

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ДОНЕЦЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
ім. О.О.ГАЛКІНА

**ГОРБЕНКО Євген Євгенович**



УДК 539.21; 538.913; 539.89; 53.092

**Теорія атомних властивостей  
стиснених кристалів інертних газів**

01.04.07 – фізика твердого тіла

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Донецьк–2008

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Донецькому фізико-технічному інституті ім. О.О.Галкіна НАН України в відділі теорії магнетизму та фазових переходів

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Троїцька Олена Петрівна, Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О.Галкіна НАН України, старший науковий співробітник

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор Сиркін Євген Соломонович, провідний науковий співробітник Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України

доктор фізико-математичних наук, професор Пашкевич Юрій Георгійович, зав. відділом теорії динамічних властивостей складних систем Донецького фізико-технічного інституту ім. О.О.Галкіна НАН України

Захист відбудеться «13» березня 2008 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 11.184.01 Донецького фізико-технічного інституту ім. О.О.Галкіна НАН України, 83114, м. Донецьк, вул. Р.Люксембург, 72.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Донецького фізико-технічного інституту ім. О.О.Галкіна НАН України, 83114, м. Донецьк, вул. Р.Люксембург, 72.

Автореферат розісланий «11» лютого 2008 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 11.184.01,  
кандидат фізико-математичних наук



Т.М.Тарасенко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження атомних властивостей кристалів при все зростаючому тиску викликає великий інтерес, починаючи з кінця минулого століття, що пов'язане з можливостями, що відкрилися, в експериментальній техніці. У 1975 році вперше був отриманий статичний тиск  $\sim 1$  Мбар [1], а в 1992 – 5,6 Мбар [2], що перевищує тиск в центрі Землі (3,5 Мбар). Область мегабарного тиску цікава тим, що зміна енергії кристалу при стисненні порівнянна з його енергією зв'язку.

При збільшенні тиску, що діє на тверде тіло, міжатомні взаємодії збільшуються, у ряді випадків радикально змінюючи фізичні й хімічні властивості матеріалу.

При високому тиску спостерігався ряд структурних переходів практично в кожному твердому тілі, причому, окрім давно відомих структурних фазових переходів (коли тип зв'язку не змінюється), можуть відбуватися переходи із зміною типу зв'язку, такі як перехід діелектрик-метал.

Важливість задачі теоретичного *ab initio* опису стану речовини при надвисокому тиску безперечна, оскільки тільки при сумісному використанні експериментальних і теоретичних досягнень можна зрозуміти як будову речовини, так і хід процесів, що в ній протікають.

Особливий інтерес викликає дослідження атомних і електронних властивостей стиснених кристалів інертних газів (КІГ) (атомарних кріокристалів), оскільки вони знаходять широке застосування як середовища, які передають тиск в експериментальних установках, а також є зручними об'єктами для розробки та вдосконалення нових розрахункових методів.

При експериментальному дослідженні властивостей речовини в умовах надвисокого тиску виникає ряд специфічних проблем, що вимагають теорії, розробленої спеціально для даних умов. До таких проблем відноситься врахування електрон-фононої взаємодії в динаміці ґратки.

Поведінка фононних частот під тиском несе корисну інформацію, що стосується структурної нестабільності, механізму фазових переходів і міжатомних взаємодій. Знаючи фононні частоти легко розрахувати і термодинамічні властивості при великому тиску.

Основні вимоги до теорії диктуються природою досліджуваних явищ. Оскільки передбачається, що при високому тиску визначальну роль відіграють характер і видозміни енергетичної структури, ясно, що теорія цих властивостей повинна бути *a priori* мікроскопічною (квантовомеханічною), побудованою з перших принципів без підгоночних параметрів, й кількісною.

Все вищесказане свідчить про актуальність проблеми побудови з перших принципів теорії, що дозволяє послідовно в рамках єдиної схеми кількісно та в хорошому узгодженні з експериментом описувати велику сукупність різних властивостей кристалів певного типу в широкому інтервалі тисків.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Тема дисертаційної роботи відповідає основним науковим напрямкам Донецького фізико-технічного інституту ім. О.О. Галкіна НАН України. Основу дисертації складають результати, отримані при виконанні державних бюджетних тем:

- «Фізика нових станів конденсованих систем, сформованих в умовах високих тисків», 2002-2006 р.р., № держреєстрації 0102U003201.
- «Мультимасштабні ефекти тиску у формуванні наноструктурного стану і фізичних та механічних властивостей твердих тіл», 2007-2011 р.р., № держреєстрації 0107U002078.

Мета і завдання дослідження. Дана робота ставить собі за мету створення методів теоретичного дослідження матеріалів в екстремальних умовах для прогнозу властивостей в основному стані у важко вимірюваних областях; обчислення енергетичних спектрів систем квазічастинок (фононів) в твердому тілі та пружних властивостей систем, що вивчаються, при механічних напругах.

Предметом дослідження є побудова з перших принципів динамічної теорії ґратки кристалів під тиском на основі неемпіричної версії моделі К.Б.Толпиго.

Як об'єкт такої теорії найдоцільніше вибрати кристали інертних газів.

У дисертації вирішені наступні задачі:

1. Досліджена можливість застосування отриманого міжатомного потенціалу на випадок великих стиснень (врахування електрон-фононної взаємодії).
2. Розраховані дисперсійні криві сильно стиснених ГЦК кристалів в симетричних напрямках зони Бріллюена.
3. Побудована динамічна матриця та розраховані частоти в спеціальних точках головного значення сильно стиснених кристалів.
4. Досліджені особливості динаміки ґратки та пружні властивості поблизу фазових переходів і переходу ізолятор-метал.

Розвинена теорія та методи застосовані до розрахунку атомних властивостей неону, аргону, криптону, ксенону та встановлений зв'язок з існуючими експериментальними й теоретичними результатами.

Наукова новизна полягає в тому, що вперше в рамках моделі К.Б.Толпиго на основі неемпіричного потенціалу відштовхування побудована динамічна теорія кристалічних ґраток інертних газів в широкому інтервалі тиску. Кількісно врахована деформація електронних оболонок в дипольному наближенні при  $p \neq 0$ , яка описує електрон-фононну взаємодію.

- Вперше отримані та досліджені параметри електрон-фононної взаємодії залежно від стиснення для всього ряду КІГ: Ne, Ar, Kr, Xe.
- Проведені кількісні дослідження електрон-фононної взаємодії і показано, що її внесок у фононні частоти найбільш великий на межі зони Бріллюена і приводить до пом'якшення фононних частот як поздовжніх (у

точках L, X), так і поперечних гілок (у точках U, K, W) при стисненнях  $(V_0 - V)/V_0 > 0,6$  ( $V_0$  – об'єм кристалу при  $p=0$ ,  $V$  – при  $p \neq 0$ ).

– Показано, що внесок електрон-фононної взаємодії у фононні частоти найбільш великий в Ag і зменшується у ряді Ar-Xe.

– Вперше розраховані фононні частоти з урахуванням точної ортогоналізації хвильових функцій в Ne. Внесок членів вищих порядків за інтегралом перекриття істотний по всій зоні Бріллюена і більш значущий, ніж при розрахунку зонної структури Ne ( $p \neq 0$ ).

– Вперше в рамках розвиненої теорії з урахуванням перших і других сусідів розраховані рівняння станів і пружні модулі всього ряду стиснених КІГ, які знаходяться в хорошому узгодженні з експериментом.

Практична цінність. Практичне застосування КІГ пов'язане з можливістю використання їх як холодогентів, робочого середовища для передачі великого гідростатичного тиску при низьких температурах, ядерного пального для лазерного або електронно-променевого методу запуску термоядерної реакції, гранульованого твердого палива для теплових двигунів.

Надане теоретичне обґрунтування можливості отримання нових матеріалів з новими фізичними й хімічними властивостями за допомогою високого тиску.

Особистий внесок здобувача полягає в безпосередній участі на всіх етапах проведення досліджень: постановка задач роботи, визначення способів вирішення поставлених задач, проведення чисельних розрахунків, аналіз отриманих результатів.

Автором на основі аналітичних виразів створений комплекс програм для ПЕОМ і проведені дослідницькі розрахунки.

Апробація результатів дисертації. Основні результати представленої дисертації апробовані на наступних конференціях:

1. 8-я Международная конференция «Высокие давления – 2004. Фундаментальные и прикладные аспекты». Донецк, Украина, 2004.
2. Міжнародна конференція студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики „Еврика-2005”. Львів, Україна, 2005.
3. Fifth International Young Scientists' Conference on Applied Physics. Kyiv, Ukraine, 2005.
4. Annual Conference in Ukraine “Statistical Physics 2005: Modern Problems and New Applications”. Lviv, Ukraine, 2005.
5. Третя Всеукраїнська конференція молодих вчених та спеціалістів «Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування». Київ, Україна, 2006.
6. Міжнародна конференція студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики „Еврика-2006”. Львів, Україна, 2006.

7. Sixth International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals “CC-2006”. Kharkov, Ukraine, 2006.
8. International Conference in Ukraine on Statistical Physics 2006 “Condensed Matter: Theory & Applications”. Kharkiv, Ukraine, 2006.
9. 9-я Международная конференция «Высокие давления – 2006. Фундаментальные и прикладные аспекты». Судак, Крым, Украина, 2006.
10. Міжнародна конференція студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики „Еврика-2007”. Львів, Україна, 2007.
11. International Conference “Functional Materials” ICFM-2007. Partenit, Crimea, Ukraine, 2007.

Матеріали дисертації також регулярно докладалися на семінарах відділів і щорічних звітних сесіях ДонФТІ ім. О.О. Галкіна НАН України.

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані в одинадцяти статтях реферованих журналів і десяти тезах міжнародних та вітчизняних конференцій.

Структура роботи. Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, виводів, списку цитованої літератури, що містить 124 найменування, 6 додатків. Загальний об'єм дисертації складає 131 сторінку, включаючи 19 рисунків та 13 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**Перший** розділ «Методи розрахунку в динамічній теорії кристалічних ґраток» містить короткий огляд модельних потенціалів і неемпіричних розрахунків, що використовуються для вивчення властивостей КІГ під тиском й без нього. Серед всіх модельних потенціалів виділяються декілька переважних.

Найпопулярнішим та простішим є потенціал Леннарда-Джонса з двома підгоночними параметрами – це найменше число параметрів, за допомогою яких можна описати парну взаємодію [3].

$$\phi(r) = 4 \epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

де  $\epsilon$  - енергія сублимації,  $\sigma$  - параметр ґратки при 0°К.

Найбільш точним з емпіричних потенціалів в даний час вважається багатопараметричний потенціал Бабетіка-Баркера.

Останніми роками для вивчення атомних властивостей КІГ застосовують також потенціал Танга-Тоннеса [4].

Загальним недоліком побудови динамічної теорії кристалічних ґраток на основі модельних потенціалів є відоме свавілля у виборі виду та параметрів потенціалу, а також ігнорування впливу кристалічної структури на властивості атомів і форму їх електронних оболонок. Ускладнення формул і збільшення числа параметрів не досягає мети, якщо форма адіабатичного

потенціалу не буде обґрунтована за допомогою загальних принципів, тобто отримана в тому або іншому наближенні з розгляду енергії електронної підсистеми.

Особливо надано уваги великій групі харківських вчених, які займаються фундаментальними проблемами криокристалів [3,5,6,7,8,9,10].

Далі в розділі розглянутий альтернативний метод – метод неемпіричних розрахунків властивостей кристалів на основі теорії функціоналу щільності (ТФЩ). Неемпіричними або першопринципними називаються методи розрахунків фізичних властивостей кристалів, в яких не використовуються підгоночні параметри й феноменологічні моделі. Розрахунки ґрунтуються на використанні законів квантової механіки та статистичної фізики. При цьому необхідне знання тільки елементного складу й геометрії кристалічної ґратки [11,12].

Теорія динаміки ґратки, розвинена в роботах К.Б.Толпиго на основі «перших принципів», успішно застосовується для опису властивостей лужно-галоїдних кристалів, напівпровідників і діелектриків. Найбільш істотним в підході К.Б.Толпиго є вихід за одноелектронне наближення при побудові адіабатичного потенціалу. А саме, розгляд електронних оболонок іонів, що деформуються, враховує відгук системи електронів кристалу на коливання ядер. Розгляд дипольних моментів оболонок дозволив зробити висновок, що не тільки в іонних, але і в молекулярних кристалах визначальну роль для стійкості фононів грають далекодіючі сили (типу диполь-дипольних). Таким чином, для неметалічних кристалів виявився можливим єдиний підхід, що дозволяє реалізувати адіабатичне наближення Борна-Оппенгеймера й явно врахувати деформацію електронних оболонок атомів при коливанні їх ядер.

В результаті для КІГ був отриманий [13] вираз для середньої потенціальної енергії  $\bar{H}_{min}$  в адіабатичному наближенні при врахуванні деформації електронних оболонок атомів, яка містить спотворення  $\psi$  функцій валентних електронів при зсувах ядер і одночасно – сили Ван-дер-

Ваальса  $-\frac{1}{2} \sum_{l''} \frac{C}{|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''}|^6}$ :

$$\begin{aligned} \bar{H}_{min} = \sum_l \left\{ \frac{1}{2a} (\mathbf{P}^l)^2 + \beta_l \mathbf{P}^l - \frac{1}{2} \sum_{l''} \left[ \frac{C}{|\mathbf{r}^{l''}|^6} + \left( 3 \frac{(\mathbf{P}^l \mathbf{r}^{l''})(\mathbf{P}^{l''} \mathbf{r}^l)}{|\mathbf{r}^{l''}|^5} - \frac{\mathbf{P}^l \mathbf{P}^{l''}}{|\mathbf{r}^{l''}|^3} \right) \right] \right\} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{l'}^{n.n.} V(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}) - \mathbf{E}_0(\mathbf{r}^l) \mathbf{P}^l \Big\} + \text{const}, \end{aligned} \quad (2)$$

де

$$\mathbf{P}^l = 2e \text{Re} \sum_{i=1}^k \int \psi_0^{l*} \sum_{\chi} \mathbf{r}_{\chi} \psi_i^l c_i^l d\tau - \text{дипольні моменти атомів в першому}$$

наближенні,

$\alpha$  – коефіцієнт поляризованості,

$e$  – заряд електрона,

$\psi_0^l$  – хвильова функція ізольованого атому  $l$ ,  
 $\psi_i^l c_i^l$  – хвильова функція збудженого атому  $l$  на  $i$ -ий рівень з вагою  $c_i^l$ ,  
 $\beta \sim \langle \psi_0^l \psi_0^{l'} | H_{ll'}^{sr} | \psi_0^l \psi_0^{l'} \rangle \equiv \langle 00 | H_{ll'}^{sr} | 0i \rangle$  – амплітуда електрон-фононої взаємодії, кутові дужки означають інтеграл за  $d\tau d\tau'$ ,  
 $C$  – параметр Ван-дер-Ваальса,

$$\sum_{l'}^{n,n} V(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}) = \sum_{l'} \langle 00 | H_{ll'}^{sr} | 00 \rangle + \alpha (\beta_l)^2 - 2 \sum_i \frac{1}{\Delta_i} \left( \sum_{l'} \langle 00 | H_{ll'}^{sr} | i0 \rangle \right)^2 \quad (3)$$

означає короткодійчу взаємодію атома  $l$  з оточенням, через  $r_0 = a\sqrt{2}$  ( $a$  – половина ребра кубу) позначили відстань між найближчими сусідами,  $\Delta_i = E_i - E_0$  – різниця енергій у збудженому та основному станах.

Перший і четвертий доданки в (2) являють собою енергію утворення диполів і енергію диполь-дипольної взаємодії всіх атомів відповідно. Другий доданок описує електрон-фононну взаємодію. Останній член в (2) – енергія диполів у зовнішньому полі напруженості  $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$ .

У окремому випадку центральних відштовхуючих сил

$$f^{ll'} = \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \Big|_{r=r_0}; \quad d^{ll'} = \left( \frac{d^2V(r)}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \right)_{r=r_0} \quad (4)$$

- перша та друга похідні потенціалу  $V(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'})$ .

У теорії К.Б.Толпиго силові параметри, які виражені через  $f^{ll'}$ ,  $d^{ll'}$ , параметри електрон-фононої взаємодії, а також параметр Ван-дер-Ваальса  $C$  визначалися за фононними дисперсійними кривими з експерименту при нульовому тиску.

Таким чином, на основі потенціалу (2) була побудована динамічна теорія ґратки КІГ при  $p=0$  [14].

У другому розділі основна увага приділена дослідженню міжатомного потенціалу та його аналізу при великому тиску в неемпіричній версії теорії К.Б.Толпиго. Розкладаючи (2) по ступенях зсувів атомів  $\mathbf{u}^l$  ( $\mathbf{r}^l \rightarrow \mathbf{r}^l + \mathbf{u}^l$ ) і моментів  $\mathbf{P}^l$  в гармонійному наближенні була отримана [13] енергія системи як функція зсувів атомів з положення рівноваги та їх дипольних моментів:

$$\bar{H}_{min} \rightarrow V^{(2)} = \sum_l \left\{ \frac{1}{2a} (\mathbf{P}^l)^2 + \sum_{l'}^{(12)} \left[ \frac{\beta(r_0)}{r_0} (\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}) \mathbf{P}^l + \frac{1}{r_0} \frac{d}{dr} \left( \frac{\beta(r)}{r} \right) (\mathbf{P}^l \mathbf{r}^{ll'}) (\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}) \mathbf{r}^{ll'} \right] + \frac{1}{2} \sum_{l'} \left[ \frac{\mathbf{P}^l \mathbf{P}^{l'}}{|\mathbf{r}^{ll'}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{P}^l \mathbf{r}^{ll'}) (\mathbf{P}^{l'} \mathbf{r}^{ll'})}{|\mathbf{r}^{ll'}|^5} \right] + E^{(2)} \right\} \quad (5)$$

У цьому виразі  $\mathbf{P}^l$  - дипольний момент електронної оболонки



$$E^{(2)} = \sum_l \left\{ \sum_{l'}^{n.n.} \left[ \frac{1}{4} f^{ll'} (\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'})^2 + \frac{d^{ll'}}{4r_0^2} [(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}) \mathbf{r}^{ll'}]^2 \right] + \frac{1}{2} \sum_{l'} \left[ \frac{3C(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'})^2}{|\mathbf{r}^{ll'}|^8} - \frac{24C[(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}) \mathbf{r}^{ll'}]^2}{|\mathbf{r}^{ll'}|^{10}} \right] \right\}. \quad (6)$$

Перший і третій доданки в (5) є доданками, що описують взаємодію електронних оболонок між собою, а другий доданок описує електрон-фононну взаємодію.

З виразу (5) видно, що енергія зв'язку включає крім звичайних доданків неадіабатичні члени (пропорційні  $\mathbf{P}\mathbf{u}$ ). Поступаючи далі за відомими правилами, була отримана в прямому просторі система рівнянь для зсувів атомів  $\mathbf{u}$  і дипольних моментів  $\mathbf{P}$ . Отже, в цьому підході рух електронів врахований безпосередньо. Облік подібних ефектів абсолютно необхідний при дослідженні поведінки речовини при великому тиску, коли «переплутування» спектру неминуче.

У [15] був отриманий адіабатичний потенціал КІГ і для розрахунків атомних властивостей запропонована проста форма

$$E = \frac{1}{2} \sum_R \left\{ V_{sr}(R) - \frac{C}{R^6} [1 - Ae^{-\beta(x-1)}] \right\}, \quad (7)$$

Параметр Ван-дер-Ваасьса  $C$ , а також  $A$  і  $\beta$  знаходилися з умови мінімуму енергії, експериментального значення енергії зв'язку  $E_{36}^{експ}$  і малого відхилення зсувного модуля пружності  $C_{44}$  від його експериментального значення при заданому об'ємі комірки при  $T=0$  і  $p=0$ , короткодійоче відштовхування  $V_{sr}(R)$  розраховується без будь-яких варіаційних або підгоночних параметрів.

Короткодійоче відштовхування  $V_{sr}(r)$  грає основну роль при розрахунку атомних властивостей стиснених кристалів. Важливо тому  $V_{sr}(r)$  розрахувати якомога точніше. Потенціал  $V_{sr}(r)$  був розрахований з перших принципів в наближенні Хартрі-Фока та в базисі точно ортогоналізованих атомних орбіталей, використовуючи кластерний розклад Абаренкова-Антонової.

Потенціал короткодії  $V_{sr}(r)$  отриманий в парному наближенні у вигляді:

$$V_{sr}(R^{ll'}) \approx \langle 00 | H_{ll'}^{sr} | 00 \rangle = 2 \sum_{\alpha\beta} \left\{ 4P_{\alpha\beta}^{ll'} \left[ -\langle l'\beta | V^{l'} | l\alpha \rangle + \sum \langle l'\gamma, l'\beta | V_C | l'\gamma, l\alpha \rangle \right] + \sum_{\gamma} (P_{\beta\alpha}^{ll'} P_{\gamma\alpha}^{ll'} - 2P_{\alpha\beta}^{ll'}) \left( 2\langle l'\beta | V^{l'} | l'\gamma \rangle - \sum_{\delta} \langle l\delta, l'\beta | V_C | l'\gamma, l\delta \rangle \right) \right\}. \quad (8)$$

Тут  $V^l$  - потенціал нейтрального атому  $l$ ,  $V_C = 1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ ,

$$\langle l'\gamma, l'\beta | V_C | l'\gamma, l\alpha \rangle = \int [(\varphi_{\gamma}^{l'}(\mathbf{r})\varphi_{\beta}^{l'}(\mathbf{r}')\varphi_{\gamma}^{l'}(\mathbf{r}')\varphi_{\alpha}^l(\mathbf{r})) / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|] d\tau d\tau'.$$

У виразі (8)  $P_{\alpha\beta}^{ll'}$  - елементи матриці  $P = I - (I + S)^{-1/2}$  ( $I$  - одинична матриця). Елементи матриці  $S$  дорівнюють інтегралам перекриття між двома

атомними орбіталами, центрованими на різних вузлах  $S_{\alpha\beta}^{ll'} = \int \varphi_{\alpha}^{*l} \varphi_{\beta}^{l'} d\tau$ . У випадку малих  $S \ll 1$   $P_{\alpha\beta}^{ll'} = \frac{1}{2} S_{\alpha\beta}^{ll'} + 0(S^2)$ ,  $P_{\alpha\beta}^{ll} = -\frac{3}{8} \sum_{m\gamma} S_{\alpha\gamma}^{lm} S_{\beta\gamma}^{lm} + 0(S^4)$ .

Усюди при розрахунках ми дотримувались наступного:

- 1) у  $V_{sr}(r)$  врахований весь ряд за інтегралами перекриття  $S_{\alpha\beta}^{ll'}$ ;
- 2) враховані інтеграли перекриття хвильових функцій основного стану із збудженими;
- 3) окрім найближчих сусідів враховуємо другу координаційну сферу;
- 4) враховано електрон-фононну взаємодію.

Для побудови динамічної теорії стиснених кристалів виникає потреба розрахувати не тільки параметри  $f^{ll'}(r)$  і  $d^{ll'}(r)$  для першої ( $H$  і  $G$ ) й другої ( $F$  і  $E$ ) координаційних сфер (раніше спроба розрахунків була), але і параметри електрон-фононної взаємодії  $g(r)$  і  $h(r)$ , які не розраховувалися раніше.

Ми досліджували параметри електрон-фононної взаємодії при різних стисненнях на підставі інтегралів перекриття  $S_{\alpha\beta}^{ll'}$ .

Тиск, як будь-яка дія, що не змінює структури хвильових функцій електрона в атомі, діє на кристал тільки через зміну відстані  $l-l'$  і перекриття атомних орбіталей. У цьому сенсі величини  $S_{\alpha\beta}^{ll'}$  є єдиними параметрами теорії, що управляють нею. Набір величин  $S_{\alpha\beta}^{ll'}$  однозначно визначає всі властивості ізоляторів, електронні спектри та адіабатичний потенціал. Таким чином, завдання про розрахунок властивостей ізоляторів розбивається на два етапи: обчислення набору  $S_{\alpha\beta}^{ll'}$  і розрахунок при заданих  $S_{\alpha\beta}^{ll'}$  спектрів, термодинаміки та кінетики.

Проведені точні розрахунки  $V_{sr}(r)$  (8) і  $S_{\alpha\beta}^{ll'}$  показали, що залежність першої та другої похідних по  $r$  матричних елементів  $\langle 00|H_{sr}|00\rangle$  від стиснення (параметри  $H$ ,  $G$ ) і  $\langle 00|H_{sr}|0i\rangle$  (параметри  $h$ ,  $g$ ) можемо вважати подібними при всіх стисненнях, виключаючи, можливо, тільки область поблизу металізації  $\Delta V/V_0 \geq 0.7$ . Використовуючи поляризованість  $A$  та параметри  $g$ ,  $h$ , визначені з експерименту при  $p=0$ , а також точно розраховані параметри  $H$  і  $G$  при  $p \neq 0$ , знайдені поляризованість  $A$  та параметри  $g$ ,  $h$  для різних стиснень  $\Delta V/V_0$  кристалів Ne-Xe.

Аналіз електрон-фононної взаємодії (параметри  $g$  і  $h$ ) у ряді Ne-Xe залежно від атомного номера і від стиснення показав, що  $g$  змінюється від -14.8 до -37.9;  $h$  – від 5.3 до 15.8 в досліджуваному інтервалі стиснень. Величини параметрів  $|g|$  і  $h$  зростають із зростанням атомного номеру приблизно в три рази. Із зростанням стиснення величини параметрів електрон-фононної взаємодії Ne і Ag збільшуються приблизно в 20 разів, Xe – в 6 разів.

У **третьому** розділі з урахуванням неадіабатичних ефектів розраховані фононні спектри при ненульовому тиску. У гармонійному наближенні отримані наступні аналітичні вирази для квадратів фононних частот стосовно симетричних напрямків хвильового вектора  $\mathbf{k}$ :

напрямок  $\Delta$  [001]

$$\Omega_L^2 = 2(H+G)(1-\cos k_z) - \frac{(2h+2g)^2}{A^{-1}-\varphi_{zz}}(1-\cos k_z)^2 + (F+E)2\sin^2 k_z + B\chi_{zz};$$

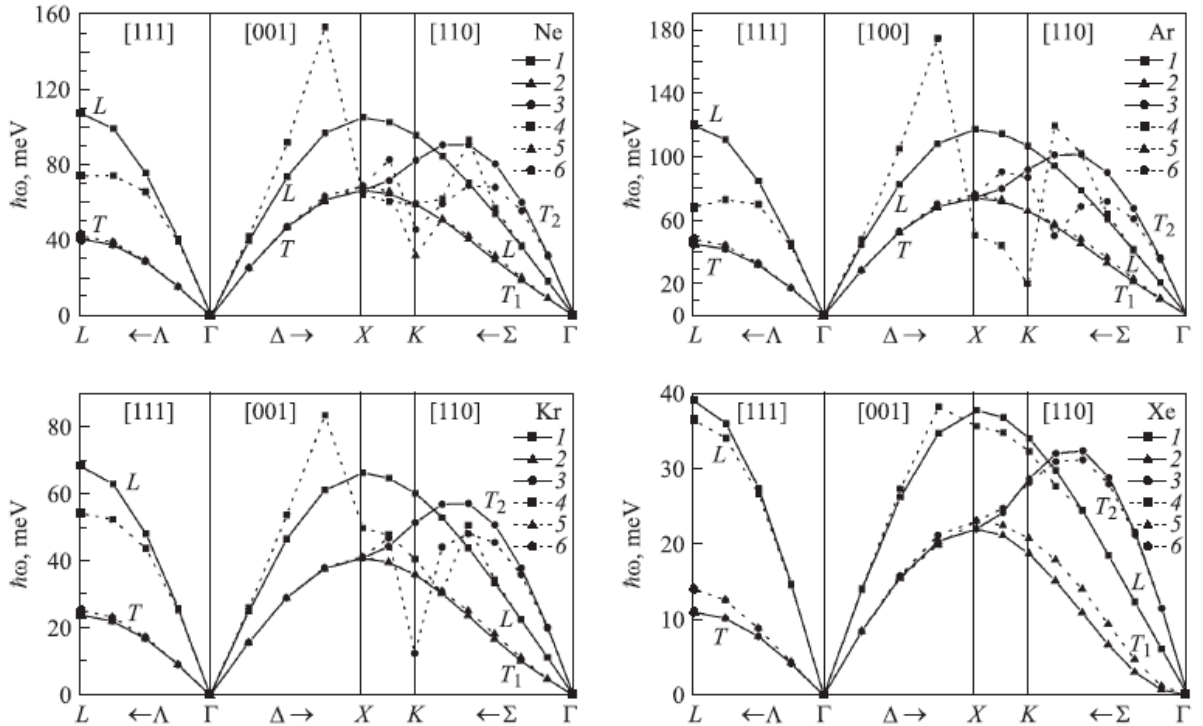
$$\Omega_T^2 = (G+2H)(1-\cos k_z) - \frac{(2h+g)^2}{A^{-1}-\varphi_{xx}}(1-\cos k_z)^2 + 2F\sin^2 k_z + B\chi_{xx}.$$
(9)

Тензорами  $\varphi_{ij}$  и  $\chi_{ij}$  є ґраткові суми, які залежать від  $\mathbf{k}$ ,  $B$  – безрозмірна константа сил Ван-дер-Ваальса.

Аналогічно для напрямків  $\Lambda$  [111] і  $\Sigma$  [110].

Для з'ясування ролі різних взаємодій були введені моделі. Параметри  $G$  і  $H$  розраховані на основі потенціалу  $V_{sr}(r)$ . Тут найпростіша модель  $M2$  – наближення найближчих сусідів ( $E=F=0$ ) без урахування неадиабатичних внесків ( $g=h=0$ ),  $V_{sr}$  обчислений в наближенні  $S^2$ , у модель  $M3$  додані другі сусіди, в  $M3a$  – перші й другі сусіди та неадиабатичні доданки ( $V_{sr} \sim S^2$ ); модель  $M4$  – наближення найближчих сусідів ( $E=F=g=h=0$ ), але  $V_{sr}$  містить члени всіх вищих порядків за  $S$  ( $V_{sr} \sim S^n$ ); у  $M5$  додані другі сусіди і неадиабатичні доданки,  $V_{sr} \sim S^n$ . При малих  $k$  істотну роль грають другі сусіди, внески від яких в точці  $X$  відсутні. Вплив неадиабатичності та врахування всього ряду по  $S$  в  $V_{sr}$  помітний при всіх  $k$ .

Нами були побудовані (рис.1 для  $\Delta V/V_0=0.7$ ) фононні дисперсійні криві



**Рис.1.** Фононні частоти  $\hbar\omega_{\lambda k}(\mathbf{k})$  в симетричних напрямках хвильового вектора  $\mathbf{k}$ , які розраховані в моделях без урахування електрон-фононної взаємодії (модель  $M2$ ) і з урахуванням електрон-фононної взаємодії (модель  $M2a$ ) для Ne, Ar, Kr, Xe при стисненні  $\Delta V/V_0=0.7$ . Символи  $L$ ,  $T$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  означають вектори поляризованості  $\lambda$  й відповідають поздовжнім ( $L$ ) та поперечним ( $T, T_1, T_2$ ) модам. 1 –  $\hbar\omega_L(\mathbf{k})$  в моделі  $M2$ ; 2 –  $\hbar\omega_{T1}(\mathbf{k})$  в моделі  $M2$ ; 3 –  $\hbar\omega_{T2}(\mathbf{k})$  в моделі  $M2$ ; 4 –  $\hbar\omega_L(\mathbf{k})$  в моделі  $M2a$ ; 5 –  $\hbar\omega_{T1}(\mathbf{k})$  в моделі  $M2a$ ; 6 –  $\hbar\omega_{T2}(\mathbf{k})$  в моделі  $M2a$ .

Ne-Xe при стисненнях  $\Delta V/V_0=0.0; 0.3; 0.6; 0.7$ . Із зростанням стиснення до  $\Delta V/V_0 \leq 0.6$  значення  $\hbar\omega_\lambda(\mathbf{k})$  збільшуються приблизно на порядок, залишаючись такими ж плавними у відмінності від електронних спектрів, де вже при стисненні  $\Delta V/V_0 \geq 0.6$ , в Ne спостерігалася їх деформація й з'явилися „горби”.

Як видно з рис.1, при стисненні  $\Delta V/V_0 = 0.7$  теоретичне значення  $\hbar\omega$  (у т.т. X, L) в моделі M2 для Ne і Ar  $\sim 120$  меВ, для Kr  $\sim 70$  меВ і для Xe  $\sim 40$  меВ. Відповідно й відносний внесок електрон-фононої взаємодії (розрахунок в моделі M2a) зменшується у ряді Ar-Xe. Для кристалів Ne, Ar, Kr ясно простежується тенденція «пом'якшення» поздовжньої моди L і поперечної моди  $T_2$  в напрямку  $\Sigma$  при стисненні  $\Delta V/V_0 = 0.7$ .

У даний час тільки починається експериментальне вивчення фононних спектрів при великому тиску, тому проведемо порівняння з єдиною наявним експериментом для Ag.

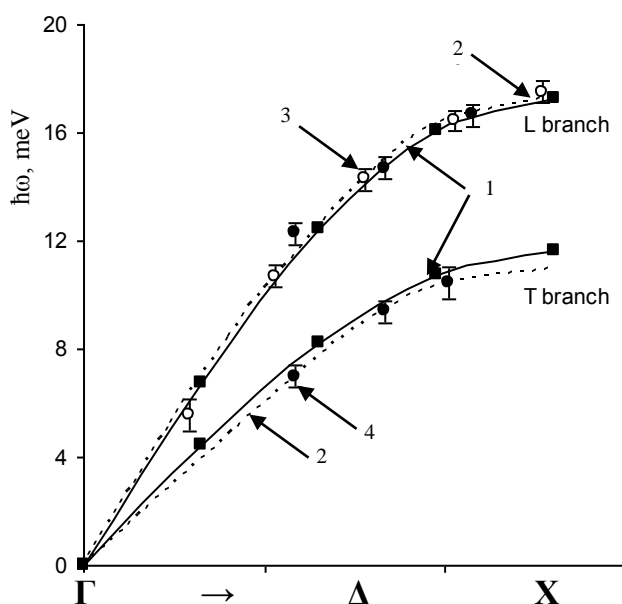
На рис.2 приведені експериментальні та розраховані значення фононних частот в моделі M3a. Стиснення вибране  $\Delta V/V_0=0.246$ , що відповідає експериментальному параметру ґратки (ребро кубу  $a_{експ}=4.845\text{\AA}$ ,  $p=3.1\text{ГПа}$ ,  $a_{теор}=4.842\text{\AA}$ ,  $p=2.6\text{ГПа}$ ). Згода цілком задовільна. Розрахунок показав, що відносна похибка  $\delta$  менша при врахуванні неадіабатичних внесків. Особливо характерна т.Х, для якої врахування електрон-фононої взаємодії робить узгодження  $\omega_L^{теор}$  та  $\omega_L^{експ}$  [16] майже ідеальним ( $\delta$  зменшується від 2.9% до 0.9%). Поперечна гілка описується дещо гірше, ніж поздовжня.

Узгодження розрахованих нами частот з розрахунками за ТФЩ [12], на наш погляд, також задовільне.

Для знаходження фононних частот в будь-якій точці зони Бріллюена (ЗБ), необхідно діагоналізувати динамічну матрицю. Тому Для визначення власних частот  $\omega_{\lambda q}$  є дві групи рівнянь:

$$M\omega^2 p_\alpha = \sum_{\beta} (A_{\alpha\beta} p_\beta + B_{\alpha\beta} P_\beta) \quad (10)$$

$$m\omega^2 P_\alpha = \sum_{\beta} (B_{\beta\alpha}^* p_\beta + C_{\alpha\beta} P_\beta) \quad (11)$$



**Рис.2.** Експериментальні й теоретичні фононні частоти  $\omega$  (меВ) кристалічного Ag в напрямку  $[00\xi]$  при стисненні  $\Delta V/V_0=0.246$ .

1-сьогочасні розрахунки в моделі M3; 2-сьогочасні розрахунки в моделі M3a; 3-експериментальні дані [16], одержані в 1-ій ЗБ; 4-експериментальні дані [16], одержані в 2-ій ЗБ.

де  $p=eu$  – дипольний момент остовів,  $M$  – маса атома,  $m$  – маса електрона.

Зручно ввести деяку матрицю

$$D = \begin{pmatrix} D^1 & D^2 \\ D^2 & D^3 \end{pmatrix}, \quad (12)$$

кожен елемент якої є матрицею  $3 \times 3$ . Матрицю  $D^1$  складають елементи  $A_{\alpha\beta}$  – взаємодія фононів,  $D^2$  –  $B_{\alpha\beta}$  – електрон-фононна взаємодія,  $D^3$  –  $C_{\alpha\beta}$  – взаємодія електронів.

Знаючи фононні частоти в будь-якій точці ЗБ можна розраховувати інтегральні характеристики, такі як енергія нульових коливань, теплоємність й інші термодинамічні функції. Найпростіше це зробити використовуючи метод Чаді-Коена [17]. Суть цього методу полягає в заміні інтегралу за ЗБ сумою значень підінтегральної функції в особливих точках (точках головного значення), знайдених теоретико-груповими методами.

На рис.3 показана залежність енергії нульових коливань  $E_{zp}$  від стиснення, яка розрахована без урахування електрон-фононної взаємодії (модель М3) і з урахуванням електрон-фононної взаємодії (модель М3а). Видно, що електрон-фононна взаємодія практично не впливає на  $E_{zp}$  для Хе.

Представлені нами результати енергії нульових коливань порівняно з наявними експериментальними даними для Ne-Kr при  $p=0$  дають відносну похибку від 2 до 10% по відношенню до  $E_{zp}^{\text{exp}}$  (див. [14] і посилання там).

У **четвертому** розділі досліджується рівняння стану і пружні властивості КІГ. Для всього ряду КІГ були розраховані рівняння стану  $p=p(V)$  і пружні модулі Браггера  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , Фукса  $B_{11}$ ,  $B_{33}$ ,  $B_{44}$  і Бірча  $\mathcal{B}_{11}$ ,  $\mathcal{B}_{12}$ ,  $\mathcal{B}_{44}$  в наближенні найближчих та других сусідів. Тиск розраховувався за формулою

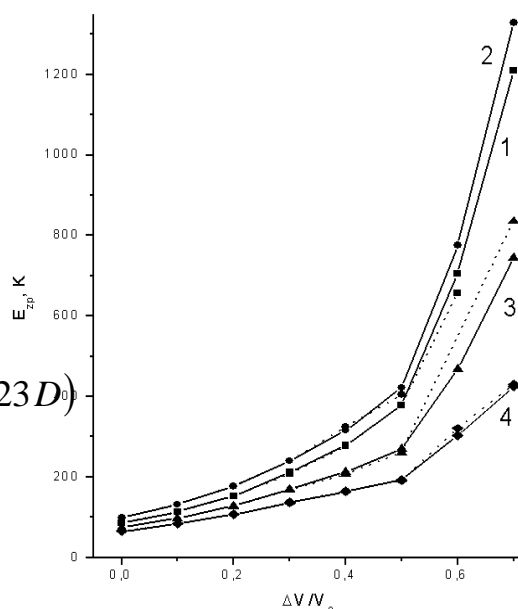
$$p = -\frac{\partial E}{\partial \Omega} = -\frac{e^2}{2a^4} (H + 2F + 0,301123D_0) \quad (13)$$

Модулі пружності Бірча  $\mathcal{B}_{ik}$  виражаються через модулі Браггера  $C_{ik}$  таким чином:

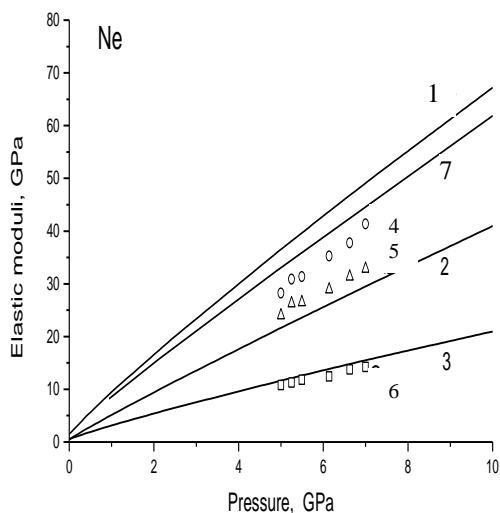
$$\mathcal{B}_{11} = B_{11} + \frac{4}{3}B_{33} = C_{11} - p, \quad (14)$$

$$\mathcal{B}_{12} = B_{11} - \frac{2}{3}B_{33} = C_{12} + p, \quad (15)$$

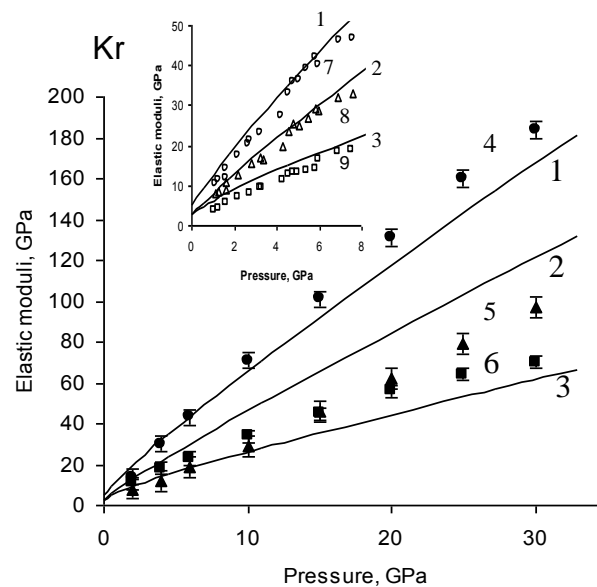
$$\mathcal{B}_{44} = B_{44} = C_{44} - p. \quad (16)$$



**Рис.3.** Енергія нульових коливань КІГ залежно від стиснення, розрахована в моделях без урахування (модель М3 - суцільна лінія) та з урахуванням електрон-фононної взаємодії (модель М3а - штрихова лінія): 1-Ne, 2-Ar, 3-Kr, 4-Xe.



**Рис.4.** Залежність розрахованих модулів Бірча від тиску для неону (1, 2, 3, відповідно -  $B_{11}$ ,  $B_{12}$ ,  $B_{44}$ ) – наші розрахунки; 4, 5, 6 ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ) – експериментальні дані з [18]. 7 - розрахунок  $V_{sr}^{Ne}$  з урахуванням кластерного розкладання.



**Рис.5.** Залежність розрахованих модулів Бірча від тиску для криптону. Основний графік: 1, 2, 3 ( $B_{11}$ ,  $B_{12}$ ,  $B_{44}$ ) – наші розрахунки; 4, 5, 6 ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ) – експериментальні дані з [19]. Вставка: 7, 8, 9 ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ) – експериментальні дані з [20].

З формул (14)–(16) видно, що при  $p=0$  модулі Браггера і Бірча співпадають. На рис.4,5 зображені залежності розрахованих нами модулів Бірча від тиску порівняно з експериментальними даними для Ne і Kr. Видно, що розрахований нами модуль  $B_{11}$  з урахуванням других сусідів знаходиться в хорошій відповідності з експериментальними результатами. Розраховані нами зсувні модулі  $B_{12}$  та  $B_{44}$  і експериментальні дані знаходяться в хорошому узгодженні тільки для результатів, отриманих в найбільш точних експериментах для Ne і Kr.

В кінці четвертого розділу розглянуто співвідношення Коші (СК) для напружених КІГ.

Якщо припустити, що атоми (іони) ґратки взаємодіють один з одним за допомогою парних центральних сил і кожен атом є центром симетрії, то між модулями пружності кристалу існують точні математичні співвідношення, які називаються співвідношеннями Коші.

Для кристалів в напружених станах співвідношення Коші, яке записане через пружні модулі  $B_{ik}$  типу Бірча, має вигляд

$$\delta = B_{44} - B_{12} + 2p = 0 \quad (17)$$

і справедливо при будь-яких значеннях тиску  $p$ .

До цих пір вважалося, що експериментально доведене порушення СК для всіх типів кристалів: металів, напівпровідників та ізоляторів. Проте, аналіз найбільш точного експерименту показує, що СК в Кг виконується достатньо строго аж до тисків 8 ГПа (рис.6). Як видно з рисунку, СК для аргону не виконується.

Порушення СК (у іонних і ван-дер-ваальсових кристалах) відбувається за такими причинами: 1) багаточастинкові взаємодії і 2) квадрупольні взаємодії. Ці взаємодії можуть бути описані з перших принципів в рамках динамічної теорії кристалічної ґратки, враховуючи деформацію електронних оболонок (модель К.Б.Толпиго). Перша взаємодія є важливішою в іонних кристалах, і обидві взаємодії важливі в КІГ [23], але значення  $\delta/C_{12}$  є меншими для КІГ, ніж для металів і для деяких подвійних складів із структурою NaCl (наприклад, AgCl, MgO, GeTe).

Таким чином, ми вважаємо, що міжатомні сили в КІГ носять в цілому центральний характер.

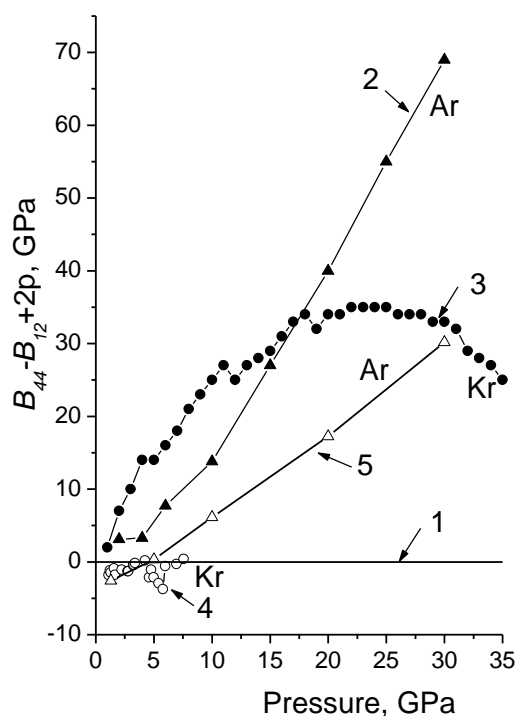


Рис.6. СК для Ar і Kr. 1—теорія, 2—[21], 3—[19], 4—[20] та 5—[22] (експеримент).

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИВОДИ

Підсумком роботи можна вважати наступні результати:

1. Величини всіх фононних частот  $\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k})$  для кристалів інертних газів монотонно зростають із збільшенням стиснення до  $\Delta V/V_0 < 0.6$ . При стисненні  $\Delta V/V_0 = 0.7$  відбувається деформація фононних кривих унаслідок сильної взаємодії електронів як з поздовжніми фононами (точки X, L напрямом  $\Delta$ ,  $\Lambda$ ), так і з поперечними (точки K, W напрямом  $\Sigma$ ), що приводить до «пом'якшення»  $\hbar\omega_L(\mathbf{k})$  і  $\hbar\omega_T(\mathbf{k})$  у вказаних точках.

2. Найбільший внесок у фононні частоти електрон-фононні взаємодії вносять на межі зони Бріллюена.

3. Порівняння теоретичних фононних частот з експериментальними для Ar показало, що врахування електрон-фононної взаємодії покращує узгодження теорії з експериментом.

4. На фоні зростання величин  $\hbar\omega_2(\mathbf{k})$  відносна роль других сусідів зменшується із зростанням стиснення.

5. Фононні частоти є дуже чутливою характеристикою кристалу (на відміну від термодинамічних властивостей, що є інтегральною функцією від  $\omega$ ). Це дало можливість виявити істотну роль членів вищих порядків за  $S$  в  $V_{sr}$  навіть при невеликих стисненнях наочніше, ніж при розрахунку зонної структури Ne.

6. Аналіз електрон-фононної взаємодії у ряді Ar-Ne залежно від атомного номеру  $Z$  показав, що із зростанням атомного номеру параметри електрон-фононної взаємодії зростають приблизно в три рази, але для відносного внеску електрон-фононної взаємодії в частоти спостерігається зворотна тенденція.

7. В рамках розвиненої теорії з урахуванням перших і других сусідів розраховані рівняння станів і пружні модулі всього ряду стиснених КІГ. Отримані результати добре узгоджуються з експериментом. Показано, що у разі малого тиску ( $p \leq 8$  ГПа) досить обмежитися наближенням найближчих сусідів, при великому тиску внесок від взаємодії других сусідів покращує узгодження теорії з експериментом.

### Список цитованої літератури

1. Jeanloz R. Physical chemistry at ultrahigh pressures and temperatures // *Ann. Rev. Phys. Chem.* – 1989. – Vol. 40, N 1. – P. 237–259.
2. Ruoff A.L., Xia H., Xia Q. The effect of a tapered aperture on X-ray diffraction from a sample with a pressure gradient: Studies of three samples with a maximum pressure of 560GPa // *Rev. Sci. Instrum.* – 1992. – Vol. 63, N 10. – P. 4342–4348.
3. Криокристаллы // Под общ. ред. академиком АН УССР Б.И. Веркина, А.Ф. Прихотько. – Киев: Наукова думка, 1983. – 528 с.
4. Acocella D. and Horton G.K. Thermal and elastic properties of solid neon // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 61, N 13. – P. 8753–8758.
5. Freiman Yu.A., Manzhelii V.G., Klein M.L., and Maradudin A.A. *Physics of Cryocrystals.* - New York: AIP Publishers, 1996.
6. Пересада В.И. Новый вычислительный метод в теории кристаллической решетки. - ФТИНТ, Харьков: Физика конденсированного состояния, 1968. - Вып. II, с. 178.
7. Kosevich A.M. *The Crystal Lattice (Phonons, Solitons, Dislocations).* – Berlin: WILEY-VCH Verlag Berlin GmbH, 1999.
8. Пересада В.И., Сыркин Е.С. Об энергии динамического взаимодействия локальных дефектов с поверхностью кристалла // *ФТТ.* – 1976. – Т. 18, № 2. – С. 336–341.
9. Manzhelii V.G., Prokhvatilov A.I., Gavrillko V.G., Isakina A.P. *Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals.* - New York, Wallingford (UK): Begell house, inc., 1999.



- 
10. Strzheimchny M.A. Orientational Order Parameter in Molecular Cryocrystals from Diffraction Intensities // *J. Low Temp. Phys.* – 2005. – V. 139, N 5-6. – P. 581–590.
  11. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. B.* – 1964. – Vol. 136, N 3. – P. 864–871.
  12. Dewhurst J.K., Ahuja R., Li S., and Johansson B. Lattice dynamics of solid xenon under pressure // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 88, N 7. – P. 5504–5506.
  13. Толпыго К.Б., Троицкая Е.П. Распространение динамической теории кристаллических решеток с деформированными атомами на кристаллы элементов нулевой группы // *ФТТ.* – 1971. – Т. 13, № 4. – С. 1135–1144.
  14. Зароченцев Е.В., Толпыго К.Б., Троицкая Е.П. Теплоемкость и тепловые колебания решетки кристаллов элементов нулевой группы // *ФНТ.* – 1979. – Т. 5, № 11. – С. 1324–1332.
  15. Дорман В.Л., Зароченцев Е.В., Троицкая Е.П. Энергия связи и межатомный потенциал кристаллов инертных газов // *ФТТ.* – 1981. – Т. 23, № 6. – С. 1581–1588.
  16. Occelli F., Krisch M., Loubeyre P., Sette F., Le-Toullec R., Masciovecchio C., and Rueff J.-P. Phonon dispersion curves in an argon single crystal at high pressure by inelastic x-ray scattering // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 63. – P. 224306–224313.
  17. Chadi D.J. and Cohen M.L. Special Point in the Brillouin Zone // *Phys. Rev. B.* – 1973. – Vol. 8, N 12. – P. 5747–5753.
  18. Shimizu H, Imaeda H, Kume T, and Sasaki S. High-pressure elastic properties of liquid and solid neon to 7 GPa // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V 71. – P. 014108–014112.
  19. Polian A., Besson J.M., Grimsditch M., Grosshans W.A. Solid krypton: Equation of state and elastic properties // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V 39, N 2. – P. 1332–1336.
  20. Shimizu H., Saitoh N. and Sasaki S. High-pressure elastic properties of liquid and solid krypton to 8 GPa // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V 57, N 1. – P. 230–233.
  21. Grimsditch M., Loubeyre P. and Polian A. Brillouin scattering and three – body forces in argon at high pressure // *Phys. Rev. B.* – 1986. – Vol. 33, N 10. – P. 7192–7200.
  22. Shimizu H, Tashiro H, Kume T, and Sasaki S. High-pressure Elastic Properties of Solid Argon to 70 GPa // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – Vol. 86, N 20. – P. 4568–4571.
  23. Freiman Yu.A. and Tretyak S.M. Many-body interaction and high-pressure equations of state in rare-gas solids // *Fiz. Nizk. Temp.* – 2007. Vol. 33, N 6/7. – P. 719–727.

**Основний зміст дисертаційної роботи викладений в наступних публікаціях:**

1. Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Горбенко Е.Е. Элементарные колебания в кристаллах инертных газов. 2. Фононные частоты сжатого кристаллического неона // ФТВД. – 2004. – Т.14, № 3. - С. 7-24.
2. Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Горбенко Е.Е. Фононная дисперсия сжатых кристаллов инертных газов в ГЦК-фазе // ФТВД. – 2005. – Т.15, № 2. - С. 7-11.
3. Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Горбенко Е.Е. Неадиабатические эффекты в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов // ФТТ. – 2005. – Т. 47, № 9. - С. 1683-1688.
4. Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Горбенко Е.Е. Элементарные колебания в кристаллах инертных газов. 3. Фононные частоты сжатых кристаллов // ФТВД. – 2005. – Т.15, № 3. - С. 7-22.
5. Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Горбенко Е.Е. Динамическая матрица и фононы в кристаллах инертных газов при высоких давлениях // ФТВД. – 2006. – Т.16, № 1. - С. 25-37.
6. Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Горбенко Е.Е. Элементарные колебания в кристаллах инертных газов: фононные частоты сжатых кристаллов ряда Ar-Xe // ФТТ. – 2006. – Т.48, № 4. - С. 695-699.
7. Zarochentsev E.V., Varyukhin V.N., Troitskaya E.P., Chabanenko Val.V., Horbenko E.E. Interatomic potential and elastic constants of rare-gas crystals under pressure // Phys.stat.sol.(b). – 2006. – Vol.243, N 12. – P. 2672-2686.
8. Horbenko E.E., Troitskaya E.P., Chabanenko Val.V. Lattice dynamics of cryocrystals at high pressure // ФНТ – 2007. – Т.33, № 6/7. - С. 752-757.
9. Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Горбенко Е.Е. Критерии образования новых состояний в условиях высокого давления. Кристаллы инертных газов // ФТВД. – 2007. – Т.17, № 2. - С. 26-31.
10. Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Горбенко Е.Е., Кузовой Н.В. Энергия нулевых колебаний в сжатых кристаллах ряда Ne-Xe // ФТВД. – 2007. – Т.17, № 3. – С. 14-26.
11. Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Горбенко Е.Е. Фононы и электрон-фононное взаимодействие в кристаллах инертных газов при высоких давлениях // ФТТ. – 2007. – Т.49, № 11. - С. 2055-2062.
12. Горбенко Є.Є., Троїцька О.П., Чабаненко В.В. Пружні властивості кристалів Ag та Kr під тиском // Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної й експериментальної фізики „Єврика-2005”. Львів, 24-26 травня 2005 р. – Львів, 2005. – С. 77-78.
13. Horbenko E.E., Troitskaya E.P., Chabanenko V.V. Elastic constants and Cauchy relations for strained rare-gas crystals // Fifth International Young Scientists' Conference on Applied Physics. Kyiv, 20-22 June 2005. – Kyiv, 2005. – P. 127-129.
14. Horbenko E.E., Troitskaya E.P., Chabanenko V.V. Elastic properties of compressed rare-gas crystals // Annual Conference in Ukraine. Statistical Physics

2005: Modern Problems and New Applications. Lviv, 28-30 August 2005. – Lviv, 2005. P. 21.

15. Горбенко Е.Е., Троицкая Е.П., Чабаненко В.В. Фундаментальная щель при переходе изолятор-металл под давлением // Третя Всеукраїнська конференція молодих вчених та спеціалістів «Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування». Київ, 18-19 квітня 2006 р. – Київ, 2006. – С. 23-25.

16. Горбенко Є.Є., Троїцька О.П., Чабаненко В.В. Розрахунок *ab initio* фононних частот у стисненому монокристалі аргону // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики „Еврика-2006”. Львів, 15-17 травня 2006 р. – Львів, 2006. – С. В11.

17. Horbenko E.E., Troitskaya E.P., Chabanenko V.V. Lattice dynamics of cryocrystals at high pressure // Sixth International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals. CC-2006. Kharkov, 3-7 September 2006. - Kharkov, 2006. - P. 91-92.

18. Horbenko E.E., Troitskaya E.P., Chabanenko V.V. Insulator-metal transition under pressure // International Conference in Ukraine on Statistical Physics 2006. “Condensed Matter: Theory & Applications”. Kharkiv, 12-15 September 2006. – Kharkiv, 2006. - P. 72.

19. Горбенко Е.Е., Троицкая Е.П., Чабаненко В.В. Критерий образования новых состояний в условиях высокого давления. Кристаллы инертных газов // 9-я Международная конференция «Высокие давления – 2006. Фундаментальные и прикладные аспекты». Судак, Крым 17-22 сентября 2006 г. – Донецк, 2006. – С. 25.

20. Кузовий М.В., Горбенко Є.Є., Троїцька О.П., Чабаненко В.В. Динаміка ґратки кристалічного ГЦК-Хе під тиском // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики „Еврика-2007”. Львів, 22-24 травня 2007 р. – Львів, 2007. – С. В28.

21. Troitskaya E.P., Chabanenko V.V., Horbenko E.E., Kuzovoy N.V., Shtaerman E.Ya. *Ab initio* lattice dynamics calculations for nonmetals at high pressure // International Conference “Functional Materials” ICFM-2007. Partenit, Crimea, 2007. – Simferopol, 2007. – P. 278.

**Горбенко Є.Є. Теорія атомних властивостей стиснених кристалів інертних газів. – Рукопис.**

**Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О.Галкіна, Національна академія наук України, Донецьк, 2008.**

Дисертація присвячена динаміці ґратки кристалів інертних газів під тиском. В рамках моделі К.Б. Толпіго кількісно врахована деформація електронних оболонок в дипольному наближенні при  $p \neq 0$ , яка описує електрон-фононну взаємодію. Розвинуто теорію та методи було

пристосовано до розрахунку атомних властивостей неону, аргону, криптону, ксенону і встановлений зв'язок з існуючими експериментальними та теоретичними результатами, розрахунковими методами й наближеннями.

Підхід до побудови адіабатичного потенціалу  $E$  ряду Ne-Xe, який описаний в роботі, дозволяє з'ясувати найбільш важливі взаємодії в них, тобто структуру міжатомних потенціалів. Обґрунтована достатньо точна форма адіабатичного потенціалу була отримана у припущенні парної міжатомної взаємодії, але й може бути узагальнена на випадок для  $n$ -атомної взаємодії. Розвинена теорія дозволяє розрахувати короткодіючий потенціал відштовхування індивідуально для кожного кристалу ряду Ne-Xe без будь-яких варіаційних або підгоночних параметрів.

Досліджені шість моделей міжатомної взаємодії в кристалах інертних газів. Показано, що модель M2 для Ar, Kr, Xe та модель M4 для Ne є адекватними моделями, які ґрунтуються на зрозумілих фізичних принципах, містять чітко сформульовані наближення й задовільно описують фононні частоти при кінцевих тисках та температурах. При більших тисках кращими моделями є моделі, які враховують електрон-фононну взаємодію (модель M3a, M5 для Ne та M3a для інших КІГ).

Електрон-фононні внески у фононні частоти найбільш значні на межі зони Бріллюена.

При стисненні  $\Delta V / V_0 = 0.7$  відбувається деформація фононних кривих внаслідок сильної взаємодії електронів як з поздовжніми фононами (т. Х, напрямом  $\Delta$ ), так і з поперечними (точки К, W, напрямом  $\Sigma$ ), як наслідок призводить до «пом'якшення» відповідних мод фононів.

Аналіз електрон-фононної взаємодії в ряду Ne-Xe в залежності від атомного номеру  $Z$  показав, що з його ростом електрон-фононна взаємодія найбільш велика в Ar й зменшується в ряду Ar-Xe.

Кількісний аналіз фононного спектру при великих тисках дозволяє зробити висновок, що структурна нестабільність, з'явлення «м'якої моди» в неметалевих кристалах обумовлені електрон-фононною взаємодією, яка може бути описана в рамках моделі К.Б. Толпиго при врахуванні деформації електронних оболонок.

В рамках розвиненої теорії з урахуванням перших і других сусідів, розраховані рівняння стану та пружні модулі всього ряду стиснених КІГ. Результати добре узгоджуються з експериментом.

Проведене дослідження пружних властивостей стиснених КІГ показало, що у випадку малих тисків ( $p \leq 8$  ГПа) достатньо обмежитись наближенням найближчих сусідів, при великих тисках внесок від взаємодії других сусідів покращує згоду теорії з експериментом.

**Ключові слова:** кристали інертних газів, високий тиск, міжатомна взаємодія, електрон-фононна взаємодія, фононні частоти, пружні властивості.

---

**Горбенко Е.Е. Теория атомных свойств сжатых кристаллов инертных газов. – Рукопись.**

**Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Донецкий физико-технический институт имени А.А.Галкина, Национальная академия наук Украины, Донецк, 2008.**

Диссертация посвящена динамике решетки кристаллов инертных газов под давлением. В рамках модели К.Б. Толпыго количественно учтена деформация электронных оболочек в дипольном приближении при  $p \neq 0$ , которая описывает электрон-фононное взаимодействие. Развитая теория и методы применены к расчету атомных свойств неона, аргона, криптона, ксенона и установлена связь с существующими экспериментальными и теоретическими результатами, расчетными методами и приближениями.

Описанный подход к построению адиабатического потенциала  $E$  ряда Ne-Xe позволяет выяснить наиболее важные взаимодействия в них, т.е. структуру межатомных потенциалов. Обоснованная достаточно точная форма адиабатического потенциала получена в предположении парного межатомного взаимодействия, но может быть обобщена на случай для  $n$ -атомного взаимодействия. Развитая теория позволяет вычислить короткодействующий потенциал отталкивания индивидуально для каждого кристалла ряда Ne-Xe без каких-либо подгоночных или вариационных параметров.

Исследованы шесть моделей межатомного взаимодействия в КИГ. Показано, что модель M2 для Ar, Kr, Xe и модель M4 для Ne являются адекватными моделями, основаны на ясных физических принципах, содержат четко сформулированные приближения и удовлетворительно описывают фононные частоты при конечных давлениях и температурах. При больших давлениях лучшими моделями являются модели, учитывающие электрон-фононное взаимодействие (модель M3a, M5 для Ne и M3a для остальных КИГ).

Электрон-фононные вклады в фононные частоты наиболее значительны на границе зоны Бриллюэна.

При сжатии  $\Delta V / V_0 = 0.7$  происходит деформация фононных кривых вследствие сильного взаимодействия электронов как с продольными фононами (т. X, направление  $\Delta$ ), так и с поперечными (т.т. K, W, направление  $\Sigma$ ), что приводит к «размягчению» соответствующих мод фононов.

Анализ электрон-фононного взаимодействия в ряду Ne-Xe в зависимости от атомного номера  $Z$  показал, что с его ростом электрон-фононное взаимодействие наиболее велико в Ar и убывает в ряду Ar-Xe.

Количественный анализ фононного спектра при больших давлениях позволяет сделать вывод, что структурная нестабильность, появление «мягкой моды» в неметаллических кристаллах обусловлены электрон-фононным взаимодействием, которое может быть описано в рамках модели К.Б. Толпыго, учитывающей деформацию электронных оболочек.

---

В рамках развитой теории с учетом первых и вторых соседей рассчитаны уравнения состояний и упругие модули всего ряда сжатых КИГ в хорошем согласии с экспериментом.

Проведенное исследование упругих свойств сжатых КИГ показало, что в случае малых давлений ( $p \leq 8 \text{ ГПа}$ ) достаточно ограничиться приближением ближайших соседей, при больших давлениях вклад от взаимодействия вторых соседей улучшает согласие теории с экспериментом.

**Ключевые слова:** кристаллы инертных газов, высокое давление, межатомное взаимодействие, электрон-фононное взаимодействие, фононные частоты, упругие свойства.

**Horbenko E.E. The theory of atomic properties of compressed rare-gas crystals. – Manuscript.**

**Dissertation for competition of candidate science degree in physics and mathematics, specialty 01.04.07 – solid state physics. – Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O.Galkin, National Academy of Science of Ukraine, Donetsk, 2008.**

The dissertation is devoted to lattice dynamics of rare-gas crystals under pressure. Within the limits of model K.B. Tolpygo deformation of electron shells in dipol approach is quantitatively considered at  $p \neq 0$  which describes electron-phonon interaction. The theory developed and methods are applied to calculation of atomic properties of a neon, argon, krypton, and xenon and established band with existing experimental and theoretical results, design methods and approximations.

The described approach to construction adiabatic potential  $E$  of series Ne-Xe allows finding out the most important interactions in them, i.e. structure of interatomic potentials. Proved exact enough form of adiabatic potential is received in the assumption of pair interatomic interaction, but can be generalized on a case for  $n$ -atomic interaction. The developed theory allows calculating short-range potential individually for each crystal of series Ne-Xe without any fitting or variational parameters.

Six models of interatomic interaction in RGC are investigated. It is shown, that model M2 for Ar, Kr, Xe and model M4 for Ne are adequate models, are based on categorical physical principles, contain precisely formulated approach and well describe phonon frequencies at final pressure and temperatures.

Electron-phonon contributions in phonon frequencies are most significant on border of Brillouin zone.

At compression  $\Delta V / V_0 = 0.7$  there is a deformation of phonon curves through to strong interaction electrons as with longitudinal phonons, and with transverse. It leads to a “softening” of corresponding modes of phonons.

The analysis of electron-phonon interaction in series Ne-Xe depending on atomic number  $Z$  has shown, that with its growth electron-phonon interaction is greatest in Ar and decreases among Ar-Xe.

The quantitative analysis of phonon spectrum at the high pressure allows to draw a conclusion, that structural instability, occurrence of "a soft mode" in nonmetal crystals are caused of electron-phonon interaction which can be described within the limits of model K.B.Tolpygo considering deformation of electron shells.

Within the limits of the developed theory taking into account the first and second neighbours the equations of states and elastic modules of all compressed RGCs in a good agreement with experiment are calculated.

The carried out research of elastic properties of compressed RGCs has shown, that in case of small pressure ( $p \leq 8 \text{GPa}$ ) it is enough to be limited to approach of the nearest neighbours, at the high pressure the contribution from interaction of the next-to-nearest neighbours improves the agreement of the theory with experiment.

**Keywords:** rare-gas crystals, a high pressure, interatomic interaction, electron-phonon interaction, phonon frequencies, elastic properties.

Підписано до друку 04.02.2008. Формат 60x84/16. Папір офсетний.  
Гарнітура Times New Roman. Друк ризографічний.  
Умовн. др. арк. 0,9. Тираж 100 прим. Зам. № 763

Видавництво Луганського національного  
педагогічного університету імені Тараса Шевченка  
„Альма-матер”  
вул. Оборонна, 2, м. Луганськ, 91011. Тел/факс: (0642) 58-03-20

Надруковано у видавничо-інформаційному центрі Луганського  
національного педагогічного університету імені Тараса Шевченка,  
91011, м. Луганськ, вул. Оборонна, 2