

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

Е.П. Троицкая¹, В.В. Чабаненко¹, Е.Е. Горбенко², Н.В. Кузовой²

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГЦК-Xe ПОД ДАВЛЕНИЕМ

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

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

Статья поступила в редакцию 3 мая 2007 года

Представлены теоретические ab initio исследования динамики решеток сжатых кристаллов 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 (BZ) рассчитывается удельная теплоемкость сжатого графитованного кубического (ГЦК) Хе в гармоническом приближении. Полученные температурные зависимости удельной теплоемкости и температуры Дебая находятся в хорошем согласии с имеющимися результатами эксперимента при нулевом давлении и расчетами в теории функционала плотности при всех давлениях.

1. Введение

Структурная простота КИГ делает их особенно привлекательными для количественного исследования динамики и термодинамики этих кристаллов под давлением.

Твердый ксенон относится к тяжелым КИГ, в нем пренебрежимо малы квантовые эффекты, и он имеет самое низкое давление металлизации p_m . Экспериментальные измерения p_m лежат в области от 121 до 138 GPa [1,2].

При низких температурах Хе кристаллизуется в ГЦК-структуру и под действием давления переходит в гексагональную плотноупакованную структуру при 75 GPa [3,4].

Большинство теоретических исследований динамических и термодинамических свойств Хе используют эмпирические межатомные потенциалы. Такой подход удобен тем, что позволяет обойти сложную проблему изучения деталей межатомного взаимодействия в кристалле. Но именно по этой причине он ограничивает возможность однозначного понимания получаемых результатов. Так, если применяется потенциал с небольшим количеством подгоночных параметров (типа Леннарда–Джонса), то в расчеты заведомо вносится неточность, связанная с качественным характером определе-

ния самого потенциала. Поэтому успешное описание в данном случае некоторых свойств КИГ не является гарантией адекватности потенциала [5,6].

В работах [7–17] с помощью метода сильной связи было реализовано адиабатическое приближение, необходимое для построения динамики и термодинамики решетки КИГ. Оно позволяет провести рассмотрение разнообразных свойств КИГ из первых принципов, опираясь лишь на знание волновых функций основного и возбужденного состояний атомов. «...Обращаясь к явлениям, обусловленным динамикой кристаллической решетки и процессами возбуждения и поляризации атомов кристалла, мы видим у них общую основу: нижайший уровень энергии электронной подсистемы представляет собой адиабатический потенциал для движения ядер. Электронные процессы отвечают различным уровням возбуждения той же электронной подсистемы, которые можно рассматривать как квазичастицы, способные, в свою очередь, взаимодействовать и между собой, и с фононами, т.е. элементарными возбуждениями ядерной подсистемы. Однако в большинстве теоретических работ эта первичная связь игнорируется, а электрон-фононное (или экситон-фононное) взаимодействие вводится в дальнейшем феноменологически. В развиваемой нами теории для диэлектриков и полупроводников ... шаг вперед состоит в явном учете зависимости электронных состояний и электронной энергии от смещения ядер» [11].

В цикле работ [18–22] исследовались фононные дисперсионные кривые сжатых кристаллов Ne, Ar, Kr, Xe в симметричных направлениях для выяснения роли различных взаимодействий, прежде всего электрон-фононного.

В работе [23] в рамках модели К.Б. Толпыго с помощью динамической матрицы, построенной на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания, рассчитаны фононные частоты сжатого ГЦК-Xe с учетом электрон-фононного взаимодействия в точках главного значения Чади-Козна [24,25]. Проведено исследование энергии нулевых колебаний E_{zp} в КИГ при различных давлениях.

Целью настоящей работы является количественное описание термодинамических свойств, в частности температурной зависимости удельной теплоемкости C_V и температуры Дебая θ_D в кристалле Xe при различных давлениях.

2. Основные формулы и приближения

Решеточная теплоемкость C_V в гармоническом приближении описывается известными формулами [17,26]:

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

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

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

При низких температурах ($T \ll \theta_D$) 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 [27]. Сущность этого метода состоит в замене интеграла по ВЗ суммой значений подынтегральной функции в особых точках (точках главного значения), найденных теоретико-групповыми методами.

Координаты такой точки главного значения \mathbf{k}^* были найдены в [28]: $\mathbf{k}^* = [0.6223; 0.2953; 0]$ для ГЦК-решетки. Вообще говоря, чтобы обеспечить необходимую точность в расчетах, нужно знать значения искомой функции $f(\mathbf{k})$ в большом числе тт. \mathbf{k} .

В работе [21] 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 [21] для генерирования десяти устойчивых точек главного значения, по которым среднее $f(\mathbf{k})$ по зоне определяется с высокой степенью точности.

Координаты и соответствующие веса α_i этих точек для ГЦК-структуры следующие:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \left[\frac{7}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_1 = \frac{3}{16}; & \mathbf{k}_2 &= \left[\frac{7}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_2 = \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_3 &= \left[\frac{5}{8}; \frac{5}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_3 = \frac{3}{32}; & \mathbf{k}_4 &= \left[\frac{5}{8}; \frac{3}{8}; \frac{3}{8} \right], \quad \alpha_4 = \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_5 &= \left[\frac{5}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_5 = \frac{3}{16}; & \mathbf{k}_6 &= \left[\frac{5}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_6 = \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_7 &= \left[\frac{3}{8}; \frac{3}{8}; \frac{3}{8} \right], \quad \alpha_7 = \frac{1}{32}; & \mathbf{k}_8 &= \left[\frac{3}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_8 = \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_9 &= \left[\frac{3}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_9 = \frac{3}{32}; & \mathbf{k}_{10} &= \left[\frac{1}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_{10} = \frac{3}{32}. \end{aligned} \quad (4)$$

В табл. 1 приведены рассчитанные частоты для Хе при сжатиях $\Delta V/V_0$ от 0 до 0.7, необходимые для вычисления термодинамических свойств и энергии нулевых колебаний по десятиточечной схеме Чади–Коэна (4).

Таблица 1

Частоты $\hbar\omega$ [meV] для Xe, рассчитанные в моделях М3 и М3а при различных сжатиях для 10 точек главного значения (4)

| $\Delta V/V_0$ | 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 |
| М3 | | | | | | | | | | |
| 0.0 | 5.0896 4.4001 3.5695 | 3.6813 3.9669 5.3707 | 3.0637 4.2049 5.1201 | 3.0617 2.7997 5.4253 | 3.0164 3.7477 5.1988 | 3.2577 3.1396 4.6893 | 2.3839 2.3839 5.1205 | 2.0442 2.8268 4.3910 | 2.0210 2.1575 3.4935 | 0.9901 0.9901 2.0806 |
| 0.1 | 6.5983 5.6609 4.5192 | 4.6761 5.0687 6.9794 | 3.8331 5.4087 6.6514 | 3.8584 3.4922 7.0811 | 3.7590 4.7829 6.7066 | 4.1479 3.9860 6.1079 | 2.9502 2.9502 6.6991 | 2.5013 3.6010 5.7405 | 2.5407 2.7311 4.5709 | 1.2249 1.2249 2.7341 |
| 0.2 | 8.5192 7.2633 5.7396 | 5.9309 6.4624 9.0262 | 4.8317 6.9457 8.6137 | 4.8972 4.3983 9.2100 | 4.7252 6.1022 8.6534 | 5.2793 5.0562 7.9317 | 3.7039 3.7039 8.7315 | 3.1231 4.5897 7.4798 | 3.219 3.4615 5.9633 | 1.5373 1.5373 3.5739 |
| 0.3 | 11.0052 9.3284 7.3190 | 7.5301 8.2473 11.6760 | 6.1291 8.9331 11.1683 | 6.2544 5.5810 11.9922 | 5.9866 7.8027 11.2027 | 6.7313 6.4215 10.3138 | 4.6986 4.6986 11.391 | 3.9563 5.8627 9.7573 | 4.1043 4.3972 7.7905 | 1.9497 1.9497 4.6715 |
| 0.4 | 13.198 11.118 8.67 | 8.869 9.769 14.028 | 7.213 10.655 13.446 | 7.4 6.554 14.496 | 7.047 9.249 13.489 | 7.955 7.551 12.461 | 5.51 5.51 13.793 | 4.649 6.922 11.816 | 4.845 5.159 9.451 | 2.286 2.286 5.663 |
| 0.5 | 15.725 13.153 10.223 | 10.347 11.476 16.751 | 8.459 12.618 16.108 | 8.721 7.662 17.445 | 8.283 10.874 16.193 | 9.318 8.782 14.999 | 6.448 6.448 16.63 | 5.493 8.089 14.253 | 5.69 5.98 11.433 | 2.675 2.675 6.832 |
| 0.6 | 24.657 20.451 15.955 | 15.806 17.688 26.339 | 13.186 19.634 25.485 | 13.63 11.891 27.744 | 12.97 16.761 25.738 | 13.326 14.301 23.906 | 10.077 10.077 26.508 | 8.811 12.337 22.761 | 8.828 8.828 18.357 | 4.181 4.181 10.891 |
| 0.7 | 34.201 28.135 22.46 | 21.319 24.099 36.653 | 18.86 26.943 35.92 | 19.344 16.89 39.286 | 18.597 22.741 36.564 | 17.682 19.343 34.129 | 14.616 14.616 37.642 | 13.516 16.375 32.501 | 12.277 11.821 26.537 | 6.065 6.065 15.456 |
| М3а | | | | | | | | | | |
| 0.0 | 3.5675 4.3922 5.0752 | 3.6787 3.9625 5.3535 | 3.0632 4.1980 5.1048 | 2.7994 3.0608 5.4063 | 3.0158 3.7437 5.1852 | 3.1380 3.2555 4.6777 | 2.3839 2.3839 5.1043 | 2.0442 2.8254 4.3809 | 2.0208 2.1570 3.4884 | 0.9901 0.9901 2.0794 |
| 0.1 | 4.5153 5.6422 6.5651 | 4.6707 5.0585 6.9407 | 3.8327 5.3922 6.6166 | 3.4921 3.8568 7.0392 | 3.7583 4.7732 6.6760 | 3.9826 4.1430 6.0825 | 2.9502 2.9502 6.6638 | 2.5009 3.5975 5.7183 | 2.5404 2.7302 4.5597 | 1.2249 1.2249 2.7316 |
| 0.2 | 5.7320 7.2178 8.4436 | 5.9189 6.4376 8.9409 | 4.8317 6.9051 8.5359 | 4.3980 4.8950 9.1200 | 4.7248 6.0768 8.5863 | 5.0480 5.2667 7.8772 | 3.7009 3.7009 8.6566 | 3.1148 4.5800 7.4319 | 3.2187 3.4592 5.9380 | 1.5370 1.5370 3.5688 |
| 0.3 | 7.3037 9.2151 10.8391 | 11.4961 8.1777 7.4941 | 6.2707 8.8302 11.0018 | 6.2536 5.6372 11.8060 | 6.0381 7.7248 11.0613 | 6.6698 6.3571 10.1982 | 4.7538 4.7538 11.2394 | 4.0225 5.7287 9.6161 | 4.1046 4.4004 7.7648 | 1.9520 1.9520 4.6614 |
| 0.4 | 8.67 12.891 10.862 | 8.877 8.948 13.698 | 7.265 10.399 13.134 | 7.411 6.609 14.162 | 7.093 11.438 13.829 | 7.552 7.973 12.275 | 5.575 5.575 13.52 | 4.726 6.932 11.662 | 5.159 4.849 9.383 | 2.29 2.29 5.645 |
| 0.5 | 15.208 10.258 12.577 | 10.36 11.514 16.205 | 8.617 11.893 15.566 | 8.786 7.818 16.881 | 8.399 10.945 15.806 | 9.318 8.791 14.693 | 6.609 6.609 16.168 | 5.665 8.089 13.991 | 5.987 5.708 11.318 | 2.685 2.685 6.802 |

Продолжение табл. 1

| | | | | | | | | | | |
|-----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 0.6 | 23.6749 | 17.7071 | 13.8541 | 13.9856 | 16.7626 | 14.3567 | 10.6636 | 9.3823 | 9.0806 | 4.2193 |
| | 18.8243 | 16.0191 | 23.8227 | 12.5166 | 13.4679 | 13.4522 | 10.6636 | 22.2186 | 8.9184 | 4.2193 |
| | 16.2013 | 25.2629 | 58.3854 | 26.5606 | 24.957 | 23.3082 | 25.525 | 12.364 | 18.1262 | 10.8277 |
| 0.7 | 32.7794 | 24.6093 | 21.1165 | 20.7311 | 20.2312 | 19.778 | 16.4145 | 15.1064 | 12.1075 | 6.1852 |
| | 29.9819 | 22.5239 | 27.1942 | 18.9531 | 22.921 | 18.3865 | 16.4145 | 31.5233 | 12.6082 | 6.1852 |
| | 24.3191 | 34.8484 | 34.63 | 37.0843 | 35.2417 | 33.1385 | 35.7659 | 16.6032 | 26.1521 | 15.3372 |

3. Решеточная теплоемкость и температура Дебая

На рис. 1 и в табл. 2 представлена температурная зависимость удельной теплоемкости C_V при разных давлениях (сжатиях). Мы выбрали величины давления $p = 0.5; 1; 4$ ГПа, чтобы сравнить с результатами, полученными в теории функционала плотности (DFT) [29].

Таблица 2

Теплоемкость решетки Хе C_V (в единицах k_B), посчитанная в модели М3а в зависимости от температуры T при различных сжатиях

| $\Delta V/V_0$ T, K | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 |
|--------------------------|---------|---------|---------|---------|------------|------------|-------------|------------|
| 5 | 0.15468 | 0.07459 | 0.03531 | 0.01615 | 0.00925209 | 0.00487381 | 0.000334946 | 0 |
| 10 | 0.89029 | 0.54521 | 0.30039 | 0.14728 | 0.08734 | 0.05186 | 0.01227 | 0.00248682 |
| 15 | 1.59308 | 1.16664 | 0.77183 | 0.45314 | 0.2901 | 0.18401 | 0.04424 | 0.01363 |
| 20 | 2.04901 | 1.66528 | 1.24343 | 0.83526 | 0.58107 | 0.40434 | 0.10994 | 0.0345 |
| 25 | 2.33019 | 2.01521 | 1.62853 | 1.20276 | 0.89633 | 0.67034 | 0.21633 | 0.06975 |
| 30 | 2.50833 | 2.25528 | 1.92126 | 1.51803 | 1.19509 | 0.94324 | 0.35616 | 0.12381 |
| 35 | 2.62601 | 2.42218 | 2.13957 | 1.77507 | 1.45901 | 1.19987 | 0.51694 | 0.19759 |
| 40 | 2.70698 | 2.54102 | 2.30284 | 1.98042 | 1.68367 | 1.42965 | 0.68702 | 0.2889 |
| 45 | 2.76472 | 2.62783 | 2.4264 | 2.1437 | 1.87141 | 1.62979 | 0.85755 | 0.39399 |
| 50 | 2.8072 | 2.69279 | 2.5213 | 2.27394 | 2.02714 | 1.80153 | 1.02258 | 0.50868 |
| 55 | 2.83927 | 2.74248 | 2.59535 | 2.37854 | 2.15619 | 1.94785 | 1.17847 | 0.62903 |
| 60 | 2.86404 | 2.78125 | 2.65398 | 2.4633 | 2.26339 | 2.07223 | 1.3233 | 0.75169 |
| 65 | 2.88355 | 2.81201 | 2.70108 | 2.53263 | 2.35286 | 2.17804 | 1.45635 | 0.87396 |
| 70 | 2.89917 | 2.83679 | 2.73939 | 2.58987 | 2.42797 | 2.26827 | 1.57766 | 0.99379 |
| 75 | 2.91187 | 2.85704 | 2.77093 | 2.63756 | 2.49141 | 2.34552 | 1.68773 | 1.1097 |
| 80 | 2.92233 | 2.87378 | 2.79717 | 2.67763 | 2.54533 | 2.41192 | 1.78734 | 1.22068 |
| 85 | 2.93104 | 2.88777 | 2.81922 | 2.71159 | 2.59146 | 2.46927 | 1.87736 | 1.3261 |
| 90 | 2.93837 | 2.89957 | 2.83791 | 2.74057 | 2.63115 | 2.51903 | 1.9587 | 1.42564 |
| 95 | 2.9446 | 2.90962 | 2.85388 | 2.76549 | 2.66552 | 2.56242 | 2.03223 | 1.51918 |
| 100 | 2.94993 | 2.91824 | 2.86762 | 2.78705 | 2.69543 | 2.60042 | 2.0988 | 1.60678 |
| 105 | 2.95453 | 2.9257 | 2.87954 | 2.80582 | 2.72161 | 2.63386 | 2.15914 | 1.68859 |
| 110 | 2.95853 | 2.93218 | 2.88993 | 2.82225 | 2.74463 | 2.6634 | 2.21394 | 1.76485 |
| 115 | 2.96202 | 2.93786 | 2.89904 | 2.83671 | 2.76497 | 2.68961 | 2.26381 | 1.83585 |
| 120 | 2.96509 | 2.94285 | 2.90707 | 2.8495 | 2.78302 | 2.71296 | 2.30928 | 1.9019 |
| 125 | 2.96781 | 2.94727 | 2.91419 | 2.86086 | 2.79911 | 2.73383 | 2.35083 | 1.9633 |
| 130 | 2.97022 | 2.9512 | 2.92053 | 2.87099 | 2.8135 | 2.75256 | 2.38889 | 2.02039 |
| 140 | 2.97429 | 2.95785 | 2.93128 | 2.88823 | 2.83807 | 2.78466 | 2.45591 | 2.12283 |
| 150 | 2.97759 | 2.96323 | 2.94 | 2.90226 | 2.85814 | 2.81099 | 2.5128 | 2.21153 |
| 160 | 2.98029 | 2.96764 | 2.94716 | 2.91383 | 2.87474 | 2.83284 | 2.56146 | 2.28852 |

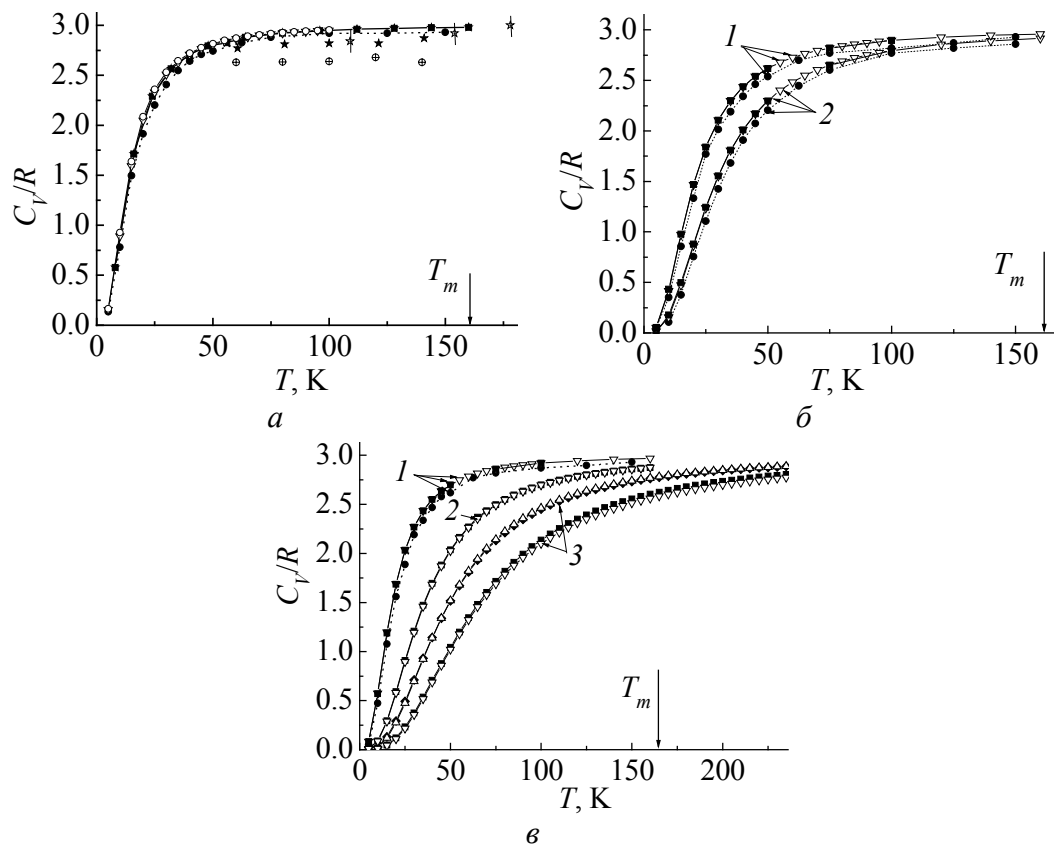


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости C_V ксенона при давлении, ГПа: *a* – $p = u = 0$; *б*: 1 – 1, 2 – 4; *в*: 1 – 0,5, 2 – 10,1 ($u = \Delta V/V_0 = 0,4$), 3 – 57,65 ($u = 0,6$); ■ и ▽ со сплошной линией – наши расчеты в моделях соответственно М3 (без учета электрон-фононного взаимодействия) и М3а (с учетом электрон-фононного взаимодействия). Эксперимент: ★ – [30], ☆ – [31]; ⊕ – расчеты [32] в гармоническом приближении, ● с точечной кривой – расчет в DFT [29], ○ – расчеты [17], ◆ и Δ – наши расчеты в двухточечной схеме Чади–Козна в моделях соответственно М3 и М3а. Температура плавления T_m (при $p = 0$) показана стрелкой

На рис. 1, *a* приведены экспериментальные зависимости теплоемкости C_V от T для Хе 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 фоновым спектром во всей зоне Бриллюэна, ясно, что лучшее согласие с экспериментом по теплоемкости должны давать теории, наиболее точно описывающие фоновый спектр. Поэтому неудивительно, что теория Толпыго (модель М1) [17], 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 [32], 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.

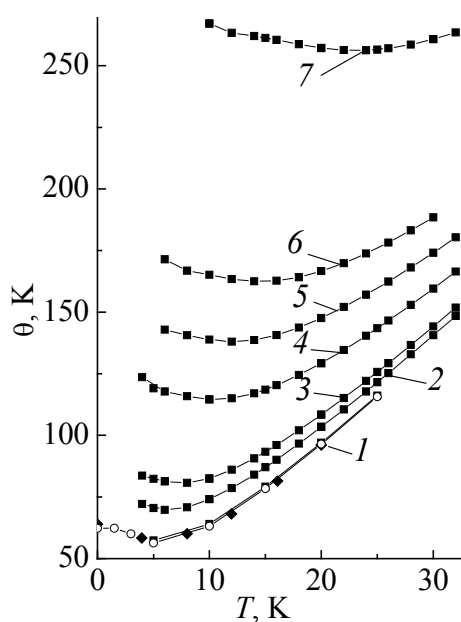


Рис. 2. Температурная зависимость θ (см. (2)) ксенона при разных давлениях, GPa: 1 – 0, 2 – 0.5, 3 – 1, 4 – 4, 5 – 10.1, 6 – 23.45, 7 – 57.65; ■ со сплошной линией – наши расчеты в модели M3a; ◆ – эксперимент [30], ○ – расчеты [17]

изменяется вид кривой. Вклад электрон-фононного взаимодействия мал и заметен только при сжатии $u = 0.6$, что соответствует $p = 57.65$ GPa. Согласие с расчетами [29] нам представляется хорошим при всех давлениях. 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 показывает правильность общего хода этой величины в достаточно широком температурном интервале 0–20 К. Это свидетельствует о том, что теория правильно передает значения $\omega_{лк}$ в начальном участке кривых, в первую очередь для поперечных (низких) частот. Предельные значения $\theta(0) = \theta_D$ при $p = 0$ в нашей теории совпадают с рассчитанными по упругим постоянным C_{ijkl} .

4. Заключение

В [17] 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 быст-

Мы не приводим теоретических результатов для $C_V(T)$ из работы [33], в которой использовалась оболочечная модель кристалла, поскольку эти результаты еще хуже согласуются с экспериментом (по-видимому, неудачен был выбор параметров теории или метод расчета). Обращает на себя внимание тот факт, что теория [32] дает систематически заниженные в сравнении с экспериментом значения C_V при высоких температурах и даже «завал» кривых. Напротив, наши расчеты, выполненные в гармоническом приближении, как и расчеты [29], приводят к лучшему согласию, особенно с более поздними прямыми измерениями $C_V(T)$ [31].

На рис. 1,б,в представлена удельная теплоемкость Хе при $p \neq 0$ в зависимости от температуры. Как видно из рис. 1,в, при увеличении давления значения C_V/R уменьшаются, они не достигают предельного значения 3 (в единицах k_B) и

рее, чем выше температура. В работе [23, табл. 4] для Ne–Kr при $p = 0$ показано, 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.

Для удельной теплоемкости нужно использовать не менее 10 точек главного значения. Величины C_V в двухточечной схеме интегрирования существенно отличаются, как это видно для $u = 0.6$ (см. рис. 1, в).

К сожалению, в настоящее время пока мало экспериментальных и теоретических данных по динамике решетки КИГ при высоких давлениях. Первопринципные расчеты проводились в рамках DFT в приближении локальной плотности (LDA) [29, 34–36]. Авторы работы [29] предполагают, что увеличение плотности заряда в результате сжатия приведет к улучшению приближения LDA, хотя известно, что последняя плохо описывает системы, связанные такими слабыми силами, как силы Ван-дер-Ваальса [37]. В работе [29] найдено, что для Хе в ГЦК-фазе все фоновые моды монотонно растут с увеличением давления до 100 GPa, выше которого поперечные акустические моды в тт. X и L начинают размягчаться.

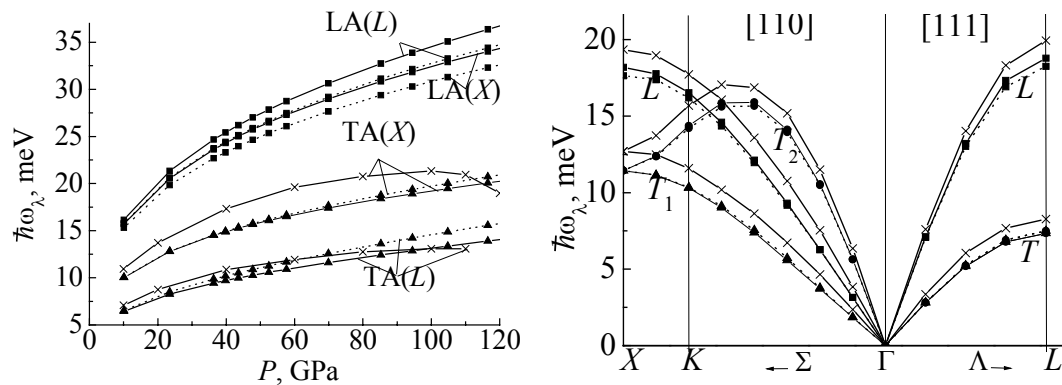


Рис. 3. Зависимость фоновых частот $\hbar\omega_\lambda(X)$ и $\hbar\omega_\lambda(L)$ от давления для ГЦК-Хе в тт. X и L . Наши расчеты [24] в моделях М3 (—) и М3а (---): \blacksquare – $\hbar\omega_L(X,L)$, \blacktriangle – $\hbar\omega_T(X,L)$, \times – $\hbar\omega_T(\mathbf{k})$, рассчитанные в тт. X и L в работе [29] (мы сохранили обозначения авторов: $TA(X,L)$ – transverse acoustic modes)

Рис. 4. Фоновые частоты $\hbar\omega_\lambda$ в симметричных направлениях волнового вектора \mathbf{k} для Хе при $p = 16$ GPa: сжатие $\Delta V/V_0 = 0.455$ [24], $-\times-$ – расчет [29] (остальные обозначения как на рис. 3). Буквы L , T , T_1 , T_2 обозначают поляризуемость λ

Как видно из рис. 3 и 4, значения частот примерно такие же, как полученные в данной работе. Однако в отличие от [29] мы показали, что в тт. X и L продольные моды «размягчаются», а в поперечные моды электрон-фононное взаимодействие вносит положительный вклад [25]. К сожалению, продольные моды при высоких давлениях в [29] не представлены.

Несмотря на указанное различие, согласие рассчитанных нами частот [24] с полученными в [29], на наш взгляд, удовлетворительное, не хуже, чем в

случае упругих свойств этих кристаллов под давлением [38], где также проведено сравнение наших результатов с расчетами в рамках DFT с LDA-приближением [39].

При $p = 0$, как полагают авторы [29], рассчитанная ими величина $E_{zp} = 230 \mu\text{Hartree}$ близка к $E_{zp} = 200 \mu\text{Hartree} = 63.155 \text{ K}$ ($1 \text{ Hartree} = 2 \text{ Ry}$, $1 \text{ Ry} = 15.7888 \text{ K} = 13,6058 \text{ eV}$), полученной в [40]. Энергия нулевых колебаний, рассчитанная при нулевом давлении в [17] для Хе $E_{zp} = 62.9 \text{ K} = 199 \mu\text{Hartree}$. Если ввести относительную погрешность $\gamma[i]$ (i – номер ссылки) как

$$\gamma[i] = \frac{|E_{zp}[i] - E_{zp}[40]|}{E_{zp}[40]} \cdot 100\%,$$

тогда $\gamma[29] = 15\%$, $\gamma[17] = 0.4\%$. Представленные нами результаты в [23, табл. 3] дают γ от 2 до 3% по отношению к $E_{zp}[40]$.

Термодинамические величины, в частности удельная теплоемкость C_V , являются интегральными характеристиками, и поэтому согласие наших результатов температурной зависимости C_V с расчетами $C_V(T)$ [29] лучше, чем для фононного спектра в симметричных направлениях при всех давлениях. 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 динамики решетки для Хе при $p \neq 0$, выполненные в рамках метода Хартри–Фока в теории, учитывающей деформацию электронных оболочек (неэмпирическая версия модели К.Б. Толпыго), позволяют количественно исследовать фононы, упругие свойства и термодинамические характеристики Хе в широком интервале давлений с хорошей точностью.

1. K.A. Goettel, J.H. Eggert, I.F. Silvera, W.C. Moss, Phys. Rev. Lett. **62**, 665 (1989).
2. M.I. Eremets, E.A. Gregoryanz, V.V. Struzhkin, H.K. Mao, R.J. Hemley, N. Mulders, N.M. Zimmerman, Phys. Rev. Lett. **85**, 2797 (2000).
3. W.A. Caldwell, J.H. Nguyen, B.G. Pfroemer, F. Mauri, S.G. Louie, R. Jeanloz, Science **277**, 930 (1997).
4. A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.W. Finger, D.E. Cox, R.J. Hemley, C.S. Zha, Phys. Rev. Lett. **59**, 2670 (1987).
5. D. Acocella, G.K. Horton, E.R. Cowley, Phys. Rev. **B61**, 8753 (2000).
6. A.I. Karasevskii, W.B. Holzapfel, Phys. Rev. **B67**, 224 (2003).
7. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 1135 (1971).
8. М.А. Белоголовский, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 2109 (1971).
9. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **17**, 102 (1975).
10. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **16**, 795 (1974).
11. О.Н. Болонин, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, Препринт ДонФТИ–81–23, Донецк (1981).
12. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **14**, 2867 (1972).

13. *Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФНТ **5**, 1324 (1979).
14. *В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **23**, 1581 (1981).
15. *Ю.В. Еремейченкова, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ТМФ **106**, 498 (1996).
16. *В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФНТ **8**, 94 (1982).
17. *Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФНТ **5**, 1324, (1979).
18. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТВД **13**, № 4, 7 (2003).
19. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **14**, № 3, 7 (2004).
20. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **15**, № 3, 7 (2005).
21. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **47**, 1683 (2005).
22. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **48**, 695 (2006).
23. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой*, ФТВД **17**, № 3, 14 (2007).
24. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **49**, 2055 (2007).
25. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **16**, № 1, 25 (2006).
26. *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).
27. *D.J. Chadi, M.L. Cohen*, Phys. Rev. **B8**, 5747 (1973).
28. *A. Baldereschi*, Bull. Am. Phys. Soc. **17**, 237 (1972).
29. *J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson*, Phys. Rev. Lett. **88**, 5504 (2002).
30. *J.U. Trefny, B. Seria*, J. Low Temp. Phys. **1**, 231 (1969).
31. *K. Gamper*, J. Low Temp. Phys. **6**, 35 (1972).
32. *J.W. Leech, J.A. Reassland*, J. Phys. **C3**, 975 (1970).
33. *S.K. Jain, G.P. Srivastava*, Canad. J. Phys. **56**, 849 (1978).
34. *I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier*, Phys. Rev. **B52**, 15165 (1995).
35. *W.A. Caldwell, J.H. Nguyen, B.G. Pfrommer, F. Mauri, S.G. Louie, R. Jeanloz*, Science **277**, 930 (1997).
36. *M. Springbord*, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 9869 (2000).
37. *W. Kohn, Y. Meir, D.E. Makarov*, Phys. Rev. Lett. **80**, 4153 (1998).
38. *E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko*, Phys. stat. sol. (b) **243**, 2672 (2006).
39. *T. Tsuchiya, K. Kawamura*, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
40. *K. Rościszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll*, Phys. Rev. **B62**, 5482 (2000).

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

HEAT CAPACITY OF FCC Xe UNDER PRESSURE

Theoretical *ab initio* investigations of the lattice dynamics of compressed inert gas crystals (IGC) done within K.B. Tolpygo's model, which considers the deformation of electronic shells in the dipole approximation, are given. Specific heat of the compressed fcc Xe is calculated by using a dynamic matrix based on nonempirical short-range repulsive potential and by integration with respect to principal-value points in the Brillouin zone. The obtained temperature dependences of specific heat and Debye temperature agree well with the available experimental results for zero pressure and with calculations within the theory of density functional for all pressures.

Fig. 1. Temperature dependence of heat capacity $C_V(T)$ for xenon at pressure, GPa: *a* – $p = u = 0$; *b*: 1 – 1, 2 – 4; *c*: 1 – 0.5, 2 – 10,1 ($u = \Delta V/V_0 = 0,4$), 3 – 57,65 ($u = 0,6$); ■ and ▽ with solid line – our calculations within models M3 (no electron-phonon interaction) and M3a (with electron-phonon interaction taken into account), respectively. Experiment: ★ – [30], ☆ – [31]; ⊕ – calculations [32] in harmonic approximation, ● with dot curve – calculation in DFT [29], ○ – calculations [17], ◆ and Δ – our calculations in two-point Chadi–Cohen scheme within M3 and M3a models, respectively. The melting temperature T_m (for $p = 0$) is shown by arrow

Fig. 2. Temperature dependence (see (2)) of xenon for different pressures, GPa: 1 – 0, 2 – 0.5, 3 – 1, 4 – 4, 5 – 10.1, 6 – 23.45, 7 – 57.65; ■ with solid line – our calculations within the M3a model; ◆ – experiment [30], ○ – calculations [17]

Fig. 3. Dependence of phonon frequencies $\hbar\omega_\lambda(X)$ and $\hbar\omega_\lambda(L)$ on pressure for fcc Xe at points X and L . Our calculations within the M3 (—) and M3a (---) models: ■ – $\hbar\omega_L(X,L)$, ▲ – $\hbar\omega_T(X,L)$, × – $\hbar\omega_T(\mathbf{k})$, calculated at points X and L [29] (notation is that by the authors: TA(X,L) – transverse acoustic modes)

Fig. 4. Phonon frequencies $\hbar\omega_\lambda$ in symmetric directions of wave vector \mathbf{k} for Xe, $p = 16$ GPa: compression $\Delta V/V_0 = 0.455$ [24]), –×– – calculation [29] (the rest designation as in Fig. 3). Letters L, T, T_1, T_2 denote polarizability λ