

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>, Н.В. Кузовой<sup>1,2</sup>

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГЦК-Kr ПОД ДАВЛЕНИЕМ

<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 2007 года

*Теоретические ab initio исследования динамики решеток сжатых кристаллов инертных газов (КИГ) проведены в модели К.Б. Толыго, 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 (BZ) рассчитана удельная теплоемкость сжатого ГЦК-Kr в гармоническом приближении. Обнаружено, что полученные температурные зависимости удельной теплоемкости и температуры Дебая находятся в хорошем согласии с имеющимся экспериментом при нулевом давлении.*

### 1. Введение

В конце прошлого века (1992 г.) [1] благодаря достижениям в технологии высоких давлений, таким как техники ячеек алмазных наковален (DAC), был перейден мультимегабарный рубеж. Кристаллы инертных газов являются уникальными объектами исследования электронных и атомных свойств при таких высоких давлениях. Инертные газы образуют простейшие кристаллы. Известно, что все КИГ (кроме He) имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру при нормальном давлении, стабильную для Ne, Ar, Kr до 100 GPa [2]. Xe под действием давления переходит в гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру при 75 GPa [3,4]. Измерения для Kr с помощью современной техники DAC до 55 GPa не показали структурных фазовых переходов [5,6]. Теоретические расчеты предсказывают для Kr ГЦК–ГПУ-переход при 130 GPa и металлизацию при  $p_m = 310$  GPa [7,8]. Мы будем рассматривать ГЦК-кристалл Kr, не касаясь проблемы структурных фазовых переходов.

Большинство теоретических исследований динамических и термодинамических свойств КИГ использует эмпирические межатомные потенциалы. Та-

кой 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. Практика применения потенциала Леннарда–Джонса и ряда сходных с ним выражений показала, что параметры любого из них не могут быть однозначно определены для сколько-нибудь широкого набора свойств. Это свидетельствует о том, что простые модельные зависимости лишь приблизительно соответствуют реальному парному потенциалу. Тем не менее следует отметить недавнюю работу [9], в которой представлены исследования динамики решетки Ne, Ar и Kr при  $p = 0$ , использующие *ab initio* двухчастичные потенциалы, полученные на основе потенциала Леннарда–Джонса [10].

Что касается теоретических *ab initio* исследований атомных свойств КИГ под давлением, то наиболее успешными, на наш взгляд, являются расчеты на основе теории функционала плотности (DFT) и приближения локальной плотности (LDA) для обменно-корреляционного потенциала. Это работы по упругим (для всего ряда Ne–Xe) и колебательным (для Xe) свойствам при высоких давлениях [11,12].

В цикле работ [13–17] исследовались фоновые дисперсионные кривые сжатых кристаллов Ne, Ar, Kr, Xe в симметричных направлениях для выяснения роли различных взаимодействий, прежде всего электрон-фононного.

В [18,19] в рамках модели К.Б. Толпыго с помощью динамической матрицы, построенной на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания, рассчитаны фоновые частоты сжатых ГЦК-Xe и Kr с учетом электрон-фононного взаимодействия в точках главного значения Чади–Коэна. Проведено исследование энергии нулевых колебаний  $E_{zp}$  в КИГ и температурной зависимости  $C_V$  для Xe при различных давлениях.

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  $\theta_D$  в кристалле Kr при различных давлениях.

## 2. Основные формулы и приближения

Решеточная теплоемкость  $C_V$  в гармоническом приближении описывается известными формулами (см., напр., [20,21]):

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

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

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  $T \ll \theta_D$  ( $\theta_D$  – 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 ВЗ используем метод Чади–Коэна [22]. Сущность этого метода состоит в замене интеграла по ВЗ суммой значений подынтегральной функции в особых точках (точках главного значения), найденных теоретико-групповыми методами [23].

Координаты такой точки главного значения  $\mathbf{k}^*$  были найдены в [24]:  $\mathbf{k}^* = [0.6223; 0.2953; 0]$  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 [22] 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 [22] 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 МЗ и МЗа частоты для Кг 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 схеме Чади–Коэна. В моделях МЗ и МЗа использовали приближение вторых соседей, в модели МЗа, кроме того, учитывали электрон-фононное взаимодействие.

Таблица 1

Частоты  $\hbar\omega$  [meV] для Кг, рассчитанные в моделях МЗ и МЗа при различных сжатиях для 10 точек главного значения Чади–Коэна

$\frac{\Delta V}{V_0}$	МЗ									
	$\mathbf{k}_1$ [7/8; 3/8; 1/8]	$\mathbf{k}_2$ [7/8; 1/8; 1/8]	$\mathbf{k}_3$ [5/8; 5/8; 1/8]	$\mathbf{k}_4$ [5/8; 3/8; 3/8]	$\mathbf{k}_5$ [5/8; 3/8; 1/8]	$\mathbf{k}_6$ [5/8; 1/8; 1/8]	$\mathbf{k}_7$ [3/8; 3/8; 3/8]	$\mathbf{k}_8$ [3/8; 3/8; 1/8]	$\mathbf{k}_9$ [3/8; 1/8; 1/8]	$\mathbf{k}_{10}$ [1/8; 1/8; 1/8]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0.0	5.8462	4.2211	3.5184	3.5232	3.4705	3.7414	2.7480	2.3533	2.3253	1.1415
	5.0530	4.5504	4.8327	3.2222	4.3120	3.6058	2.7480	3.2545	2.4836	1.1415
	4.0952	6.1665	5.8842	6.2381	5.9853	5.3850	5.8882	5.0470	4.0132	2.3905
0.1	7.7054	5.4612	4.5223	4.5552	4.4373	4.8543	3.5126	2.9963	3.0015	1.4583
	6.6136	5.9186	6.3288	4.1337	5.5971	4.6613	3.5126	4.2231	3.2037	1.4583
	5.3061	8.1455	7.7809	8.2893	7.8534	7.1507	7.8452	6.7262	5.3607	3.2015

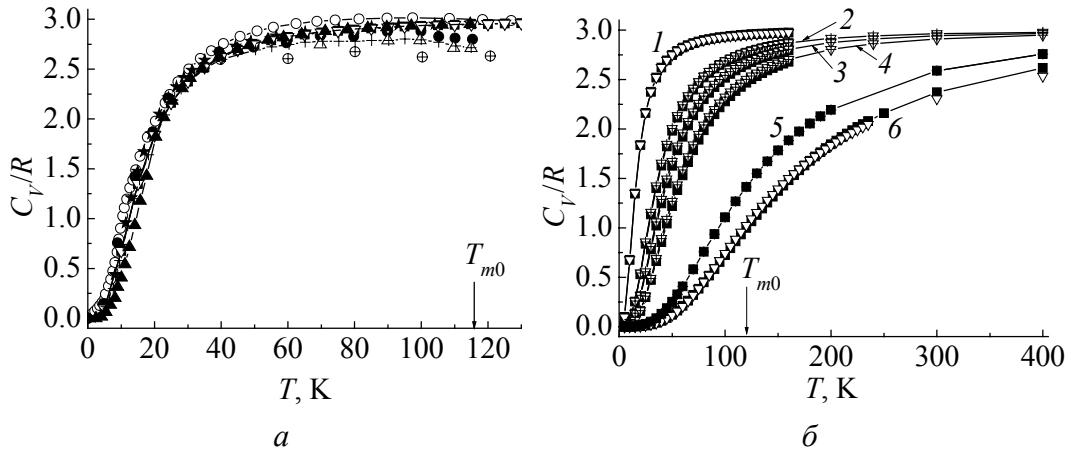
Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0.2	10.1892	7.1098	5.8576	5.9296	5.7212	6.3348	4.5276	3.8517	3.9008	1.8789
	8.6954	7.7408	8.3247	5.3443	7.3092	6.0627	4.5276	5.5100	4.1585	1.8789
	6.9202	10.7908	10.3179	11.0348	10.3615	9.5141	10.4647	8.9738	7.1649	4.2857
0.3	13.5806	9.3498	7.6789	7.8059	7.4760	8.3489	5.9126	5.0246	5.1270	2.4529
	11.5337	10.2212	11.0470	6.9942	9.6432	7.9651	5.9126	7.2593	5.4537	2.4529
	9.1228	14.4041	13.7876	14.7926	13.8062	12.7491	14.0504	12.0505	9.6358	5.7675
0.4	17.081	11.61	9.522	9.715	9.247	10.389	7.308	6.215	6.37	3.031
	14.441	12.743	13.837	8.657	12.013	9.878	7.308	9.026	6.75	3.031
	11.368	18.142	17.388	18.71	17.38	16.123	17.796	15.267	12.227	7.318
0.5	21.818	14.645	12.022	12.303	11.655	13.131	9.203	7.857	8.051	3.816
	18.365	16.138	17.605	10.908	15.203	12.437	9.203	11.392	8.48	3.816
	14.412	23.208	22.278	24.04	22.25	20.721	22.896	19.65	15.766	9.428
0.6	37.887	25.106	20.702	21.229	20.051	21.261	15.816	13.612	13.854	6.557
	31.748	27.783	30.444	18.732	26.139	22.555	15.816	19.513	14.451	6.557
	24.893	40.363	38.829	42.018	38.782	36.246	40.07	34.414	27.678	16.516
0.7	60.297	39.437	32.842	33.681	31.797	33.238	25.057	21.888	21.889	10.388
	50.294	43.836	48.225	29.599	41.135	35.477	25.057	30.533	22.482	10.388
	39.54	64.353	62.09	67.374	62.068	58.232	64.337	55.33	44.655	26.54
<b>М3а</b>										
0.0	4.0924	4.2176	3.5175	3.2216	3.4695	3.6037	2.7479	2.3533	2.325	1.1414
	5.0434	4.5448	4.8243	3.5218	4.3070	3.7386	2.7479	3.2526	2.4829	1.1414
	5.8291	6.146	5.8661	6.2156	5.9692	5.3712	5.8690	5.0346	4.0071	2.3891
0.1	5.2989	5.4521	4.5204	4.1326	4.4353	4.6556	3.5124	2.9963	3.0006	1.4583
	6.5883	5.9037	6.3065	4.5517	5.5835	4.8467	3.5124	4.2179	3.2020	1.4583
	7.6620	8.0951	7.7359	8.2354	7.8138	7.1175	7.7999	6.6976	5.3462	3.1984
0.2	6.8993	7.0822	5.8533	5.3423	5.7166	6.0442	4.5275	3.8511	3.8981	1.8789
	8.6232	7.6960	8.2604	5.9198	7.2671	6.3104	4.5275	5.4923	4.1527	1.8789
	10.0767	10.6648	10.2040	10.9055	10.2635	9.4340	10.3580	8.9055	7.1299	4.2785
0.3	13.2855	14.0904	7.6623	6.9886	7.4562	8.2233	5.8970	5.1593	5.0683	2.4533
	11.3095	10.0551	10.8429	7.7619	9.4759	7.8533	5.8970	7.1392	5.3192	2.4533
	9.0389	9.2288	13.4991	14.4847	13.5649	12.5552	13.8018	11.8788	9.4497	5.7510
0.4	16.393	17.427	9.523	8.658	9.227	10.02	7.32	6.246	6.374	3.032
	13.74	12.234	13.132	9.766	10.043	10.756	7.32	9.176	6.767	3.032
	11.858	11.439	16.715	18.043	16.796	15.736	17.264	14.966	12.09	7.283
0.5	14.523	21.594	12.029	12.314	11.66	12.511	9.247	7.931	8.051	3.819
	15.468	14.833	14.108	10.925	16.268	13.307	9.247	18.968	8.051	3.819
	20.144	17.448	20.722	22.579	21.168	19.849	21.747	11.489	15.459	9.354
0.6	<b>24.9643</b>	25.278	<b>20.8006</b>	21.2293	20.1194	21.328	16.0367	13.9167	13.8531	6.5715
	<b>32.5308</b>	29.1235	<b>34.0586</b>	18.8715	27.4412	22.7676	16.0367	32.3698	14.4553	6.5715
	<b>16.0759i</b>	35.391	<b>64.1456i</b>	37.5844	35.4045	33.649	36.6159	19.6409	26.7715	16.3007
0.7	39.4875	39.5253	33.5568	33.7994	51.9243	33.2623	26.112	23.1535	22.484	10.4559
	43.6144	45.7044	48.2074	30.4325	32.316	35.7	26.112	30.6773	21.9081	10.4559
	169.2696	49.1601	82.3721	53.8525	43.2427	50.6428	53.8908	49.2873	42.0464	25.9139

Примечание. Жирным шрифтом выделены мнимые частоты (см. подробнее в [18]).

3. Решеточная теплоемкость и температура Дебая

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



**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости  $C_V$  криптона: *a* – при  $p = u = 0$ , *б* – при различных сжатиях: 1 –  $u = p = 0$ ; 2 –  $u = 0.3, p = 4.47$  ГПа; 3 –  $u = 0.4, p = 10.87$  ГПа; 4 –  $u = 0.5, p = 27.19$  ГПа; 5 –  $u = 0.65, p = 130$  ГПа; 6 –  $u = 0.7, p = 245.23$  ГПа. Символы: ■ и ▽ – наши расчеты соответственно в модели М3 (без электрон-фононного взаимодействия) и в модели М3а (с учетом электрон-фононного взаимодействия); Δ, ●, + – эксперимент соответственно в [25], [26] и [27]; ⊕ – расчеты [28] в гармоническом приближении; ○ – расчеты [20]; ★ и ▲ – расчеты [9] соответственно с потенциалами Леннарда–Джонса (LJ) и расширенным (extended) потенциалом LJ (ELJ). Температура плавления  $T_{m0} = 115.8$  К (при  $p = 0$ ) показана стрелкой

Таблица 2

Удельная теплоемкость  $C_V/R$  решетки Кг, рассчитанная в модели М3а в зависимости от температуры  $T$  при различных сжатиях  $\Delta V/V_0$

$\Delta V/V_0 \backslash T$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.65	0.7
1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	0.0986	0.0430	0.0186	0.0072	0.0028	0.000696	0	0
10	0.6769	0.3662	0.1739	0.0741	0.0366	0.0176	0.00046	0
15	1.3494	0.8976	0.5204	0.2601	0.1360	0.0650	0.0048	0.0013
20	1.8397	1.3910	0.9327	0.5425	0.3185	0.1614	0.0143	0.0055
25	2.1632	1.77160	1.3130	0.8567	0.5551	0.3076	0.0293	0.0127
30	2.3766	2.0492	1.6284	1.1577	0.8104	0.4892	0.0525	0.0230
35	2.5211	2.2504	1.8787	1.4251	1.0596	0.6884	0.0860	0.0373
40	2.6223	2.3977	2.0747	1.6534	1.2891	0.8906	0.1309	0.0571
45	2.6953	2.5076	2.2280	1.8446	1.4937	1.0858	0.1869	0.0835
50	2.7494	2.5910	2.3489	2.0034	1.6726	1.2682	0.2527	0.1172
55	2.7905	2.6555	2.4450	2.1351	1.8273	1.4351	0.3266	0.1581
60	2.8225	2.7063	2.5223	2.2447	1.9604	1.5855	0.4069	0.2061
70	2.8680	2.7797	2.6367	2.4131	2.1733	1.8397	0.5794	0.3202
80	2.8981	2.8290	2.7154	2.5333	2.3316	2.0400	0.7587	0.4525

Продолжение таблицы 2

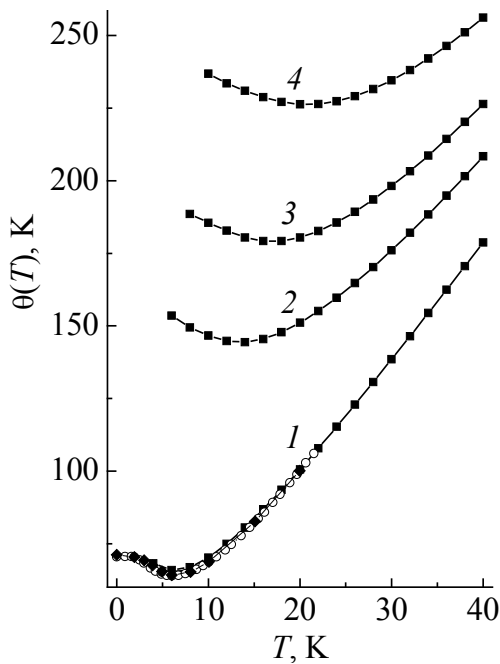
1	2	3	4	5	6	7	8	9
90	2.9190	2.8636	2.7715	2.6212	2.4510	2.1975	0.9364	0.5951
100	2.9342	2.8888	2.8128	2.6872	2.5424	2.3220	1.1068	0.7412
110	2.9454	2.9076	2.8439	2.7376	2.6135	2.4214	1.2668	0.8855
120	2.9540	2.9221	2.8680	2.7771	2.6698	2.5015	1.4116	1.0246
130	2.9608	2.9334	2.8869	2.8083	2.7149	2.5668	1.5498	1.1561
140	2.9661	2.9424	2.9021	2.8336	2.7515	2.6204	1.6726	1.2789
150	2.9705	2.9498	2.9145	2.8542	2.7817	2.6650	1.7835	1.3926
160	2.9740	2.9558	2.9246	2.8712	2.8068	2.7023	1.8835	1.4973
200	–	–	–	2.9166	2.8740	2.8039	2.1928	1.8341
300	–	–	–	2.9625	2.9429	2.9103	2.5894	2.3049
400	–	–	–	2.9789	2.9677	2.9490	2.7569	2.5328
500	–	–	–	–	2.9793	2.9672	–	2.6640
600	–	–	–	–	2.9856	2.9772	–	2.7476

*Примечание.* Расчеты для сжатия 0.65 ( $p = 130$  GPa) проведены в модели М3.

На рис. 1,а приведены экспериментальные зависимости теплоемкости  $C_V$  от  $T$  для Kг при нулевом давлении как пересчитанные по значениям  $C_p$ , так и измеренные непосредственно. Кроме того, представлены результаты, полученные по формуле (1), а также теоретические результаты других авторов. 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. Поэтому неудивительно, что теория Толпыго (модель М1) [20], параметры которой определялись из минимума среднеквадратичного отклонения для  $\omega_{\lambda k}$  (в симметричных направлениях, так как других экспериментальных точек нет), приводит и к лучшему согласию для  $C_V(T)$  по сравнению с теорией [28], в которой использовался потенциал Леннарда–Джонса с параметрами, рассчитанными только по значениям энергии связи и постоянной решетки. Этого явно недостаточно для хорошего воспроизведения фононных частот.

Мы не приводим теоретических результатов для  $C_V(T)$  из работы [29], в которой использовалась оболочечная модель кристалла, поскольку они еще хуже согласуются с экспериментом (по-видимому, неудачен был выбор параметров теории или метод расчета). Обращает на себя внимание тот факт, что теория [28] при высоких температурах дает систематически заниженные в сравнении с экспериментом значения  $C_V$  и даже «завал» кривых. Наши расчеты, выполненные в гармоническом приближении, напротив, приводят к лучшему согласию с экспериментом и хорошо согласуются с расчетами [9].

На рис. 1,б и в табл. 2 представлена удельная теплоемкость Kг при  $p \neq 0$  в зависимости от температуры. Как видно из рис. 1,б, при увеличении давления значения  $C_V$  уменьшаются в соответствующих температурных интервалах, они не достигают предельного значения  $3R$ , и изменяется вид кривой. В рабо-



**Рис. 2.** Температурная зависимость  $\theta$  (см. (2)) Кг при разных давлениях: 1 –  $u = p = 0$ ; 2 –  $u = 0.3, p = 4.47$  ГПа; 3 –  $u = 0.4, p = 10.87$  ГПа; 4 –  $u = 0.5, p = 27.19$  ГПа; 5 –  $u = 0.65, p = 130$  ГПа; 6 –  $u = 0.7, p = 245.23$  ГПа. Символы: ■ – наши расчеты в модели М3а; ◆ – эксперимент [26]; ○ – расчеты [20]

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 [26] показывает правильность общего хода этой 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 М1 [20] совпадают с рассчитанными по упругим постоянным  $C_{ijkl}$ .

#### 4. Заключение

В [20] было проведено исследование на сходимость результата расчета  $C_V(T)$  в зависимости от числа точек Чади–Коэна при  $p = 0$ . При температурах 20 К и выше достаточно 10 точек для получения трех значащих цифр. При использовании 408 точек с такой же точностью можно получить  $C_V$  при 2 К. Расчет  $C_V(T)$  проведен при постепенном увеличении числа точек разбиений от 2 до 408. При этом оказывается, что результат сходится тем быстрее, чем выше температура. Проведенное исследование [18,20] для Ne–Kr

те [30] была измерена удельная теплоемкость Хе в закрытом сосуде в температурном интервале от 110 до 223 К, давление при этом возросло до 1.7 kbar. Автор нашел, что  $C_V$  повысилась от  $2.9R$  при 110 К до классической величины Дюлонга–Пти в  $3R$  при 200 К.

В наших расчетах для Кг мы также увеличили температурный интервал (см. рис. 1,б) по сравнению с температурой плавления при  $p = 0$ . С ростом сжатия для Кг получилось, что  $C_V = 2.99R$  при  $T > 600$  К, если  $u = 0.4$  ( $p = 10.87$  ГПа); при  $T > 760$  К, если  $u = 0.5$  ( $p = 27.19$  ГПа); при  $T > 1700$  К, если  $u = 0.65$  ( $p = 130$  ГПа). Последний результат соответствует ГЦК–ГПУ-переходу.

Вклад электрон-фононного взаимодействия в Кг незначителен и замечен при сжатии, начиная с  $u = 0.6$ , что соответствует  $p = 67.44$  ГПа для Кг [31], причем в том температурном интервале, пока  $C_V$  еще не подошла к значению  $2.9R$ .

при  $p = 0$  показало, что если расчет  $E_{zp}^{(2)}$  по двум точкам  $\mathbf{k}$  существенно улучшает согласие теории и эксперимента, то увеличение числа точек главного значения до 10 не имеет такого значения и исследования нулевых колебаний можно проводить в двухточечной схеме интегрирования в широком интервале давлений, исключая только окрестность металлизации.

Интересно отметить, что вклад электрон-фононного взаимодействия при больших сжатиях, например вблизи структурных фазовых переходов, положителен и несколько увеличивает  $E_{zp}$  для Kr и Xe [18,19].

Для удельной теплоемкости нужно использовать не менее 10 точек главного значения. Значения  $C_V$  в двухточечной схеме интегрирования существенно отличаются, как это было показано для Xe (см. рис. 3,с в [19]).

В настоящее время пока получено мало экспериментальных и теоретических данных по динамике решетки КИГ при высоких давлениях. Для Xe первопринципные расчеты проводились в рамках DFT в приближении LDA (см. [11,12] и ссылки там). Авторы работы [12] 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 [33].

В [19] проведено детальное сравнение наших исследований по динамике решетки для Xe с расчетами в DFT [13] и сделан следующий вывод.

Несмотря на некоторое различие, согласие рассчитанных нами частот [33] с расчетами [12], на наш взгляд, удовлетворительное, не хуже, чем в случае упругих свойств этих кристаллов под давлением [31], где также проведено сравнение наших результатов с расчетами в рамках DFT с LDA-приближением [11].

Решеточная теплоемкость  $C_V$  является интегральной характеристикой, и поэтому согласие наших результатов зависимости  $C_V(T)$  с расчетами в [12] при  $p \neq 0$  лучше, чем для фононного спектра в симметричных направлениях при всех давлениях [19]. Кроме того, зависимость  $C_V(T)$  содержит информацию обо всем фононном спектре, что позволяет также сделать вывод в пользу рассмотренных теорий.

Таким образом, представленные результаты показывают, что расчеты в динамике решетки для Kr и Xe [19] 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 тяжелых КИГ в широком интервале давлений с хорошей точностью.

1. A.L. Ruoff, H. Xia, Q. Xia, Rev. Sci. Instrum. **63**, 4342 (1992).
2. D. Young, Phase Diagrams of Elements, University of California Press, Berkeley (1991).



3. *A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.W. Finger, D.E. Cox, R.J. Hemley, C.S. Zha*, Phys. Rev. Lett. **59**, 2670 (1987)
4. *H. Cynn, C.S. Yoo, B. Baer, V. Iota-Herbei, A.K. McMahan, M. Nicol, S. Carlson*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4552 (2001).
5. *И.В. Александров, А.Н. Зисман, С.М. Стушов*, ЖЭТФ **65**, 371 (1987).
6. *A. Polian, J.M. Besson, M. Grimsditch, W.A. Grosshans*, Phys. Rev. **B39**, 1332 (1989).
7. *J. Hama, K. Suito*, Phys. Lett. **A140**, 117 (1989).
8. *I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier*, Phys. Rev. **B52**, 15165 (1995).
9. *G.E. Moyano, P. Schwerdtfeger, K. Rosciszewsk*, Phys. Rev. **B75**, 4101 (2007).
10. *P. Schwerdtfeger, N. Gaston, R.P. Krawczyk, R. Tonner, G.E. Moyano*, Phys. Rev. **B73**, 4112 (2006).
11. *T. Tsuchiya, K. Kawamura*, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
12. *J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson*, Phys. Rev. Lett. **88**, 5504 (2002).
13. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТВД **13**, № 4, 7 (2003).
14. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **14**, № 3, 7 (2004).
15. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **15**, № 3, 7 (2005).
16. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **47**, 1683 (2005).
17. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **48**, 695 (2006).
18. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой*, ФТВД **17**, № 3, 14 (2007).
19. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой*, ФТВД **17**, № 4, 7 (2007).
20. *Е.В. Зароченцев, К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая*, ФНТ **5**, 1324 (1979).
21. *V.G. Bar'yakhtar, E.V. Zarochentsev, E.P. Troitskaya*, Theory of Adiabatic Potential and Atomic Properties of Simple Metals, Gordon and Breach, London (1999).
22. *D.J. Chadi, M.L. Cohen*, Phys. Rev. **B8**, 5747 (1973).
23. *A. Baldereschi*, Phys. Rev. **B7**, 5212 (1973).
24. *A. Baldereschi*, Bull. Am. Phys. Soc. **17**, 237 (1972).
25. *D.L. Losee, R.O. Simmons*, Phys. Rev. **172**, 944 (1968)
26. *P. Korpiun, H.J. Coufal*, Phys. Status Solidi **6**, 187 (1971).
27. *L. Finegold, N.E. Phillips*, Phys. Rev. **177**, 1383 (1969).
28. *J.W. Leech, J.A. Reassland*, J. Phys. **C3**, 975 (1970).
29. *S.K. Jain, G.P. Srivastava*, Canad. J. Phys. **56**, 849 (1978).
30. *K. Gamper*, J. Low Temp. Phys. **6**, 35 (1972).
31. *E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, E.E. Horbenko*, Phys. Status Solidi **B243**, 2672 (2006).
32. *W. Kohn, Y. Meir, D.E. Makarov*, Phys. Rev. Lett. **80**, 4153 (1998).
33. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **49**, 2055 (2007).

*E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, E.E. Gorbenko, N.V. Kuzovoy*

## HEAT CAPACITY OF FCC Kr UNDER PRESSURE

Lattice dynamics of compressed inert gas crystals (IGC) has been theoretically studied *ab initio* within the K.B. Tolpygo's model which explicitly takes the deformation of electron shells into account in the dipole approximation. The specific heat capacity of compressed

fcc Kr has been calculated within harmonic approximation by using a dynamic matrix based on nonempiric short-range repulsion potential and by integration with respect to principal-value points in the Brillouin zone (BZ). The obtained temperature dependences of specific heat capacity and Debye temperature agree well with the experiment for zero pressure.

**Fig. 1.** Temperature dependence of krypton heat capacity  $C_V$ :  $a$  – for  $p = u = 0$ ,  $b$  – for compression:  $1 - u = p = 0$ ;  $2 - u = 0.3, p = 4.47$  GPa;  $3 - u = 0.4, p = 10.87$  GPa;  $4 - u = 0.5, p = 27.19$  GPa;  $5 - u = 0.65, p = 130$  GPa;  $6 - u = 0.7, p = 245.23$  GPa. Symbols: ■ and ▽ – our calculations within model M3 (no electron-phonon interaction) and model M3a (with electron-phonon interaction) taken into account; Δ, ●, + – experiment in [25], [26] and [27], respectively; ⊕ – calculations [28] within harmonic approximation; ○ – calculations [20]; ★ and ▲ – calculations [9] with Lennard-Jones potentials (LJ) and extended LJ potential, respectively. The melting temperature  $T_{m0} = 115.8$  K (for  $p = 0$ ) is shown by arrow

**Fig. 2.** Temperature dependence of  $\theta$  (see (2)) for Kr at different pressures;  $1 - u = p = 0$ ;  $2 - u = 0.3, p = 4.47$  GPa;  $3 - u = 0.4, p = 10.87$  GPa;  $4 - u = 0.5, p = 27.19$  GPa;  $5 - u = 0.65, p = 130$  GPa;  $6 - u = 0.7, p = 245.23$  GPa. Symbols: ■ – our calculations within the M3a model; ◆ – experiment [26]; ○ – calculations [20]