

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

И.В. Жихарев<sup>1,2</sup>, Е.Е. Горбенко<sup>2</sup>, Е.П. Троицкая<sup>1</sup>, В.В. Чабаненко<sup>1</sup>,  
Е.А. Пилипенко<sup>1</sup>

## AB INITIO РАСЧЕТЫ КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

<sup>1</sup>Донецкий 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

<sup>2</sup>Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко  
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина  
E-mail: e\_g81@mail.ru

*Представлены теоретические ab initio исследования квантовых эффектов в сжатых кристаллах инертных газов (КИГ) в модели К.Б. Толпыго, 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 энергия нулевых колебаний, среднеквадратичное смещение и температура Дебая в гармоническом приближении сжатых кристаллов Ne, Ar, Kr и Xe с ГЦК-решеткой. Полученная барическая зависимость температуры Дебая находится в хорошем согласии с имеющимся экспериментом для Ne. Анализируется роль нулевых колебаний в термодинамике всего ряда КИГ, в частности в выполнении критерия плавления Линдемана.*

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

### 1. Введение

Кристаллические неон и аргон наряду с гелием, водородом, их твердыми растворами (Ar–Ne, H<sub>2</sub>–Ne и др.) относятся к группе «Low-Z materials» (LZM) – веществ, содержащих элементы с малым атомным номером (low-atomic number Z). 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 [1].

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 [2]).

В первопринципных методах не используются подгоночные параметры и феноменологические модели, необходимо знание только элементарного состава и геометрии кристаллической решетки. Один из таких методов – метод расчета физических свойств кристалла по теории функционала плотности (density-functional theory – DFT) [3].

Метод поляризуемого и деформируемого иона в DFT [4] идентичен первопринципному подходу, развитому К.Б. Толпыго.

В цикле работ [5–10] в рамках модели К.Б. Толпыго, явно учитывающей деформацию электронных оболочек в дипольном приближении, исследовались фоновые дисперсионные кривые ряда Ne–Xe, а также их термодинамические свойства при различных давлениях с учетом электрон-фононного взаимодействия.

В настоящей работе на основе построенной динамической и термодинамической теории решеток сжатых КИГ в неэмпирической версии модели деформируемых атомов исследованы квантовые эффекты в ряду Ne–Xe. Энергия нулевых колебаний, температура Дебая и среднеквадратичные смещения рассчитываются в гармоническом приближении при различных давлениях. На основе полученного параметра Линдемана обсуждается фон-фонное взаимодействие (ангармонизм) в КИГ.

## 2. Основные формулы и приближения. Энергия нулевых колебаний и температура Дебая

Энергия связи  $E_{\text{coh}}$  и решеточная теплоемкость  $C_V$  в гармоническом приближении описываются известными формулами:

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

где  $E_{zp}$  – энергия нулевых колебаний (ей соответствует слагаемое 1/2 в скобках в (1)),  $N_A$  – число Авогадро,  $\Omega = 2a^3$  – объем элементарной ячейки для КИГ в ГЦК-фазе,  $a$  – параметр решетки, равный половине ребра куба;

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

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

где  $R = k_B N_A$ ,  $k_B = 1.3806662 \cdot 10^{-23}$  J/K – постоянная Больцмана.

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

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

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

Среднеквадратичное смещение вдоль любой кристаллической оси в рассматриваемых кубических кристаллах равно

$$\frac{1}{3} \langle u^2(T) \rangle = \frac{\hbar^2}{3M} \frac{\Omega}{a^3} \sum_{\lambda=1}^3 \int \frac{n_{\lambda\mathbf{q}} + \frac{1}{2}}{\omega_{\lambda\mathbf{q}}} d^3q, \quad (4)$$

где  $M$  – масса атома. Слагаемое с  $1/2$  под интегралом представляет вклад нулевых колебаний  $1/3 \langle u^2 \rangle_0$ .

Для вычисления интегралов по зоне Бриллюэна (BZ) используем метод Чади–Коэна [11], сущность которого состоит в замене интеграла по BZ суммой значений подынтегральной функции в особых точках (точках главного значения), найденных теоретико-групповыми методами [12].

Координаты такой точки главного значения  $\mathbf{k}^*$  для ГЦК-решетки были найдены в [13]:  $\mathbf{k}^* = [0.6223; 0.2953; 0]$ .

Вообще говоря, чтобы получить необходимую точность в расчетах, нужно знать значения искомой функции  $f(\mathbf{k})$  в большом числе точек  $\mathbf{k}$ . В работе [11] 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:

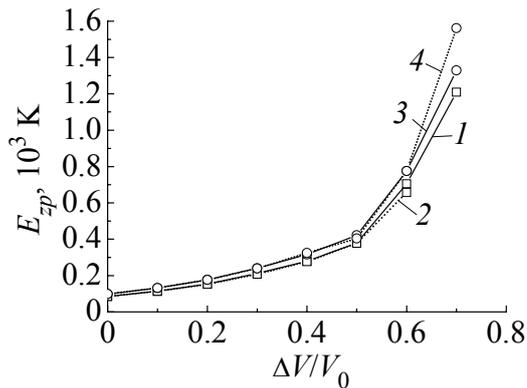
$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{4} [3f(\mathbf{k}_1) + f(\mathbf{k}_2)], \quad \mathbf{k}_1 = \left[ \frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right], \quad \mathbf{k}_2 = \left[ \frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right]. \quad (5)$$

Точки  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  используются в [11] для генерирования десяти устойчивых точек главного значения, по которым среднее  $f(\mathbf{k})$  по зоне определяется с высокой степенью точности.

Тогда энергия нулевых колебаний будет

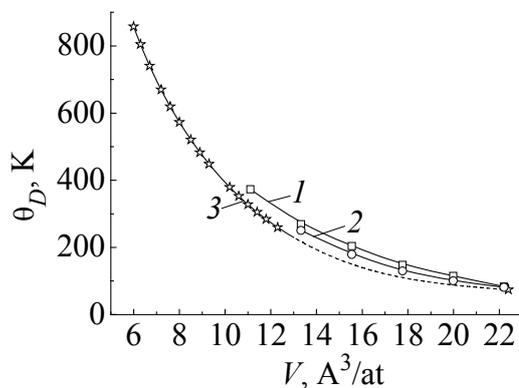
$$E_{zp} = \frac{1}{2} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda,i} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}_i). \quad (6)$$

На рис. 1 представлена  $E_{zp}$  для Ne и Ag при различных степенях сжатия, рассчитанная без учета (модель М3) и с учетом электрон-фононного взаимодействия (модель М3а). Видно, что электрон-фононное взаимодействие в легких КИГ незначительно и заметно в Ne при сжатии  $\Delta V/V_0 = 0.6$ , а в Ag при  $\Delta V/V_0 = 0.7$  (см. подробнее [14]).



**Рис. 1.** Энергия нулевых колебаний  $E_{zp}$  легких КИГ в зависимости от сжатия  $\Delta V/V_0$ , рассчитанная в моделях без учета (модель М3 – сплошная линия) и с учетом электрон-фононного взаимодействия (модель М3а – штриховая линия):  $\square$  – Ne,  $\circ$  – Ar

Как известно, экспериментальные значения  $E_{zp}$  при  $p = 0$  измерены для ряда Ne–Kr [15,16]. Рассчитанные нами для Ne  $E_{zp} = 83.8 \pm 2.5$  К, для Ar  $E_{zp} = 97.7 \pm 0.7$  К (в зависимости от модели и схемы расчета). Экспериментальная энергия нулевых колебаний для Ne  $E_{zp} = 78.5$  К [15], для Ar  $E_{zp} = 86.1 \pm 2.5$  К [16], т.е. погрешность измерения составляет 3%. Погрешность расчетов по сравнению с экспериментальным значением для Ne и Ar составляет 7 и 13% соответственно. Рассчитанные нами для Kr  $E_{zp} = 74.0 \pm 0.5$  К (в зависимости от модели и схемы расчета). Экспериментальная энергия нулевых колебаний для Kr  $E_{zp} = 67.4 \pm 3$  К [16], т.е. погрешность измерения составляет 4%. Погрешность расчетов по сравнению с экспериментальным значением составляет около 10%.



**Рис. 2.** Зависимость температуры Дебая Ne от объема:  $\square$ ,  $\circ$  – расчет в моделях М3 и М5 соответственно;  $\star$  – эксперимент [17]; штриховая линия – проведенная нами экстраполяция к значению  $\theta_D = 75$  К при  $V_0 = 22.234 \text{ \AA}^3/\text{at}$  [17]

На рис. 2 представлена рассчитанная нами зависимость температуры Дебая 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 (3) несправедлива. Как видно, согласие с экспериментом [17] удовлетворительное.

### 3. Среднеквадратичные смещения и параметр Линдемана

В таблице [18,19] указаны характеристики нулевых и тепловых колебаний КИГ 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  $p = 0$ :

$$\delta(T_{m0}) = \left[ \frac{2 \langle u^2(T_{m0}) \rangle}{3 a^2} \right]^{1/2}, \quad (7)$$

и вклад в него нулевых колебаний.

Таблица

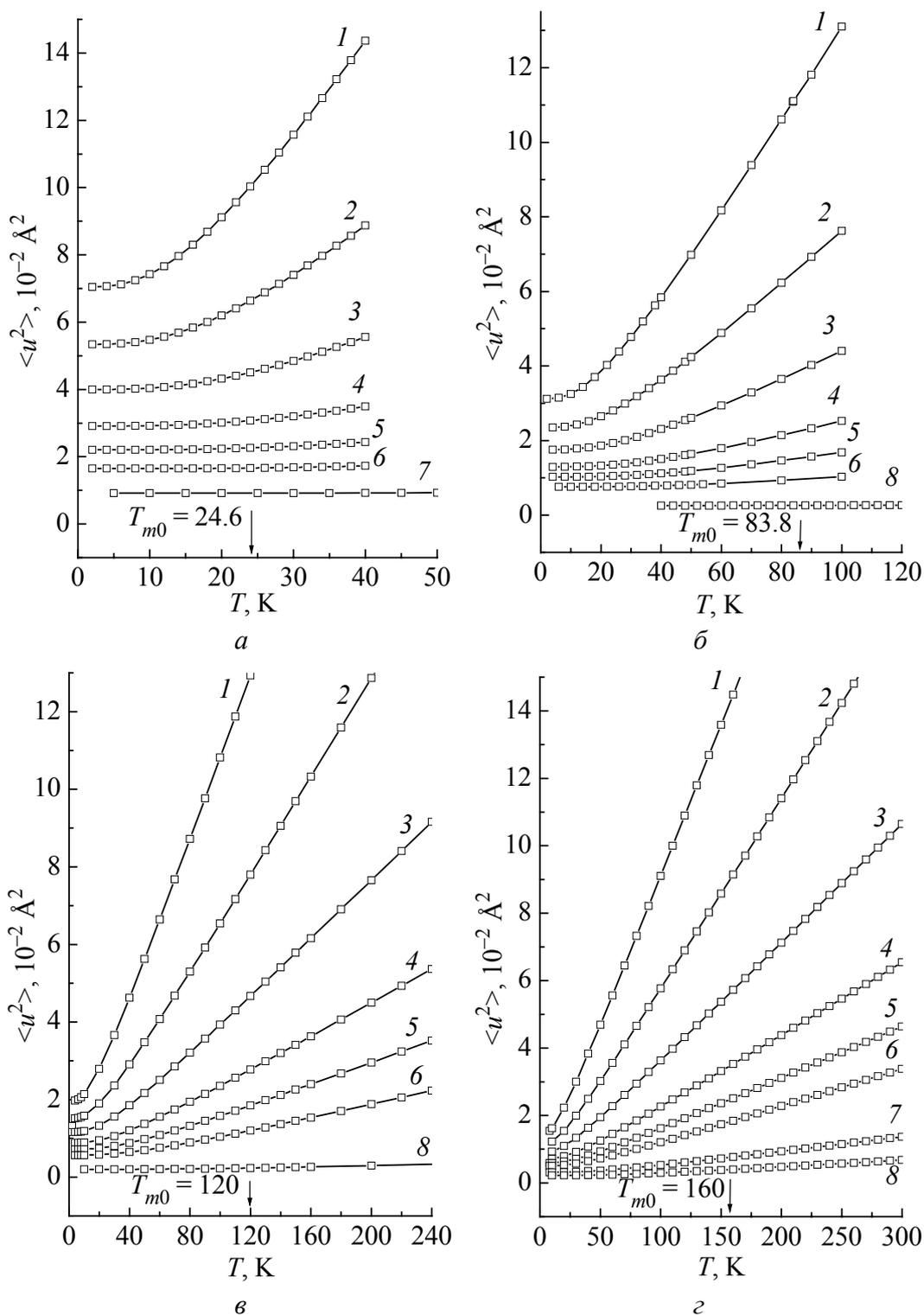
Характеристики нулевых и тепловых колебаний КИГ при  $p = 0$

Кристалл		Ne	Ar	Kr	Xe
величина	модель	( $T_{m0} = 24.6$ K)	( $T_{m0} = 83.8$ K)	( $T_{m0} = 115.8$ K)	( $T_{m0} = 161$ K)
$E_{zp}$ , К	М3а	$83.8 \pm 2.48$	$97.74 \pm 0.72$	$74.0 \pm 0.5$	$64.48 \pm 0.37$
	М1 [19]	79.2	91.4	72.6	62.9
	Эксп.	78.5 [15]	$86.1 \pm 2.5$ [16]	$67.4 \pm 3.0$ [16]	–
$\langle u^2 \rangle_0$ , $10^{-2} \text{ \AA}^2$	М3а	7.0475	3.112	1.966	1.443
	М1	7.69	3.33	2.02	1.49
	MD [18]	8.58	3.204	2.074	1.513
	Эксп.	7.8 [15]	–	–	–
$\langle u^2(T_{m0}) \rangle_0$ , $10^{-2} \text{ \AA}^2$	М3а	10.14	11.08	12.51	14.574
	М1	11.97	12.37	13.13	15.23
$\delta_0(T=0)$	М3а	0.097	0.054	0.040	0.032
	М1	0.101	0.056	0.041	0.032
$\delta(T_{m0})$	М3а	0.116	0.1023	0.1023	0.1018
	М1	0.127	0.108	0.105	0.104
$E_{\delta}$ , $10^4$ К	М3а	0.13	0.80	1.11	1.55
	М1	0.15	0.73	1.05	1.49

*Примечание.* Модель М3а – настоящие расчеты в гармоническом приближении, параметры рассчитываются на основе неэмпирического короткодействующего потенциала; модель М1 – классическая версия теории К.Б. Толпыго [19], параметры взяты из эксперимента по фоновому спектру; MD – модель Дебая (см. [18, с. 158]).

Значения энергии  $E_{zp}$  и  $\langle u^2 \rangle_0$  находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными работ [15,16] и расчетами в модели М1 [19]. Кроме того, значения  $\langle u^2 \rangle_0$  хорошо согласуются с вычисленными в модели Дебая (MD) (см. [18, с. 158]) для всех кристаллов, за исключением Ne. На рис. 3 представлены температурные зависимости  $\langle u^2(T) \rangle$  для Ne, Ar, Kr, Xe при различных сжатиях. К сожалению, отсутствие экспериментальных данных не позволяет проверить нашу модель на описание температурной зависимости  $\langle u^2(T) \rangle$  даже при  $p = 0$ .

Интересно отметить, 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 Ar, Kr и Xe), хотя постоянная решетки изменяется на 20% при переходе от Ar к Xe. С другой стороны, как видно из таблицы, постоянство  $\delta(T_{m0})$  не может быть достигнуто без учета нулевых колебаний, хотя сам их вклад  $\delta_0$  в ряду Ar, Kr, Xe изменяется значительно и очень велик для Ne.



**Рис. 3.** Температурная зависимость среднеквадратичного смещения  $\langle u^2(T) \rangle$  для Ne (а), Ar (б), Kr (в) и Xe (г) (см. (4)) при разных сжатиях  $\Delta V/V_0$ : 1 – 0.0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3, 5 – 0.4, 6 – 0.5, 7 – 0.6, 8 – 0.7

При высоких температурах  $T \geq \theta_D$  из формулы (4) легко получить

$$\delta^2(T) = \frac{2}{3a^2} \frac{k_B T}{M} \frac{\Omega}{a^3} \sum_{\lambda=1}^3 \int \frac{d^3 q}{\omega_{\lambda \mathbf{q}}^2} \equiv \frac{T}{E_\delta}. \quad (8)$$

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

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 [20]). Таким образом, эффекты ангармоничности при высоких температурах меньше, чем обычно представляется.

#### 4. Заключение

Проведенные в [19] сравнения показали, что, ограничившись гармоническим приближением, в модели M1 (классическая версия модели К.Б. Толпыго) авторы смогли получить согласие с экспериментом по теплоемкости с погрешностью ниже 3% во всем интервале температур (кроме Ne, где низкая (10%) точность эксперимента не позволяет сделать однозначных выводов). Эти результаты оказались значительно лучшими по сравнению с теориями, явно учитывающими ангармоничность кристаллов, что требует специального объяснения, поскольку принято считать, что КИГ являются сильно ангармоничными. Подтверждением большого ангармонизма считается тот факт, что  $\langle u^2 \rangle_0$  представляет значительную долю  $\langle u^2(T_{m0}) \rangle$  (см. таблицу). В действительности «истинное» движение атомов не очень сильно отличается от гармонических колебаний, частоты которых, однако, определяются членами не только второго порядка, но и более высокого. Определяя параметры теории из сравнения с экспериментальными дисперсионными кривыми, авторы эффективно учитывают это обстоятельство. Оставшаяся ангармоничность, возрастающая с температурой, уже не столь велика (параметр Линдемана  $\delta(T_{m0}) \sim 0.1$ ). В то же время, включая члены третьего и четвертого порядков адиабатического потенциала в теорию теплоемкости, опирающуюся фактически на экспериментальные частоты, авторы учли бы ангармонизм дважды. Например, потенциал Бобетика–Баркера [21], параметры которого подогнаны под эксперимент, относится уже не к гармоническому потенциалу, а к эффективному псевдогармоническому, который приближенно учитывает и ангармонизм.

Перечисленные соображения свидетельствуют о том, что усовершенствование теории в направлении учета ангармонизма должно проводиться с большой осторожностью. В частности, сравнительный анализ характеристик

КИГ, полученный в М1 и М3а (см. таблицу), показывает незначительные их различия. Исследованию фонон-фононного взаимодействия (ангармонических эффектов) будет посвящена отдельная статья.

1. *R.J. Hemley, H.K. Mao*, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 11157 (1998).
2. *А.Ф. Прихотько, В.Г. Манжелей, И.Я. Фуголь, Ю.Б. Гайдидей, 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).
3. *P. Hohenberg, W. Kohn*, Phys. Rev. **B136**, 864 (1964).
4. *Е.Г. Максимов, В.И. Зиненко, Н.Г. Замков*, УФН **174**, 1145 (2004).
5. *Е.Е. Horbenko, Е.Р. Troitskaya, Val.V. Chabanenko*, ФНТ **33**, 752 (2007).
6. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **47**, 1683 (2005).
7. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **48**, 695 (2006).
8. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **49**, 2055 (2007).
9. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой*, ФТТ **50**, 696 (2008).
10. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **51**, 1999 (2009).
11. *D.J. Chadi, M.L. Cohen*, Phys. Rev. **B8**, 5747 (1973).
12. *A. Baldereschi*, Phys. Rev. **B7**, 5212 (1973).
13. *A. Baldereschi*, Bull. Am. Phys. Soc. **17**, 237 (1972).
14. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой*, ФТВД **17**, № 3, 14 (2007).
15. *J. Eckert, W.B. Daniels, J.D. Axe*, Phys. Rev. **B14**, 3649 (1976).
16. *R.H. Beaumont, H. Chihara, J.A. Morrison*, Proc. Phys. Soc. **78**, 1462 (1961).
17. *A. Dewaele, F. Datchi, P. Loubeyre, and M. Mezouar*, Phys. Rev. **B77**, 094106 (2008).
18. *Дж. Рейсланд*, Физика фононов, Мир, Москва (1975).
19. *Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФНТ **5**, 1324, (1979).
20. *V.G. Bar'yakhtar, E.V. Zarochentsev, and E.P. Troitskaya*, Theory of Adiabatic Potential and Atomic Properties of Simple Metals, Gordon and Breach, London (1999).
21. *M.V. Babetic, J.A. Barker*, Phys. Rev. **B2**, 4169 (1970).

*І.В. Жихарев, С.С. Горбенко, О.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, К.О. Пилипенко*

## AB INITIO РОЗРАХУНКИ КВАНТОВИХ ЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ ПІД ТИСКОМ

Представлено теоретичні *ab initio* дослідження квантових ефектів у стиснених кристалах інертних газів (КИГ) у моделі К.Б. Толпыго, що явно враховує деформацію електронних оболонок у дипольному наближенні. За допомогою динамічної матриці на основі неемпіричного короткодіючого потенціалу відштовхування та інтегрування за точками головного значення в зоні Бріллюена розраховано енергію нульових коливань, середньоквадратичне зміщення та температура Дебая в гармонічному наближенні стиснених кристалів Ne, Ar, Kr і Xe з ГЦК-граткою. Отримана барична залежність температури Дебая добре узгоджується з наявним експе-

риментом для Ne. Аналізується роль нульових коливань у термодинаміці всього ряду КІГ, зокрема у виконанні критерію плавлення Ліндемана.

**Ключові слова:** кристали інертних газів, динамічна матриця, фононні частоти, ґраткова теплоємність, температура Дебая, нульові коливання, середньоквадратичне зміщення

*I.V. Zhikharev, Ie.Ie. Gorbenko, E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, E.A. Pilipenko*

## AB INITIO CALCULATIONS OF QUANTUM EFFECTS IN RARE-GAS CRYSTALS UNDER PRESSURE

Theoretical *ab initio* studies of quantum effects for compressed rare-gas crystals (RGC) by using K.B. Tolpygo's model taking into account the deformation of electron shells in dipole approximation are represented. The energy of zero-point vibrations, mean-square displacement, and the Debye temperature for compressed hcp-Ne, -Ar, -Kr, and -Xe are calculated in harmonic approximation by using a dynamic matrix based on nonempirical short-range repulsion potential as well as the integration by the points of the principal value in the Brillouine zone. The resulted pressure dependence of the Debye temperature is in a good agreement with the experiment for Ne. The role of zero-point vibrations in the thermodynamics of the entire series of rare-gas crystals and, in particular, in the validity of the Lindeman melting criterion has been analyzed.

**Keywords:** rare-gas crystals, the dynamic matrix, phonon frequencies, the lattice heat capacity, the Debye temperature, zero-point vibrations, mean-square displacement

**Fig. 1.** Dependences of the energy  $E_{zp}$  of zero-point vibrations on the compression ratio  $\Delta V/V_0$  for light rare-gas crystals calculated in the M3 model without inclusion of the electron-phonon interaction (solid lines) and in the M3a model with the electron-phonon interaction (dashed lines):  $\square$  – Ne,  $\circ$  – Ar

**Fig. 2.** The volume dependence of Debye temperature for Ne:  $\square$ ,  $\circ$  – calculation in the M3 and M5 models, respectively;  $\star$  – experiment [17]; the dashed line is an extrapolation drawn by us to the value  $\theta_D = 75$  K at  $V_0 = 22.234 \text{ \AA}^3/\text{at}$  [17]

**Fig. 3.** Temperature dependence of the mean-square displacements  $\langle u^2(T) \rangle$  for Ne (a), Ar (b), Kr (c) and Xe (d) (see (4)) at different compression ratios  $\Delta V/V_0$ : 1 – 0.0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3, 5 – 0.4, 6 – 0.5, 7 – 0.6, 8 – 0.7