956	9.9068	5.9190
0.3	19.3452	13.4042	11.0840	11.2341	10.7512	11.9584	8.5712	7.3257	7.3852	3.5550
	16.4647	14.6244	15.7726	10.1050	13.7654	11.4164	8.5712	10.3909	7.8216	3.5550
	13.1075	20.5079	19.6388	21.0498	19.6173	18.1719	19.9917	11.1644	13.7399	8.2157
0.4	25.263	17.337	14.33	14.562	13.847	15.491	11.06	9.463	9.561	4.586
	21.427	18.971	20.534	13.048	17.834	14.751	11.06	13.453	10.092	4.586
	17.002	26.812	25.703	27.615	25.609	23.842	26.259	22.554	18.082	10.813
0.5	33.813	22.998	19.043	19.392	18.35	20.582	14.684	12.606	12.713	6.087
	28.587	25.236	27.407	17.32	23.698	19.545	14.684	17.856	13.353	6.087
	22.648	35.922	34.484	37.129	34.303	32.068	35.345	30.374	24.391	14.576
0.6	62.231	41.971	34.924	35.604	33.584	35.602	26.932	23.272	23.3	11.162
	52.456	46.178	50.311	31.72	43.308	37.615	26.932	32.575	24.281	11.162
	41.578	66.183	63.65	68.674	63.269	59.363	65.444	56.282	45.288	27.019

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0.7	106.581	71.287	59.934	61.084	57.567	60.289	46.309	40.493	39.866	19.19
	89.575	78.647	85.937	54.343	73.616	63.968	46.309	55.219	41.02	19.19
	71.282	113.479	109.436	118.32	108.798	102.454	112.881	97.203	78.45	46.646
М3а										
0.0	5.4125	5.5647	4.6566	4.2644	4.5953	4.7518	3.6422	3.1299	3.0766	1.5129
	6.6548	5.9968	6.3673	4.6596	5.6827	4.9332	3.6422	4.2890	3.2731	1.5129
	7.6919	8.1107	7.7464	8.2095	7.8912	7.0976	7.7518	6.6520	5.2966	3.1539
0.1	7.1720	7.3618	6.1283	5.6020	6.0069	6.2816	4.7693	4.0855	4.0636	1.9798
	8.8871	7.9686	8.5084	6.1631	7.5278	6.5424	4.7693	5.6881	4.3187	1.9798
	10.3292	10.9119	10.4337	11.1043	10.5328	9.6067	10.5168	9.0364	7.2190	4.3135
0.2	9.5954	9.8272	8.1629	7.4521	7.9548	8.3818	6.3305	5.4120	5.4272	2.6267
	11.9325	10.6671	11.4324	8.2399	10.0550	8.7509	6.3305	7.6092	5.7572	2.6267
	13.9164	14.7203	14.0930	15.0463	14.1527	13.0373	14.2892	12.2991	9.8581	5.9086
0.3	13.0267	13.2859	11.0777	10.1045	10.7424	11.3265	8.5630	7.2792	7.3734	3.5539
	16.1609	14.4292	15.4986	11.2008	13.5697	11.8395	8.5630	10.2931	7.7855	3.5539
	18.9005	20.0218	19.1955	20.5592	19.2393	17.8697	19.5911	16.902	13.5904	8.1890
0.4	23.914	25.521	14.331	13.052	13.843	15.174	11.093	9.537	9.568	4.588
	20.222	17.653	19.441	14.725	16.232	17.199	11.093	13.891	10.13	4.588
	11.9	74.648	24.501	26.393	16.232	23.23	25.276	22.041	17.842	10.749
0.5	22.969	32.431	19.051	17.349	18.356	30.186	14.766	12.751	12.715	6.092
	22.917	28.981	20.858	19.427	26.513	19.738	14.766	28.905	13.377	6.092
	30.213	23.499	31.164	33.953	32.047	21.027	32.852	18.099	23.733	14.418
0.6	41.9098	52.6305	35.0496	33.953	33.6668	35.8766	27.3294	23.8641	23.2925	11.1876
	47.424	50.2948	51.0432	31.9337	54.2864	38.3358	27.3294	50.8921	24.3078	11.1876
	603.3569i	42.6406	103.1213i	56.7837	47.0496	52.4311	56.2799	33.0011	42.9142	26.4626
0.7	71.6236	72.2339	349.9386	61.1325	58.3444	60.6481	48.4294	43.2437	41.0317	19.3277
	31.8251	52.9179	56.172	55.8105	71.1437	65.3195	48.4294	76.4152	39.8187	19.3277
	318.2433	86.8879	186.3436	68.2889	82.5609	75.4922	75.8933	56.0577	69.6919	44.6119

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

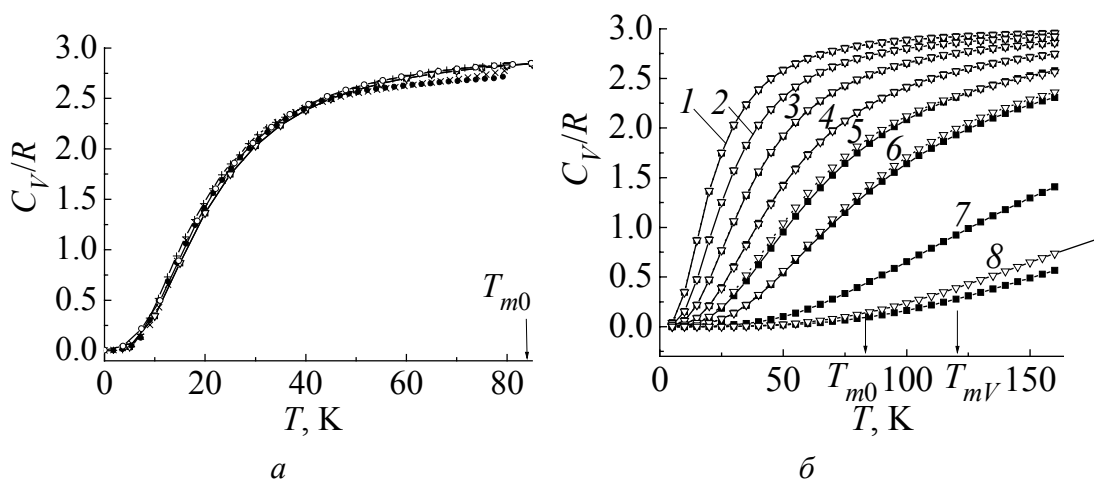


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости C_V аргона: *a* – при давлении $p = u = 0$; *б* – при различных сжатиях u : 1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3, 5 – 0.4, 6 – 0.5, 7 – 0.6, 8 – 0.7; ■ и ▽ – наши расчеты соответственно в моделях М3 (без электрон-фононного взаимодействия) и М3а (с учетом электрон-фононного взаимодействия); ● – эксперимент [12]; ○ – расчеты [13]; + и × – расчеты [14] с потенциалами LJ и ELJ соответственно. Температуры плавления $T_{m0} = 83.8$ К (при $p = 0$) и $T_{mV} = 120$ К [12] показаны стрелками

Таблица 2

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

$\Delta V/V_0$ 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	$1.683 \cdot 10^{-4}$	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
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

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8
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 работе [13] показано, что классическая версия теории Толпыго (модель M1), параметры которой определялись из минимума среднеквадратичного отклонения для $\omega_{лк}$ (в симметричных направлениях), приводит и к лучшему согласию для $C_V(T)$ по сравнению с теорией [16], в которой использовался потенциал Леннарда–Джонса с параметрами, определенными только по значениям энергии связи и постоянной решетки. Этого явно недостаточно для хорошего воспроизведения фоновых частот. Мы не приводим этих теоретических результатов для $C_V(T)$ так же, как из работы [17], в которой использовалась оболочечная модель кристалла, поскольку эти результаты еще хуже согласуются с экспериментом (по-видимому, неудачен был выбор параметров теории или метод расчета).

На рис. 1,б и табл. 2 представлена удельная теплоемкость Ag при $p \neq 0$ в зависимости от температуры. Как видно из этого рисунка, при увеличении давления значения C_V уменьшаются в соответствующих температурных интервалах, они не достигают предельного значения $3R$ и меняется вид кривой. В работе [18] была измерена удельная теплоемкость Xe в закрытом сосуде в температурном интервале от 110 до 223 К, давление при этом повысилось до 1.7 kbar. Автор нашел, что значение C_V увеличилось от $2.9R$ при 110 К до классической величины Дюлонга–Пти в $3R$ при 200 К.

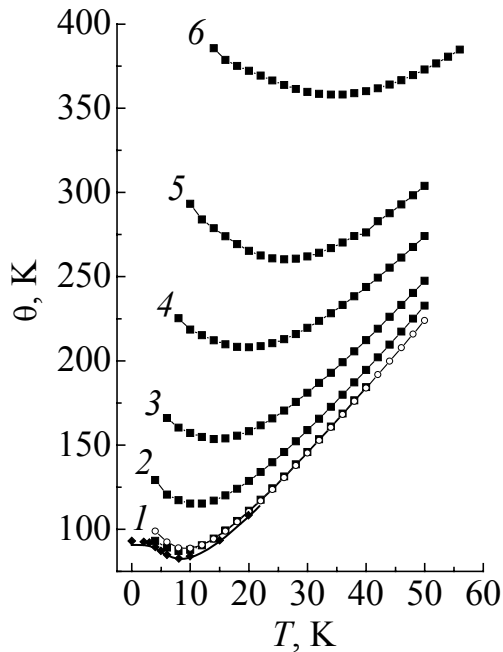


Рис. 2. Температурная зависимость θ аргона, полученная по формуле (2), при разных давлениях u : 1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3, 5 – 0.4, 6 – 0.5; ■ – наши расчеты в модели М3а; ◆ – эксперимент [20,21]; ○ – расчеты [13]

температурном интервале. 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 М1 [13] 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. Для Хе первопринципные расчеты проводились в рамках DFT в приближении локальной плотности (LDA) (см. [22,23] и ссылки там). Авторы работы [22] предполагают, что увеличение плотности заряда в результате сжатия приведет к улучшению приближения LDA, хотя известно, что LDA плохо описывает системы, связанные такими слабыми силами, как силы Ван-дер-Ваальса [24]. В [1,2,19] проведено детальное сравнение наших исследований по динамике решетки для Хе и упругим свойствам для всех КИГ с расчетами в DFT [22,23] и сделан вывод, что, как и в случае упругих свойств этих кристаллов под давлением, согласие наших результатов температурной зависимости C_V с расчетами $C_V(T)$ [22] для Хе при $p \neq 0$ лучше, чем для фононного спектра в симметричных направлениях при всех давлениях [1,2]. При $p = 0$ для Аг так

В наших расчетах для Аг мы также увеличили температурный интервал (рис. 1,б) по сравнению с температурой плавления при $p = 0$. С ростом сжатия для Аг получилось, что $C_V = 2.99R$ при $T > 1100$ К, если $u = 0.4$ ($p = 11.13$ GPa [19]); при $T > 1200$ К, если $u = 0.5$ ($p = 29.70$ GPa); при $T > 3500$ К, если $u = 0.7$ ($p = 328.95$ GPa).

Вклад электрон-фононного взаимодействия в Аг более значителен, чем в Кг, и замечен при сжатии, начиная с $u = 0.5$, причем в том температурном интервале, пока C_V еще не подошло к значению $2.9R$.

Для удобства сравнения при низких T на рис. 2 приведены значения $\theta(T)$, полученные по формуле (2). Сопоставление расчетных значений $\theta(T)$ (рис. 2) при нулевом давлении с экспериментальными [20,21] показывает правильность общего хода этой величины в достаточно широком (0–20 К)

же, как и для Кг [2], мы провели более всестороннее сравнение эксперимента и различных теоретических расчетов, в том числе и недавних [14] (см. рис. 1,а).

Для нас крайне важно сравнить результаты расчетов на всех этапах в модели К.Б. Толпыго в классической (модель М1) и неэмпирической (модели М3 и М3а) версиях. Близость результатов расчетов в этих версиях фононных частот [25], 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 других незначителен в Аг, Кг и Хе при $p = 0$.

При нулевых давлениях роль электрон-фононного взаимодействия невелика в $C_V(T)$ для тяжелых КИГ и более значительна в Аг.

Таким образом, представленные результаты показывают, что расчеты в динамике решетки для Аг, Кг и Хе [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. L.W. Linger, R.M. Hazen, G. Zou, H.K. Mao, P.M. Bell, Appl. Phys. Lett. **39**, 892 (1981).
5. M. Ross, H.K. Mao, P.M. Bell, J.A. Xu, J. Chem. Phys. **85**, 1028 (1986).
6. I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier, Phys. Rev. **B52**, 15165 (1995).
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. F. Haenster, K. Gamper, B. Serin, J. Low Temp. Phys. **3**, 23 (1970).
13. Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФНТ **5**, 1324 (1979).
14. G.E. Moyano, P. Schwerdtfeger, K. Rosciszewsk, Phys. Rev. **B75**, 4101 (2007).
15. P. Schwerdtfeger, N. Gaston, R.P. Krawczyk, R. Tonner, G.E. Moyano, Phys. Rev. **B73**, 4112 (2006).
16. J.W. Leech, J.A. Reassland, J. Phys. **C3**, 975 (1970).
17. S.K. Jain, G.P. Srivastava, Canad. J. Phys. **56**, 849 (1978).
18. K. Gamper, J. Low Temp. Phys. **6**, 35 (1972).
19. E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko, Phys. Status Solidi **B243**, 2672 (2006).
20. P. Flubacker, A.J. Leadbetter, J.A. Morrison, Proc. Phys. Soc. **78**, 1449 (1961).
21. R.K. Crawford, W.F. Lewis, W.B. Daniels, J. Phys. **C9**, 1381 (1976).

22. T. Tsuchiya, K. Kawamura, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
23. J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson, Phys. Rev. Lett. **88**, 5504 (2002).
24. W. Kohn, Y. Meir, D.E. Makarov, Phys. Rev. Lett. **80**, 4153 (1998).
25. Е.П. Троїцька, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **48**, 695 (2006).

О.П. Троїцька, В.В. Чабаненко, Є.Є. Горбенко, Н.В. Кузовий, Е.Я. Штаєрман

ТЕПЛОЄМНІСТЬ ГЦК-Аг ПІД ТИСКОМ

Представлено теоретичні *ab initio* дослідження термодинаміки стисненого кристалу аргону в моделі К.Б. Толпіго, що явно враховує деформацію електронних оболонок. За допомогою динамічної матриці на основі неемпіричного короткодіючого потенціалу відштовхування та інтегрування за точками головного значення в зоні Бріллюєна розраховується питома теплоємність стисненого гранецентрованого кубічного (ГЦК) Аг у гармонічному наближенні. Отримані температурні залежності питомої теплоємності та температури Дебая добре погоджуються з експериментом при нульовому тиску, який ми маємо.

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

Е.Р. Troitskaya, V.V. Chabanenko, Ie.Ie. Gorbenko, N.V. Kuzovoy, E.Ya. Shtaerman

HEAT CAPACITY OF FCC Ar UNDER PRESSURE

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

Keywords: rare-gas crystals, lattice heat capacity, zero-point vibrations, Debye temperature, electron-phonon interaction, high pressure

Fig. 1. Temperature dependence of heat capacity C_V of argon: *a* – for pressure $p = u = 0$, *b* – compression u : 1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3, 5 – 0.4, 6 – 0.5, 7 – 0.6, 8 – 0.7; ■ and ▽ – our calculations in model M3 (no electron-phonon interaction) and in model M3a (in view of electron-phonon interaction), respectively; ● – experiment [12]; ○ – calculations [13]; + and × – calculations [14] with LJ and ELJ potentials, respectively. Melting temperatures $T_{m0} = 83.8$ K ($p = 0$) and $T_{mV} = 120$ K [12] are shown by arrows

Fig. 2. Temperature dependence calculated by formula (2) for argon at different pressures u : 1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3, 5 – 0.4, 6 – 0.5; ■ – our calculations in model M3a; ◆ – experiment [20,21]; ○ – calculations [13]