

PACS: 62.50.+p, 62.65.+k, 64.10.+h, 64.70.Kb

Е.А. Пилипенко<sup>1</sup>, Е.П. Троицкая<sup>1</sup>, Е.Е. Горбенко<sup>2</sup>

## AB INITIO ТЕОРИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СЖАТЫХ КРИСТАЛЛАХ РЯДА Ne–Xe

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>2</sup>Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко

Статья поступила в редакцию 21 декабря 2017 года

*Представлены ab initio расчеты фононных частот сжатых кристаллов инертных газов (КИГ) с учетом многочастичного взаимодействия в модели деформируемых атомов в широком интервале давлений. В потенциале отталкивания, наряду с рассмотренным ранее трехчастичным взаимодействием, связанным с перекрытием электронных оболочек атомов, исследуются трехчастичные силы, обусловленные взаимной деформацией электронных оболочек соседних атомов в дипольном приближении. Показано, что учет деформации электронных оболочек атомов приводит к «размягчению» «критических» колебаний и абсолютной неустойчивости гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки при сжатиях, равных 0.77, 0.72, 0.69, 0.61 соответственно для Ne, Ar, Kr и Xe. «Размягчение» продольной моды в точках L и X наблюдается для всех кристаллов, а в Kr и Xe «размягчаются» и поперечные моды  $T_1$  в направлении  $\Sigma$  и в точке L.*

**Ключевые слова:** кристаллы инертных газов, многочастичное взаимодействие, деформация электронных оболочек, высокое давление, фононные частоты, абсолютная неустойчивость

### 1. Введение

Наиболее удобными объектами для изучения ряда фундаментальных проблем физики твердого тела являются кристаллы инертных газов Ne, Ar, Kr и Xe, поскольку они представляют собой относительно простую систему – состоят из атомов с замкнутыми электронными оболочками и содержат один атом в элементарной ячейке. Кроме того, благодаря своим структурным и упругим свойствам они являются хорошими моделями для изучения фазовых переходов в твердом теле под давлением и сейсмической неустойчивости земной коры и планет (в особенности газовых планет-гигантов).

Интенсивное экспериментальное изучение атомных свойств КИГ в настоящее время связано с развитием технологий, позволяющих в лабораторных условиях добиваться высоких давлений [1,2]. Как известно, все КИГ (кроме Ne) имеют ГЦК-структуру, при нормальном давлении стабильную до 100 GPa [3]. В отличие от других КИГ кристаллический Ne сохраняет ГЦК-структуру

вплоть до сжатия металлизации  $u = \Delta V/V_0 = 0.77$  ( $\Delta V = V(p \neq 0) - V_0$ ,  $V_0$  – объем при  $p = 0$ ) (см. [4,5] и ссылки там). С использованием техники ячеек алмазных наковален (diamond-anvil cell – DAC) Ag был сжат при комнатной температуре до 80 GPa без изменения в структуре [6,7]. В работе [8] на основе теории функционала плотности (density functional theory – DFT) авторы предсказывают для Ag переход из ГЦК- в гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру приблизительно при 220 GPa, стабильную до 2 ТПа. Металлизация ГПУ-Ag предсказана вблизи 510 GPa. Исследование Kг с помощью современной техники ячеек алмазных наковален до 55 GPa не показало структурных фазовых переходов [9,10]. Теоретические расчеты предсказывают для Kг ГЦК–ГПУ-переход при 130 GPa и металлизацию при  $p_m = 310$  GPa [11,8]. Эксперимент показал, что Хе под действием давления переходит в ГПУ-структуру при 75 GPa [12], а металлизация осуществляется при 132 GPa [13].

Применение для изучения фононных спектров метода неупругого рассеяния рентгеновских лучей (inelastic X-ray scattering – IXS) вместо спектроскопических методов неупругого нейтронного рассеяния дает возможность использовать технику ячеек алмазных наковален и, как следствие, расширить диапазон давлений до 100 GPa и выше (см. обзор [14]). Одним из первых методом IXS в DAC был изучен кристалл Ag при давлении до 20 GPa [15].

В цикле работ [16–18] в рамках модели Толпыго, явно учитывающей деформацию электронных оболочек в дипольном приближении на основе парного неэмпирического потенциала отталкивания, исследовались фононные дисперсионные кривые ряда Ne–Хе под давлением. Важность учета многочастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек атомов в квадрупольном приближении для адекватного описания упругих свойств КИГ под давлением была показана в [19–22].

В настоящей работе на основе квантовомеханической модели деформируемых и поляризуемых атомов проведены *ab initio* расчеты фононных частот КИГ с учетом всех видов трехчастичных взаимодействий в широком интервале давлений. Цель работы – исследовать влияние трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек на структурные переходы и абсолютную неустойчивость в этих кристаллах при высоких давлениях.

## 2. Короткодействующая часть адиабатического потенциала в модели деформируемых атомов

В модели Толпыго потенциальная энергия  $U$  решетки получена в виде (см. обзор [23] и ссылки там):

$$U = \min \bar{H} = \text{const} + \sum_l \left\{ \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \beta^l \mathbf{P}^l - \frac{1}{2} \sum_{l'} \frac{C}{|\mathbf{r}^{ll'}|^6} + \frac{1}{2} \sum_{l'} K(\mathbf{P}^l, \mathbf{P}^{l'}) + \frac{1}{2} \sum_{l'}^{n.n.} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) \right\}. \quad (1)$$

Здесь первые два члена описывают деформацию электронных оболочек в дипольном приближении ( $\alpha$  – коэффициент дипольной поляризуемости);

следующий член – силы Ван-дер-Ваальса;  $K$  – кулоновское (в классическом смысле) взаимодействие всех диполей  $\mathbf{P}^l$  между собой; последнее слагаемое представляет короткодействующее отталкивание  $E_{sr}$ .

Уравнения колебаний решетки для смещений атомов  $\mathbf{u}^l$  и их дипольных моментов  $\mathbf{P}^l$  запишутся как

$$m\ddot{u}_\alpha^l = -\frac{\partial U}{\partial u_\alpha^l}, \quad \frac{\partial U}{\partial P_\alpha^l} = 0, \quad (2)$$

где  $m$  – масса электрона.

В работе [19] предложен метод представления короткодействующего потенциала отталкивания  $E_{sr}$  в виде разложения по степеням малого параметра – интеграла перекрытия волновых функций электронов соседних атомов  $S$ :

$$E_{sr} = E^{(0)}(S^2) + W_2(S^2) + W_3(S^3) + W_4(S^4) + W_5(S^5) + W_6(S^6). \quad (3)$$

Здесь слагаемые  $E^{(0)}$  и  $W_2$  содержат только двухцентровые интегралы и соответствуют парному взаимодействию;  $W_3$  – поправка третьей степени по  $S$ , которая содержит трехцентровые интегралы и соответствует трехчастичным взаимодействиям.  $W_4$  – поправка четвертой степени по  $S$  смешанного типа, состоит из одно-, двух-, трех- и четырехцентровых интегралов. Поправка пятой степени  $W_5$  состоит только из трехцентровых интегралов, а поправка шестой степени  $W_6$  – только из двухцентровых.

Двухцентровые кулоновские интегралы точно рассчитаны на основе таблиц Клементи и Роегги [24]. Полученные при этом закономерности использованы для аппроксимации трех- и четырехцентровых интегралов произведениями соответствующих интегралов перекрытия.

Тогда для случая, когда атомы  $l, l', l''$  образуют равносторонний треугольник и при  $S \ll 1$ , трехчастичный потенциал  $W_3$  можно привести к простой форме, а именно

$$W_3 = -\sum_{ll''} \left( S(r^{ll''}) \right)^2 f(r_1), \quad f(r_1) = \frac{S(r_1)}{r_1}, \quad r_1 = \left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2}\mathbf{r}^{ll''} \right|, \quad (4)$$

где  $S = S_{np_z np_z}^{ll''}$  – наибольший из интегралов перекрытия между внешними  $np$ -орбиталями электронов. В отличие от парного потенциала  $W_2(r^{ll''})$  трехчастичный потенциал  $W_3$  зависит не только от  $r^{ll'}$  и  $r^{ll''}$ , но и от  $(\mathbf{r}^{ll'} \mathbf{r}^{ll''})$ . Аргумент функции  $f(r_1)$  представляет собой медиану рассматриваемого треугольника  $l, l', l''$ . В данном случае  $r_1 = r^{ll'} \cos \frac{\pi}{6} = a \frac{\sqrt{6}}{2}$ . При всестороннем сжатии углы сохраняются, изменяется только постоянная решетки  $a$ .

### 3. Уравнения колебаний с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек в дипольном приближении

Выполняя дифференцирование в уравнениях движения (2), подставляя все переменные  $\mathbf{p}^l = e\mathbf{u}^l$ ,  $\mathbf{P}^l$  в виде плоских волн  $\exp\{ikr - i\omega t\}$  и суммируя по  $l''$ , получаем уравнения для амплитуд  $p_\alpha$ ,  $P_\alpha$  с учетом рассмотренного трехчастичного взаимодействия  $W_3$  (4) в виде

$$\begin{aligned} \Omega^2 p_x &= hP_x\mu(\mathbf{k}) + g \left[ P_x v_x(\mathbf{k}) + \sum_{\beta \neq x} P_\beta \tau_{x\beta}(\mathbf{k}) \right] + Hp_x\mu(\mathbf{k}) + G \left[ p_x v_x(\mathbf{k}) + \sum_{\beta \neq x} p_\beta \tau_{x\beta}(\mathbf{k}) \right] + \\ &+ V_t p_x (1 - \cos k_y \cos k_z) + B \sum_{\beta} p_\beta \chi_{x\beta}(\mathbf{k}), \quad (5) \\ 0 &= \frac{P_x}{A} + hp_x\mu(\mathbf{k}) + gp_x v_x(\mathbf{k}) + g \sum_{\beta}^{(2)} p_\beta \tau_{x\beta}(\mathbf{k}) - \sum_{\beta} \varphi_{x\beta}(\mathbf{k}) P_\beta. \end{aligned}$$

Здесь введены безразмерные частоты  $\Omega = \omega \sqrt{ma^3 / e^2}$  и следующие функции безразмерного волнового вектора  $\mathbf{k} = a\mathbf{K}$ :

$$\begin{aligned} \mu(\mathbf{k}) &= 3 - \sum_{\gamma < \beta} \cos k_\gamma \cos k_\beta, \\ v_x(\mathbf{k}) &= 2 - \cos k_x \sum_{\beta \neq x} \cos k_\beta, \quad (6) \\ \tau_{x\beta}(\mathbf{k}) &= \sin k_x \sin k_\beta. \end{aligned}$$

Они возникают при суммировании по ближайшим соседям. Сравнительно дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса после суммирования по решетке дают функции  $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  [25], а дальнедействующие кулоновские силы – функции  $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  [26].

Кроме того, введены следующие безразмерные параметры короткодействующих сил между ближайшими соседями:

$$\begin{aligned} H &= H_0 + \delta H = \frac{4a^3}{e^2} \frac{1}{r_0} \left. \frac{dV_{sr}}{dr} \right|_{r_0} + \delta H, \\ G &= G_0 + \delta G = \frac{2a^3}{e^2} \left[ \left. \frac{d^2 V_{sr}}{dr^2} \right|_{r_0} - \frac{1}{r_0} \left. \frac{dV_{sr}}{dr} \right|_{r_0} \right] + \delta G, \quad (7) \end{aligned}$$

где  $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$ .

Параметры короткодействующих сил между вторыми соседями  $F$ ,  $E$  и параметр Ван-дер-Ваальса  $B$  имеют вид

$$F = H_0(2a), \quad E = G_0(2a), \quad B = \frac{6C}{a^5 e^2}. \quad (8)$$

Деформация электронных оболочек в дипольном приближении описывается параметрами  $h$  и  $g$  [16];  $A$  – безразмерная поляризуемость атома.

Трехчастичные поправки  $\delta H$  и  $\delta G$ , приводящие к нецентральности парного взаимодействия, получены на основе выражения для  $W_3$  (4). Они имеют вид

$$\delta H = -\frac{16a^3}{e^2} S(r_0) [2S_2(r_0)f(r_1) + 3S(r_0)f_2(r_1) - 2S_1(r_0)f_1(r_1)], \quad (9)$$

$$\delta G = -\frac{16a^3}{e^2} [2S(r_0)S_3(r_0)f(r_1) + S_1^2(r_0)f(r_1) + 4S(r_0)S_1(r_0)f_1(r_1) + 9S^2(r_0)f_3(r_1)], \quad (10)$$

где  $r_0 = a\sqrt{2}$  – расстояние между ближайшими соседями,  $r_1 = a\sqrt{6}/2$ ,  $e$  – заряд электрона,  $S_1, S_2, S_3, f_1, f_2, f_3$  выражаются через первые и вторые производные от интеграла перекрытия  $S(r)$  по модулю аргумента.

Параметр трехчастичного взаимодействия

$$V_t = 64 \frac{a^3}{e^2} \left[ S(r) \frac{a}{r_0} \frac{dS(r_0)}{dr_0} \right]_{r_0=a\sqrt{2}} \left[ \frac{a}{R} \frac{df(r_1)}{dR} \right]_{R=a\sqrt{6}}. \quad (11)$$

В табл. 1 представлены параметры, которые были получены ранее для расчета фононных спектров, упругих свойств и уравнения состояния (см. [22,27–29] и ссылки там).

Выражения для квадратов собственных частот в симметричных направлениях  $\mathbf{k}$  с учетом рассмотренных трехчастичных сил, обязанных перекрытию электронных оболочек атомов, приведены в [19].

#### 4. Абсолютная неустойчивость ГЦК-решетки кристаллов инертных газов

При структурных ГЦК–ГПУ-переходах в кристаллах Ar, Kr и Xe ГЦК-решетка становится менее энергетически выгодной, чем ГПУ, но остается еще устойчивой. Здесь мы рассмотрим случай, когда ГЦК-решетка становится абсолютно неустойчивой, т.е. когда исчезает минимум ее потенциальной энергии.

Условие устойчивости решетки кристалла относительно механических воздействий состоит в следующем: необходимо, чтобы ее энергия представляла собой положительно определенную квадратичную форму при разложении деформации в ряд по параметрам [30].

В общем случае произвольной деформации это условие эквивалентно требованию положительности квадрата фононных частот. Мнимость частоты означает, что смещение атомов решетки под действием малой деформации будет экспоненциально (а не периодически) изменяться со временем. Для потенциальной энергии кристалла «размягчение» «критических» колебаний соответствует уплощению ее минимума, определяющего колебания атомов возле положения равновесия, абсолютная неустойчивость – вырождению минимума в прямую, а мнимость частоты – образованию максимума энергии.

Исследование абсолютных неустойчивостей представляет собой интерес в тех случаях, когда фазовые переходы первого рода, которые могут предшествовать абсолютной неустойчивости структуры, близки к ней. В данном

Таблица 1

Безразмерные параметры парного короткодействия  $H_0$ ,  $G_0$ ,  $F$ ,  $E$ , трехчастичного взаимодействия  $\delta G$ ,  $\delta H$ ,  $V_t$  и деформации электронных оболочек  $g$ ,  $h$  в зависимости от сжатия  $u$

$u$	$p$ , GPa	$H_0$	$G_0$	$B$	$F$	$E$	$\delta G$	$\delta H$	$V_t$	$g$	$h$	$A$
		$\times 10^2$										
<b>Ne</b>												
0	-0.037	-1.280	9.190	4.240	-0.130	1.000	0.050	-0.024	-0.028	-6.837	2.396	0.0352
0.1	0.164	-1.860	13.330	5.060	-0.200	1.464	0.084	-0.041	-0.046	-9.918	3.482	0.0391
0.2	0.659	-2.830	20.100	6.160	-0.300	2.210	0.146	-0.072	-0.080	-14.954	5.298	0.0440
0.3	1.886	-4.530	31.730	7.690	-0.480	3.510	0.261	-0.132	-0.143	-23.607	8.480	0.0503
0.4	5.098	-7.720	52.930	9.940	-0.830	5.920	0.487	-0.252	-0.266	-39.380	14.452	0.0587
0.5	14.304	-14.22	94.470	13.47	-1.540	10.850	0.957	-0.510	-0.521	-70.286	26.620	0.0704
0.6	44.67	-28.98	183.950	19.54	-3.240	22.330	1.995	-1.107	-1.082	-136.856	54.250	0.0880
0.7	169.62	-68.03	403.930	31.57	-8.190	54.940	4.448	-2.613	-2.392	-300.528	127.35	0.1184
0.76	441.47	-125.09	703.87	45.79	-16.43	107.78	7.403	-4.57	-3.953	-523.872	234.24	0.1483
<b>Ar</b>												
0	-0.204	-4.700	38.580	15.61	-0.030	0.420	1.012	-0.503	-0.564	-14.098	4.368	0.0868
0.1	0.27	-7.360	57.600	18.60	-0.070	0.820	1.633	-0.823	-0.907	-21.056	6.860	0.0965
0.2	1.459	-11.810	88.130	22.64	-0.150	1.650	2.692	-1.384	-1.491	-32.200	11.004	0.1085
0.3	4.398	-19.540	139.190	28.28	-0.320	3.390	4.528	-2.385	-2.498	-50.862	18.200	0.1240
0.4	11.926	-33.790	229.370	36.57	-0.750	7.380	7.763	-4.226	-4.270	-83.804	31.458	0.1447
0.5	32.716	-61.980	400.800	49.55	-1.880	17.290	13.490	-7.680	-7.402	-146.454	57.708	0.1736
0.6	97.918	-123.97	762.540	71.87	-5.300	45.130	23.397	-14.217	-12.819	-278.628	115.416	0.2170
0.7	351.101	-284.20	1659.02	116.11	-17.793	140.013	38.778	-26.128	-21.254	-606.172	264.572	0.2894

Продолжение таб. 1

<i>u</i>	<i>p</i> , GPa	<i>H</i> <sub>0</sub>	<i>G</i> <sub>0</sub>	<i>B</i>	<i>F</i>	<i>E</i>	$\delta G$	$\delta H$	<i>V</i> <sub><i>t</i></sub>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>A</i>
		$\times 10^2$										
<b>Kr</b>												
0	-0.036	-6.700	55.500	22.22	-0.004	0.320	2.616	-1.297	-1.437	-18.080	5.088	0.1084
0.1	0.648	-10.500	80.840	26.48	-0.030	0.760	4.064	-2.063	-2.234	-26.320	8.000	0.1204
0.2	2.209	-16.640	119.350	32.00	-0.110	1.710	6.387	-3.336	-3.512	-38.864	12.640	0.1355
0.3	5.771	-26.830	179.630	40.26	-0.300	3.770	10.154	-5.484	-5.582	-58.496	20.384	0.1548
0.4	14.136	-44.420	277.880	52.05	-0.790	8.400	14.549	-9.136	-8.913	-90.480	33.760	0.1806
0.5	35.205	-76.560	447.440	70.54	-2.080	19.036	26.125	-15.562	-14.388	-145.696	58.176	0.2167
0.6	93.455	-140.40	766.380	102.32	-5.790	47.560	40.886	-26.341	-22.546	-249.584	106.704	0.2709
0.68	222.995	-244.75	1265.54	148.41	-14.177	105.56	53.452	-48.696	-30.120	-412.064	186.015	0.3371
<b>Xe</b>												
0	0.187	-9.690	82.620	32.20	-0.130	0.490	6.155	-3.051	-3.300	-15.468	4.824	0.1378
0.1	1.109	-15.300	118.300	38.38	-0.140	0.160	9.072	-4.767	-5.042	-22.152	7.632	0.1531
0.2	3.056	-24.100	169.400	46.70	-0.110	0.810	13.801	-7.433	-7.628	-31.728	12.024	0.1722
0.3	7.215	-38.100	243.110	58.35	-0.050	3.370	21.103	-11.744	-11.611	-45.504	18.972	0.1968
0.4	16.257	-60.490	349.730	75.44	-0.600	9.760	32.117	-18.717	-17.656	-65.472	30.12	0.2296
0.5	36.603	-97.140	505.280	102.23	-2.3400	26.010	47.859	-29.790	-26.377	-94.584	48.384	0.2755
0.6	84.429	-158.80	737.480	148.28	-7.7600	69.540	67.203	-45.939	-37.010	-138.048	79.08	0.3444

подразделе исследованы характер абсолютной неустойчивости и влияние на него деформации электронных оболочек и трехчастичного взаимодействия.

До сих пор в уравнениях колебаний решетки мы учитывали короткодействующие трехчастичные силы, обусловленные перекрытием электронных оболочек атомов, без учета их деформации. В работе [31] рассмотрено трехчастичное взаимодействие, обусловленное деформацией электронных оболочек.

Выражения для квадратов собственных частот в симметричном направлении  $\mathbf{k}$  [001] с учетом всех рассмотренных трехчастичных сил приведем в безразмерных переменных  $\Omega$  и  $\mathbf{k}$ :

$$\begin{aligned} \Omega_L^2 &= 2(G_0 + \delta G + H_0 + \delta H)(1 - \cos k_z) + 2(F + E) \sin^2 k_z + \\ &+ B\chi_{zz} + \left[ A_1 - \frac{(2h + 2g)^2}{A^{-1} - \varphi_{zz}} \right] (1 - \cos k_z)^2, \\ \Omega_T^2 &= (G_0 + \delta G + 2(H_0 + \delta H) + V_t)(1 - \cos k_z) + 2F \sin^2 k_z + \\ &+ B\chi_{xx} + \left[ B_1 - \frac{(2h + g)^2}{A^{-1} - \varphi_{xx}} \right] (1 - \cos k_z)^2. \end{aligned} \quad (12)$$

(Для остальных направлений см. [31, формулы (35), (36)].)

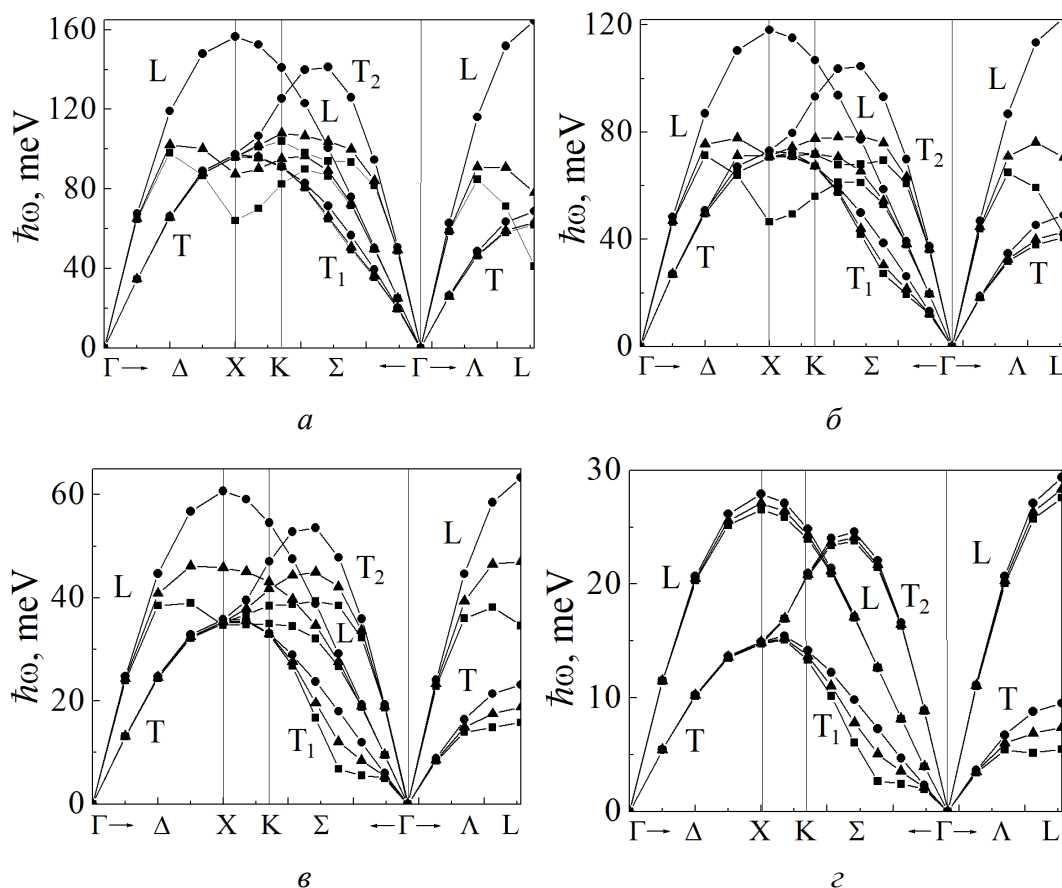
Напомним, что параметры  $\delta G$ ,  $\delta H$  и  $V_t$  описывают трехчастичные короткодействующие силы, обусловленные перекрытием электронных оболочек (недеформированных) атомов [19]. Как видим, влияние этого трехчастичного взаимодействия сказывается при всех  $\mathbf{k}$ , включая величину наклона ветвей при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ . Параметры  $A_1$  и  $B_1$  описывают трехчастичные силы, связанные с взаимной деформацией электронных оболочек. Эти слагаемые фактически не дают новой зависимости от  $\mathbf{k}$  по сравнению с рассмотренной ранее «парной» деформацией электронных оболочек в дипольном приближении (и не дают вклада в упругие модули). Оценивать их вклад в энергию фононов в дальнейшем будем, увеличив параметры  $g$  и  $h$  на 10% для Ne, на 15 – для Ar, 25 – для Kr и на 30% – для Xe, подобно тому какой вклад вносят  $\delta G$  и  $\delta H$  соответственно в  $G_0$  и  $H_0$ .

На рис. 1 представлены фононные частоты  $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$  в симметричном направлении волнового вектора  $\mathbf{k}$  Ne ( $u = 0.76$ ), Ar ( $u = 0.7$ ), Kr ( $u = 0.68$ ) и Xe ( $u = 0.6$ ). Три группы кривых соответствуют трем вариантам (моделям) расчетов  $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ : в модели МТ<sub>0</sub> учитывается трехчастичное взаимодействие в короткодействующем потенциале отталкивания ( $\delta G \neq 0$ ,  $\delta H \neq 0$ ,  $V_t \neq 0$ ), но не учитывается деформация электронных оболочек ( $A_i = B_i = C_i = D_i = F_i = 0$ ,  $g = h = 0$ ); в модели МТ<sub>1</sub> добавляется учет деформации электронных оболочек в «парном» приближении ( $A_i = \dots = F_i = 0$ ,  $g \neq 0$ ,  $h \neq 0$ ); в модели МТ<sub>2</sub> учитываются все рассмотренные трехчастичные силы.

Как ожидалось, наибольшее «размягчение» фононных частот получается при учете деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном



приближениях, причем для Ne, Ar, Kr и Xe «размягчаются» продольные моды в точках X и L. В Kr и Xe наряду с указанным «размягчением» наблюдается «размягчение» поперечной моды  $T_1$  в направлении  $[110]$  и вырожденной поперечной моды T в точке L.



**Рис. 1.** Фононные дисперсионные кривые в симметричных направлениях волнового вектора  $\mathbf{k}$  для Ne (а) при сжатии  $u = \Delta V/V_0 = 0.76$ , для Ar (б) при  $u = 0.7$ , для Kr (в) при  $u = 0.68$  и для Xe (г) при  $u = 0.6$ : ■ – расчеты настоящей работы в модели  $MT_2$  с учетом всех рассмотренных трехчастичных сил; ▲ – в модели  $MT_1$  с учетом трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек; ● – в модели  $MT_0$  с учетом трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек, но без учета их деформации

В работе [31] сравнивались результаты расчетов  $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$  предыдущих работ [16–18], в которых учтена деформация электронных оболочек, но не учтены трехчастичные силы. Было показано, что для Ar ( $u = 0.6$ ), Kr ( $u = 0.6$ ) и Xe ( $u = 0.5$ ) результаты этих расчетов близки к расчетам в модели  $MT_1$ , в Ne ( $u = 0.7$ ) они практически совпадают.

В табл. 2 представлены численные значения  $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$  при различном сжатии в тех точках зоны Бриллюэна, где визуально наблюдается наибольшее «размягчение» фононных частот (рис. 1). Как видно из таблицы, наибольший

Таблица 2

Частоты  $\hbar\omega_{\lambda k}$  (meV) в различных моделях и относительный вклад  $\gamma$  при различных степенях сжатия для КИГ в точках высокой симметрии и направлении  $\Sigma$

Теория		$\hbar\omega_{\lambda k}$ в модели MT <sub>0</sub> (M2)				$\hbar\omega_{\lambda k}$ в модели MT <sub>2</sub> (M2a)				$\gamma$ , %		
<b>Ne</b>												
<i>u</i>		0	0.3	0.7	0.76	0	0.3	0.7	0.76	0	0.7	0.76
<i>p</i> , GPa		-0.04	1.886	169.62	441.47	0.04	1.886	169.62	441.47			
X [0;0;1]	L	7.135	21.667	105.99	156.51	7.111	17.195	79.594	64.059	0.34	24.9	59.07
	T	4.838	16.450	66.561	97.389	4.836	11.189	65.626	95.871	0.04	1.4	1.56
L [1/2;1/2;1/2]	L	7.338 (7.09)	21.407 (18.33)	110.9 (108.13)	164.45	7.309 (7.08)	20.734 (18.11)	79.105 (74.7)	41.147	0.4 (0.14)	28.67 (30.92)	74.98
	T	3.646 (3.13)	13.348 (7.65)	46.79 (41.03)	68.731	3.646 (3.18)	13.115 (7.65)	45.616 (42.81)	62.017	0 (1.6)	2.51 (4.34)	9.77
K [3/4;3/4;0]	L	6.508	20.222	95.656	140.91	6.491	19.501	77.465	82.423	0.26	19.02	41.51
	T1	4.602	16.153	62.192	91.235	4.601	15.729	62.166	91.164	0.02	0.04	0.08
	T2	5.899	18.817	84.934	125.35	5.891	18.229	77.27	104.013	0.14	9.02	17.02
<b>Ar</b>												
<i>u</i>		0	0.3	0.6	0.7	0	0.3	0.6	0.7	0	0.6	0.7
<i>p</i> , GPa		-0.20	4.398	97.918	351.101	0.204	4.398	97.918	351.101			
X [0;0;1]	L	8.531	21.492	69.107	118.09	8.462	20.893	55.695	46.552	0.81	19.41	60.58
	T	5.722	13.761	42.955	73.033	5.711	13.695	42.145	70.561	0.19	1.89	1
L [1/2;1/2;1/2]	L	8.537 (8.42)	21.887 (21.54)	71.398 (70.05)	122.81	8.459 (8.39)	21.218 (21.06)	56.461 (57.81)	41.687 (68.41)	0.91 (0.36)	20.92 (17.47)	66.06
	T	3.884 (3.87)	9.105 (8.97)	28.462 (27.06)	49.029	3.884 (3.87)	9.103 (8.96)	27.688 (27.61)	40.581 (48.27)	0 (2.03)	2.72 (2.03)	17.23
K [3/4;3/4;0]	L	7.828	19.582	62.617	106.778	7.776	19.134	52.575	55.986	0.66	16.04	47.57
	T1	5.276	12.629	39.498	67.356	5.271	12.607	39.439	67.356	0.09	0.15	0
	T2	6.835	16.976	54.374	93.223	6.805	16.735	49.507	71.71	0.44	8.95	23.08

Продолжение таб. 2

Kr												
<i>u</i>		0	0.3	0.6	0.68	0	0.3	0.6	0.68	0	0.6	0.68
<i>k, λ</i> \ <i>p, GPa</i>		-0.04	5.771	93.455	222.995	0.04	5.771	93.455	222.995			
X [0;0;1]	L	6.524	15.220	42.390	60.684	6.432	14.577	33.198	34.671	1.41	21.68	42.87
	T	4.294	9.461	25.162	35.811	4.276	9.373	24.66	35.063	0.42	2	1
L [1/2;1/2;1/2]	L	6.519 (6.38)	15.504 (15.15)	43.965 (42.86)	63.337	6.421 (6.36)	14.807 (14.83)	33.889 (38.28)	34.627	1.5 (0.31)	22.92 (10.69)	45.33
	T	2.899 (2.94)	6.164 (6.19)	16.192 (15.65)	23.172	2.898 (2.94)	6.163 (6.18)	15.142 (15.96)	15.830	0.03 (0)	6.48 (1.98)	31.68
K [3/4;3/4;0]	L	5.974	13.823	38.197	54.559	5.903	13.326	31.166	35.013	1.19	18.41	35.83
	T1	3.983	8.728	23.223	33.052	3.973	8.696	23.215	32.964	0.25	0.03	0.27
	T2	5.170	11.853	32.757	47.034	5.127	11.571	29.331	38.417	0.83	10.46	18.32
<b>k</b> [3/8;3/8;0]	L	3.463	7.746	20.651	29.179	3.45	7.666	19.694	26.699	0.38	4.63	8.50
	T1	2.209	4.632	12.349	17.989	2.209	4.625	10.887	6.809	0	11.84	62.15
	T2	4.870	11.624	33.109	47.835	4.83	11.347	29.471	38.498	0.82	10.99	19.52
Xe												
<i>u</i>		0	0.3	0.5	0.6	0	0.3	0.5	0.6	0	0.5	0.6
<i>k, λ</i> \ <i>p, GPa</i>		0.187	7.215	36.603	84.429	0.187	7.215	36.603	84.429			
X [0;0;1]	L	5.746	12.462	21.105	27.904	5.701	12.319	20.339	26.546	0.78	3.63	4.87
	T	3.700	7.456	11.807	14.933	3.692	7.441	11.810	14.731	0.22	0.03	1
L [1/2;1/2;1/2]	L	5.732	12.691	21.885	29.374	5.683	12.415	20.939	27.572	0.85	4.32	6.13
	T	2.481	4.752	7.402	9.515	2.481	4.736	6.872	5.478	0	7.16	42.43
K [3/4;3/4;0]	L	5.243	11.276	18.929	24.848	5.207	11.094	18.388	23.952	0.69	2.86	3.61
	T1	3.462	6.929	11.065	14.163	3.458	6.928	10.981	13.306	0.12	0.76	6.05
	T2	4.501	9.528	15.902	20.948	4.479	9.436	15.703	20.734	0.49	1.25	1.02
<b>k</b> [3/8;3/8;0]	L	2.995	6.214	9.990	12.625	2.989	6.192	9.96	12.620	0.2	0.3	0.04
	T1	1.881	3.476	5.433	7.254	1.881	3.452	4.863	2.673	0	10.49	63.15
	T2	4.28	9.474	16.371	22.066	4.26	9.367	15.031	21.460	0.47	8.19	2.75

Примечание:  $\gamma = [(\omega(MT_0) - \omega(MT_2)) / \omega(MT_0)] \cdot 100\%$ .

вклад деформации электронных оболочек наблюдается в продольную моду  $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$  в точке L для Ne (74.98%) и Ag (66.06%). Для Kг этот вклад (45.33%) сравним с вкладом в симметричном направлении  $\Sigma$  (точка  $\mathbf{k}$  [3/8;3/8;0]) для поперечной моды  $T_1$  (62.15%). Именно в этой точке для Хе наблюдается наиболее значительный (63.15%) вклад деформации электронных оболочек и гораздо меньший для поперечной моды  $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$  в точке L.

Для Ne, Ag, Kг в точке L даны в скобках результаты расчетов энергии фононов  $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$  в модели M2 (без учета трехчастичных сил и деформации электронных оболочек) и в модели M2a (без трехчастичных сил, но с учетом деформации электронных оболочек в парном приближении) [32]. Сравнение значений  $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$  для Ne ( $u = 0.7$ ), Ag ( $u = 0.6$ ) и Kг ( $u = 0.6$ ), полученных в моделях MT<sub>0</sub> и M2, показывает, что энергия фононов несколько растет при включении трехчастичных сил, обязанных перекрытию электронных оболочек для всех сжатий. Результаты расчетов в моделях MT<sub>2</sub> и M2a показывают уменьшение  $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$  при учете трехчастичных сил за счет деформации электронных оболочек, которое компенсируется ростом в модели MT<sub>0</sub>. Таким образом, получаются значения  $\gamma$ , близкие к рассчитанным ранее [32].

### 5. Поведение модулей упругости второго порядка сжатых кристаллов инертных газов

Если пренебречь тем, что произошел фазовый ГЦК–ГПУ-переход, то, как показано в предыдущем подразделе, при давлениях больше критических  $p > p_c$  для сжатий  $u$ , равных 0.61 ( $p_c = 92$  GPa) и 0.69 ( $p_c = 252$  GPa) для Хе и Kг соответственно, наблюдается обращение в нуль частоты «критической» ветви  $\Sigma_{T_1}$  в точке  $\mathbf{k}$  [3/8;3/8;0] (рис. 1,в,г), т.е. наступает абсолютная неустойчивость, указывающая на необходимость фазового перехода. Для легких кристаллов Ne и Ag стремление  $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$  к нулю для сжатий соответственно 0.77 ( $p_c = 526$  GPa) и 0.72 ( $p_c = 469$  GPa) проявилось на границе зоны Бриллюэна (рис. 1,а,б и табл. 2).

Подчеркнем, что рассмотрение одной лишь механической устойчивости не решает вопрос о реальной структуре кристалла, которая для фазовых переходов, происходящих под действием давления, определяется термодинамическим потенциалом. Как правило, абсолютным неустойчивостям предшествуют фазовые переходы первого рода, поэтому критические сжатия указывают лишь верхнюю границу по сжатию для фазового перехода.

Исходя из общей теории устойчивости кристаллов, можно предположить, что при приближении к структурному фазовому переходу в точке перехода и после нее модули упругости могут претерпевать заметные изменения. Для фазовых переходов второго рода в рамках феноменологической теории можно показать, как будут изменяться модули упругости под действием различных деформаций [33]. Для рассматриваемых структурных фазовых переходов первого рода такой теории не существует, и информацию о поведении модулей упругости при структурном переходе и вблизи него можно получить с помо-

щью неэмпирических расчетов. В связи с этим развитая квантовомеханическая модель деформированных и поляризованных атомов была применена к исследованию поведения модулей упругости КИГ под действием давления [20–22].

По определению изотермическими модулями упругости являются коэффициенты разложения свободной энергии  $F(\Omega, T)$  в ряд по степеням тензора деформации  $u_{\alpha\beta}$ , нормированные на равновесный объем кристалла (модули Браггера  $C_{ik}$ ). Для рассматриваемых здесь кубических кристаллов только три упругие постоянные второго порядка  $C_{ik}$  отличны от нуля:  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$ . Под давлением в ультразвуковых экспериментах непосредственно измеряются модули упругости типа Бирча  $B_{ik}$ . Пользуются также модулями упругости типа Фукса  $V_{ik}$ , поскольку параметры деформации, по которым при этом разлагается свободная энергия, имеют наглядный физический смысл. В связи со сказанным существует возможность выделить чисто сдвиговые модули  $V_{33}$ ,  $V_{44}$  и модуль всестороннего сжатия  $V_{11}$ .

В работе [34] были рассмотрены модули упругости типа Фукса для ГЦК-кристаллов ряда Ne–Xe при  $T = 0$ . Зависимость модуля  $V_{11}(p)$ , определяющего наклон при  $k \rightarrow 0$  продольных фононных ветвей, достаточно сильная и не нарушает монотонность в ряду Ne, Ar, Kr, Xe в отличие от сдвигового модуля  $V_{33}$ . Характер объемной зависимости модуля  $V_{44}$ , определяющего наклоны поперечных фононных ветвей [100] и [110], отличается от характера подобной зависимости  $V_{33}(\Omega)$ .

В Xe при сжатиях  $u = 0.6$  сдвиговой модуль  $V_{44}$  обращается в нуль. Это указывает на появление абсолютной неустойчивости и необходимости фазового перехода. Действительно, такой переход был экспериментально обнаружен в [35]. Это переход из промежуточной плотноупакованной в ГПУ-фазу при 75 GPa непосредственно перед металлизацией, происходящей при  $u = 0.65$  (132 GPa) [13].

## 6. Заключение

В 2001 г. в работе [36] получено большое отклонение от соотношения Коши  $\delta$  для Ar в области давлений до 70 GPa. Эти измерения подтвердили тот факт, что межатомное взаимодействие в ГЦК-кристаллах инертных газов не может быть описано в рамках любых моделей двухчастичных потенциалов с центральным взаимодействием атомов [22]. По мнению авторов [37, с. 12], большое отклонение от соотношения Коши в Ar показывает, что «...вклад нецентральных многочастичных сил становится все более важным при повышении давления и этот вклад не может быть далее рассмотрен как малая поправка к двухчастичным потенциалам».<sup>1</sup>

<sup>1</sup> «...the contribution of the non-central many-body force becomes more and more important at higher pressures, and it cannot be treated any longer as a small correction to the two-body potentials».

В наших исследованиях упругих свойств КИГ под давлением с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек было показано, что эти эффекты вносят небольшой вклад в модули упругости, которые могут быть достаточно хорошо описаны с помощью эффективного парного потенциала [22]. Иными словами, трехчастичное взаимодействие на фоне парного взаимодействия все же остается малым даже при больших давлениях.

То же самое мы видим и в фононных спектрах, представленных в настоящей работе. Трехчастичные силы за счет перекрытия электронных оболочек малы как при нулевом, так и ненулевом давлении и наиболее заметны в Хе. Кроме этого, в настоящей работе оценивалась роль трехчастичных сил, обусловленных взаимной деформацией электронных оболочек. Эти эффекты оказались более значительными. Они ярко проявились в «размягчении» критических фононных мод во всех кристаллах ряда Ne–Хе при соответствующих сжатиях.

В работе [38] авторы представили *ab initio* исследование динамики ГЦК-Хе на основе DFT. Найдено, что для Хе в ГЦК-фазе все фононные моды монотонно растут с повышением давления до 100 GPa, выше которого поперечные акустические моды в точках X и L начинают «размягчаться». К сожалению, продольные моды при высоких давлениях в [38] не представлены. В [18] мы сравнили наши результаты с расчетами [38]. Было показано, что значения частот примерно такие же, как в [18]. Однако в отличие от авторов [38] мы показали, что в точках X и L «размягчаются» продольные моды для Ne, Ar и Kr. Как видно из рис. 1, в, г, в случае Kr и Хе «размягчаются» поперечные моды в точке L и в направлении  $\Sigma$  (мода  $T_1$ ), причем при значительно меньшем давлении, чем указано в работе [38].

Для всех КИГ наблюдается такое же несоответствие  $p_c$ , рассчитанных нами (см. табл. 2) и полученных авторами [8,11] на основе DFT. Аргументами в пользу наших результатов являются экспериментально полученные для Хе давление ГЦК–ГПУ-перехода, равное 75 GPa, и металлизация при 128–132 GPa [35,13].

На наш взгляд, завышенные значения  $p_c$ , полученные в DFT, могут означать некорректный учет деформации электронных оболочек. Модель Толпыго позволяет явно учесть эту деформацию в парном и трехчастичном приближениях, что и приводит к «размягчению» «критических» колебаний и абсолютной неустойчивости ГЦК-кристаллов инертных газов при высоких давлениях.

1. R.J. Hemley, H.K. Ashcroft, Phys. Today **51**, 26 (1998).
2. H. Shimizu, N. Saitoh, S. Sasaki, Phys. Rev. **B57**, 230 (1998).
3. D. Young, Phase Diagrams of Elements, University of California Press, Berkeley (1991).
4. N.H. March, in: Advances in high pressure research, Vol. 3, R.S. Bradley (ed.), Academic Press, N.Y. (1969), p. 241.
5. E.B. Зароченцев, Е.П. Трошцкая, ФТТ **44**, 1309 (2002).
6. L.W. Finger, R.M. Hazen, G. Zou, H.K. Mao, P.M. Bell, Appl. Phys. Lett. **39**, 892 (1981).

7. *M. Ross, H.K. Mao, P.M. Bell, J.A. Xu*, J. Chem. Phys. **85**, 1028 (1986).
8. *I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier*, Phys. Rev. **B52**, 15165 (1995).
9. *И.В. Александров, А.Н. Зисман, С.М. Стужиов*, ЖЭТФ **65**, 371 (1987).
10. *A. Polian, J.M. Besson, M. Grimsditch, W.A. Grosshans*, Phys. Rev. **B39**, 1332 (1989).
11. *J. Hama, K. Suito*, Phys. Lett. **A140**, 117 (1989).
12. *H. Cynn, C.S. Yoo, B. Baer, V. Iota-Herbei, A.K. McMahan, M. Nicol, S. Carlson*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4552 (2001).
13. *K.A. Goettel, J.H. Eggert, I.F. Silvera, W.C. Moss*, Phys. Rev. Lett. **62**, 665 (1989).
14. *M. Krish, J. Raman Spectrosc.* **34**, 628 (2003).
15. *F. Occelli, M. Krisch, P. Loubeyre, F. Sette, R. Le Toullec, C. Masciovecchio, J.-P. Rueff*, Phys. Rev. **B63**, 224306 (2001).
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*, ФТТ **49**, 2055 (2007).
19. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **53**, 1555 (2011).
20. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТТ **54**, 1172 (2012).
21. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТТ **55**, 347 (2013).
22. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.А. Пилипенко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **55**, 2218 (2013).
23. *Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФНТ **42**, 526 (2016).
24. *F. Clementi, C. Roetti*, Roothan-Hartree-Fock atomic wave functions. At. Data Nucl. Data Table **14**, № 3–4, 177 (1974).
25. *М.А. Белоголовский, К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **13**, 2109 (1971).
26. *И.Г. Заславская, К.Б. Толыго*, УФЖ **1**, 226 (1956).
27. *Е.Е. Горбенко*, Дисс. ... канд. физ.-мат. наук, Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк (2008).
28. *E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko*, Phys. Status Solidi **B243**, 2672 (2006).
29. *Е.А. Пилипенко, Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **60**, 151 (2018).
30. *М. Борн, Х. Кунь*, Динамическая теория кристаллических решеток, Изд-во иностр. лит., Москва (1958).
31. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТТ **57**, 114 (2015).
32. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **16**, 25 (2006).
33. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Статическая физика, Часть 1, Наука, Москва (1976).
34. *Е.Е. Горбенко, Е.П. Троицкая, Е.А. Пилипенко*, ФТТ **59**, 126 (2017).
35. *A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.W. Finger, D.F. Lox, R.J. Hemley, C.S. Zha*, Phys. Rev. Lett. **59**, 2670 (1987).
36. *H.S. Shimizu, H. Tashiro, S. Sasaki*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4568 (2001).
37. *T. Iitaka, T. Ebisuzaki*, Phys. Rev. **B65**, 012103 (2001).
38. *J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson*, Phys. Rev. Lett. **88**, 075504 (2002).

*E.A. Pilipenko, E.P. Troitskaya, Ie.Ie. Gorbenko*

## AB INITIO THEORY OF PHASE TRANSITIONS IN COMPRESSED CRYSTALS OF THE Ne–Xe SERIES

*Ab initio* calculations of phonon frequencies of compressed rare-gas crystals (RGC) have been performed with taking into account the many-body interaction in the model of deformable atoms over a wide pressure range. In the short-range repulsive potential, along with the previously considered three-body interaction associated with the overlap of the electron shells of atoms, the three-body forces generated by the mutual deformation of the electron shells of the nearest-neighbor atoms have been investigated in the dipole approximation. It is shown that the inclusion of the deformation of the electron shells of atoms results in softening of the «critical» modes and absolute instability of the fcc-lattice for the values of the compression equal to: 0.77, 0.72, 0.69, 0.61 for Ne, Ar, Kr, and Xe, respectively. The «softening» of the longitudinal mode at points L and X is observed for all the rare-gas crystals, whereas the transverse mode  $T_1$  is also «softened» in direction  $\Sigma$  and at point L for solid Kr and Xe.

**Keywords:** rare-gas crystals, many-body interactions, deformation of the electron shells, high pressure, phonon frequencies, absolute instability

**Fig. 1.** Phonon dispersion curves in the symmetrical directions of the wave vector  $\mathbf{k}$  for Ne (a) at the compression  $u = \Delta V/V_0 = 0.76$ , for Ar (b) at  $u = 0.7$ , for Kr (c) at  $u = 0.68$ , and for Xe (d) at  $u = 0.6$ : ■ – calculations performed in this work within the MT<sub>2</sub> model with taking into account all the considered three-body forces; ▲ – calculations performed within the MT<sub>1</sub> model with taking into account the three-body forces due to the overlap of electron shells; ● – calculations within the MT<sub>0</sub> model with taking into account the three-body forces due to the overlap of electron shells but without inclusion of the deformation of the electron shells