

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

Е.А. Пилипенко¹, Е.П. Троицкая¹, Е.Е. Горбенко²

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ЛЕГКИХ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко

Статья поступила в редакцию 2 апреля 2018 года

Исследованы неэмпирические уравнения состояния легких кристаллов инертных газов (КИГ) Ne и Ar на основе полученного ранее из первых принципов адиабатического потенциала. Парный и трехчастичный короткодействующие потенциалы отталкивания рассчитаны методом Хартри–Фока и не содержат экспериментально определяемых параметров. Проведено сравнение теории с экспериментом и результатами расчетов других авторов. Анализ предложенных уравнений состояния при больших сжатиях показал важность учета трехчастичного взаимодействия и слагаемых с высшими степенями по интегралу перекрытия в сжатом Ne, а также достаточность парного потенциала и квадратичного приближения при ортогонализации функций в Ar.

Ключевые слова: кристаллы инертных газов, многочастичное взаимодействие, деформация электронных оболочек, высокое давление, уравнение состояния

1. Введение

Кристаллы инертных газов широко используются: во-первых, как удобные модельные объекты для изучения фундаментальных проблем поведения вещества при высоком давлении; во-вторых, в качестве передаточных сред в экспериментальных установках, например ячейках алмазных наковален (diamond-anvil cell – DAC) [1]. Последнее связано с тем, что КИГ остаются оптически прозрачными в широкой области давлений, ограниченной давлением металлизации, которое растет в ряду Xe, Kr, Ar, Ne.

В настоящее время экспериментально измерено давление металлизации для Xe: $p_m = 132$ GPa [2]. Давление, создаваемое в DAC, составляет 300 GPa [1] и продолжает увеличиваться, поэтому изучение при высоких давлениях свойств легких КИГ, в частности Ne и Ar, представляет научный и практический интерес.

Для анализа данных по состоянию кристалла, подвергнутого большому сжатию, необходимо разработать общее уравнение состояния (equation of state – EOS), связывающее конечные деформации кристалла с внешними напряжениями.

Уравнение состояния кристаллического Ne при комнатной температуре экспериментально изучалось с использованием техники DAC: в работах [3] в области давлений до $p = 14.4$ GPa, [4] – до 110 GPa, [5] – до 208 GPa. В 2010 г. вышла работа [6], в которой были проведены исследования структуры и уравнения состояния неона под давлением до 237 GPa.

Теоретические описания изотерм в широкой области давлений основываются на полуэмпирических уравнениях состояния с параметрами, определяемыми при нормальном давлении [7–15]. Наиболее успешным считается уравнение состояния Винета [8], для которого необходимо знание 4 параметров: 1) изотермического объемного модуля при нулевом давлении; 2) его производной по давлению; 3) объема при $p = 0$ и 4) термического расширения при $p = 0$.

Надежность этих уравнений ограничена той величиной давления, до которой справедливы использованные при их выводе экспериментальные значения и соотношения. В области давлений, пока не доступных эксперименту, предсказательную ценность будут иметь первопринципные EOS.

На основе теории функционала плотности (density functional theory – DFT) в приближении локальной плотности (local density approximation – LDA) или обобщенного градиентного приближения (generalized gradient approximation – GGA) для обменно-корреляционного потенциала первопринципные расчеты уравнения состояния КИГ дают результаты, близкие к эксперименту [16–19]. Причем результаты DFT–LDA несколько ниже экспериментальных данных, а результаты DFT–GGA, наоборот, завышены [19]. Однако, как показано в [17], метод Монте-Карло обеспечивает адекватное описание взаимодействия Ван-дер-Ваальса, и EOS, рассчитанное этим методом, хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

В работах [20,21] исследовались короткодействующие многочастичные силы, обусловленные перекрытием электронных оболочек атома. Авторы [22] на основе расчетов из первых принципов адиабатического потенциала получили неэмпирическое уравнение состояния. Энергия парного короткодействующего потенциала отталкивания была рассчитана в приближении Хартри–Фока в базисе локализованных функций с точной ортогонализацией их друг к другу и кластерным разложением для ортогонализующей матрицы. Такой способ вычисления ортогонализующей матрицы достигается суммированием определенных подпоследовательностей ряда по интегралу перекрытия S . Это позволяет снять ограничение $S \ll 1$ и получить EOS и другие характеристики кристаллов при относительных сжатиях $u = \Delta V/V_0$ ($\Delta V = V_0 - V(p)$, $V_0 = V$ при $p = 0$), близких к единице.

Цель настоящей работы – на основе неэмпирических EOS Ne и Ar исследовать роль трехчастичного взаимодействия и слагаемых с высшими степенями по интегралу перекрытия, полученных в короткодействующем потенциале отталкивания при точной ортогонализации базисных функций.

2. Общая форма уравнения состояния

Под уравнением состояния тела в самом общем случае будем понимать связь между тензорами напряжений t_{ij} и дисторсии u_{ij} при заданной температуре (или энтропии, см., напр., [23, с. 25–27]):

$$t_{ij}(x) = \rho(x) \left[\frac{\partial F(T, x')}{\partial u'_{ij}} \right]_{T, u'=0}, \quad (1)$$

где $\rho(x)$ – плотность вещества в произвольном напряженном состоянии $\{x\}$; $F(T, x')$ – свободная энергия единицы массы при температуре T в состоянии $\{x'\}$, бесконечно мало отличающемся от $\{x\}$.

Свободная энергия $F(x)$ является функцией тензора дисторсии $F(T, x) = F(T, X, u_{ij})$, описывающего переход от начального состояния $\{X\}$ к состоянию $\{x\}$. В общем случае в любой микроскопической модели свободная энергия является функцией объема элементарной ячейки Ω и векторов прямой \mathbf{R} и обратной \mathbf{g} решеток: $F(T, x) = F(T, \mathbf{R}, \mathbf{g})$. Уравнение состояния (1) приобретает форму

$$\Omega \frac{\partial F}{\partial \Omega} - \sum_{\mathbf{g}} g_{\alpha} \frac{\partial F}{\partial g_{\alpha}} + \sum_{\mathbf{R}} R_{\alpha} \frac{\partial F}{\partial R_{\alpha}} = \Omega t_{\alpha\alpha}. \quad (2)$$

Для кристаллов с ГПУ- или ГЦК-структурой свободная энергия зависит только от двух параметров – объема ячейки Ω и отношения c/a , и уравнение состояния принимает вид

$$p = - \frac{\partial F(T, \Omega, c/a)}{\partial \Omega}, \quad \frac{\partial F(T, \Omega, c/a)}{\partial (c/a)} = 0. \quad (3)$$

Для кубического кристалла $c/a \equiv 1$, и второе уравнение в (3) обращается в тождество. Выведем уравнение состояния $p(u)$ при $T = 0$, пригодное при больших гидростатических сжатиях. Выражение для энергии кристалла U получим в виде (детали расчета см. в работах [24,25]):

$$U = \min \bar{H} = \text{const} + \sum_I \left\{ \frac{(\mathbf{P}^I)^2}{2\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2\beta_{44}} (Q'_{\alpha\beta})^2 + \boldsymbol{\beta}^I \cdot \mathbf{P}^I + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} D'_{\alpha\beta} Q'_{\alpha\beta} \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_{I'} \left[\frac{C}{|\mathbf{r}^{II'}|^6} + \frac{C'}{|\mathbf{r}^{II'}|^8} + \frac{C''}{|\mathbf{r}^{II'}|^{10}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{I'} K(\mathbf{P}^I, Q'_{\alpha\beta}, \mathbf{P}^{I'}, Q'_{\alpha\beta}) + \frac{1}{2} \sum_{I'}^{n.n.} U_{sr}(|\mathbf{r}^I - \mathbf{r}^{I'}|) \right\}. \quad (4)$$

В этом выражении \mathbf{P}^I и $Q'_{\alpha\beta}$ – индуцированные движением ядер соответственно дипольный и квадрупольный моменты атома в узле I ; первые 4 чле-

на описывают деформацию электронных оболочек (α и β_{44} – коэффициенты соответственно дипольной и квадрупольной поляризуемостей); следующие 3 члена дают силы Ван-дер-Ваальса; K – кулоновское (в классическом смысле) взаимодействие всех диполей \mathbf{P}^l и квадрупольей $Q_{\alpha\beta}^l$ между собой; короткодействующие силы определены формулой

$$E_{sr} = \frac{1}{2} \sum_{l'}^{n,n} U_{sr} \left(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}| \right). \quad (5)$$

Флуктуационные деформации электронных оболочек атомов в дипольном приближении не вносят вклад в упругие постоянные первого (EOS) и второго порядков. Они влияют только на упругие постоянные высших порядков, начиная с четвертого порядка по смещениям ядер (см. [22] и ссылки там). Вклад деформации электронных оболочек атома в квадрупольном приближении в модули упругости второго порядка подробно рассмотрен в работах [26–28].

3. Неэмпирический короткодействующий потенциал отталкивания кристаллов инертных газов

Выражение (5) для энергии E_{sr} электронов кристалла можно записать в виде разложения по степеням интеграла перекрытия S (см. подробнее [20]):

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

Здесь $E^{(0)}$ – энергия межатомного взаимодействия в пренебрежении ортогонализацией орбиталей соседних атомов; W_2 – ортогонализационная поправка, квадратичная по S . Она состоит из двухцентровых интегралов – матричных элементов потенциала нейтрального изолированного атома V_0^l и потенциала обменного межатомного взаимодействия V_{ex}^l , построенных на атомных орбиталях $|\mathbf{l}s\rangle$:

$$W_2 = -2 \sum_{\mathbf{l}'} \sum_{s's'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \left\langle \mathbf{l}'s' \left| V_0^{\mathbf{l}'} + V_{ex}^{\mathbf{l}'} \right| \mathbf{l}s \right\rangle - \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \left\langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' \left| v_C \right| \mathbf{m}s \mathbf{l}t \right\rangle, \quad (7)$$

где $P_{\alpha\beta}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'}$ – элементы ортогонализирующей матрицы P ;

$$\left\langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' \left| v_C \right| \mathbf{m}s \mathbf{l}t \right\rangle = \int \varphi_{s'}^*(\mathbf{r}-\mathbf{l}) \varphi_{t'}^*(\mathbf{r}'-\mathbf{m}) v_C(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \varphi_s(\mathbf{r}'-\mathbf{m}) \varphi_t(\mathbf{r}-\mathbf{l}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}',$$

$$v_C(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

(e – заряд электрона).

Поправка W_2 содержит только двухцентровые интегралы и соответствует двухчастичным взаимодействиям в кристалле. Слагаемое W_3 – поправка третьей степени по S , содержащая трехцентровые интегралы:

$$\begin{aligned}
 W_3 = & -2 \sum_{\Pi'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\Pi'} (I-S)_{s's}^{I\Pi} \varepsilon_{Is} - 2 \sum_{\Pi'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\Pi'} \left\langle \mathbf{l}'s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle - \\
 & - 2 \sum_{\Pi' \mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'tt'}^{\Pi' \mathbf{m}} \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}s \mathbf{l}'t \rangle, \quad (8)
 \end{aligned}$$

где ε_{Is} – энергия хартри-фоковской орбитали $\varphi_s(\mathbf{r}-\mathbf{1})$.

Выражения для $W_4 - W_6$ не приводим вследствие их громоздкости (см. [20]).

В [29] энергия E_{sr} рассчитывалась в прямом пространстве со следующими приближениями: 1) атомные орбитали на разных узлах ортогонализированы с точностью до S^2 включительно; 2) отличным от нуля считается только самый большой интеграл перекрытия $S_{\sigma} = S_{np_z}^l S_{np_z}^{l'}$ ($n = 2, 3$ для Ne, Ar); 3) из всех многоцентровых матричных элементов выделены двухцентровые и парное взаимодействия между атомами; 4) всюду применено приближение ближайших соседей.

Выходом за рамки приближений 1 и 3 являются использование точной ортогонализации по Левдину в W_2 (7) и учет трехчастичного взаимодействия W_3 (8).

В работе [22] потенциал короткодействующего отталкивания $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$ для Ne рассчитывался из первых принципов в приближении Хартри–Фока и в базисе точно ортогонализированных атомных орбиталей с помощью кластерного разложения (cluster expansion – CE) Абаренкова–Антоновой, впервые предложенного для расчета матрицы электронной плотности в ионных кристаллах [30]. Нижайший порядок кластерного разложения – приближение двухчастичных кластеров, выборочно учитывает слагаемые всех порядков по S , поскольку содержит матрицу \mathbf{P} (см. формулу (7) в [21]). В расчетах были использованы таблицы атомных орбиталей Клементи–Роэрти [31].

Зависимость $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$ (6) от межатомного расстояния в кристалле была интерполирована методом наименьших квадратов в виде экспоненты с предэкспоненциальным полиномом четвертого порядка.

Энергия притяжения между двумя атомами рассчитана в [29] и представлена в виде

$$V_{lr}(y) = -\frac{C}{r^6} [1 + f(y)], \quad f(y) = A \exp(-\beta y), \quad (9)$$

где $y = r/r_0 - 1$, $r_0 = a\sqrt{2}$ – расстояние между ближайшими соседями в несжатом кристалле; C – константа Ван-дер-Ваальса; $f(y)$ – функция, обусловленная перекрытием электронных оболочек атомов. Результаты расчетов приведены в работах [20,22,29].

Двухцентровые кулоновские интегралы, входящие в W_3 (8), также были точно рассчитаны на основе таблиц [31]. Найденные при этом закономерности были использованы для аппроксимации трех- и четырехцентровых интегралов произведениями соответствующих интегралов перекрытия.

Тогда для случая, когда атомы l, l', l'' образуют равносторонний треугольник, и для $S \ll 1$ выражение W_3 (8) можно привести к виду [20]:

$$W_3 = -\sum_{l'l''} \left(S(r^{l'l''}) \right)^2 f(r_1), \quad f(r_1) = \frac{S(r_1)}{r_1}, \quad r_1 = \left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{l''} \right|, \quad (10)$$

где $S = S_{np_z np_z}^{l'l''}$ – наибольший из интегралов перекрытия между внешними np -орбиталями электронов. В отличие от парного потенциала $W_2(r^{l'l''})$ трехчастичный потенциал W_3 зависит не только от $r^{l'l''}$ и $r^{l'l''}$, но и от $(\mathbf{r}^{l'l''} \cdot \mathbf{r}^{l'l''})$.

Как показано в работе [21], наши неэмпирические короткодействующие потенциалы для Ne (парный $V_{sr}(S^2) = E^{(0)} + W_2(S^2)$ и с учетом трехчастичного взаимодействия $V_{sr}(S^3) = E^{(0)} + W_2(S^2) + W_3(S^3)$) хорошо согласуются с соответствующими лучшими эмпирическими потенциалами [12] в широкой области сжатия, но их первые производные значительно отличаются, начиная с давления $p \approx 30$ ГПа.

4. Расчет и обсуждение уравнений состояний легких кристаллов инертных газов

В общем случае при конечной температуре T уравнение состояния (3) можно представить в виде

$$p(T, V) = p_{\text{stat}}(V) + p_e^*(T, V) + p^*(T, V) + p_{zp}(V) + p_{na}(T, V). \quad (11)$$

Давление p_{stat} есть давление, создаваемое в покоящейся решетке:

$$p_{\text{stat}} = p_{sr} + p_{lr},$$

где p_{sr} и p_{lr} – соответствующие производные (с обратным знаком) по объему от короткодействия V_{sr} и дальнодействия V_{lr} . Давление p_e^* газа электронов проводимости малó в силу малости T по сравнению с фундаментальной щелью. Также малó термическое давление фононов $p^* \sim (T/\theta)^2$ (где $\theta = \theta(p)$ – температура Дебая). Отношение T/θ всегда малó при больших давлениях, так как θ резко повышается с ростом давления. По этой же причине малы вклады электрон-фононного и ангармонического взаимодействий, входящих в неадиабатическую часть давления p_{na} .

Таким образом, остаются не зависящие от T вклады нулевых колебаний от гармонической p_{zp} и ангармонической p_{na} ($T = 0$) частей энергии. Из определения следует [23]:

$$p_{zp} = -\frac{\partial}{\partial \Omega} \sum_{\mathbf{q}\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{q}\lambda} = \frac{\hbar}{2\Omega N} \sum_{\mathbf{q}\lambda} \omega_{\mathbf{q}\lambda} \gamma_{\mathbf{q}\lambda},$$

где $\omega_{\mathbf{q}\lambda}$ и $\gamma_{\mathbf{q}\lambda}$ – соответственно частота и микроскопический параметр Грюнрайзена фонона с волновым вектором \mathbf{q} и поляризацией λ . Как показывают

оценки (см. приближенную формулу для γ в [32]), параметр Грюнайзена мал (по сравнению с масштабами изменения давления) и изменяется с объемом, как логарифм. Фононные частоты изменяются сильнее, чем γ_{ql} , но слабее, чем по линейному закону [23]. Поэтому давление нулевых колебаний незначительно по сравнению с p_{stat} , и его относительный вклад уменьшается с ростом сжатия. Например, в [18] вклады нулевых колебаний в Ne при 6 и 600 GPa составляют соответственно 10 и 1%. Это также хорошо заметно по сближению изотерм с ростом давления, наблюдаемому экспериментально во многих материалах (см., напр., [32]).

Аналогично ведет себя давление p_{na} ($T = 0$), но оно еще меньше за счет наличия фононных частот в знаменателях интегралов [23].

Окончательно можно заключить, что при больших сжатиях определяющий вклад вносит статическая решетка при $T = 0$. Для КИГ (кубического кристалла) энергия связи с учетом вторых соседей и трехчастичного короткодействующего отталкивания примет вид

$$E_{coh} = 6E_{sr}(a\sqrt{2}) + 3E_{sr}(2a) + W_3(a) - \frac{1}{2a^6} \left[F_6(0,0)C + \frac{1}{a^2} F_8(0,0)C' + \frac{1}{a^4} F_{10}(0,0)C'' \right], \quad (12)$$

где $E_{sr} = E^{(0)} + W_2$; $F_n(0,0)$ представляют решеточные суммы от $1/r^n$ при $n = 6, 8, 10$ и равны соответственно 1.80674, 0.80001 и 0.38472 [25].

Тогда EOS определяется выражением

$$p = -\frac{\partial E}{\partial \Omega} = -\frac{e^2}{2a^4} [H(a) + 2F + \delta H - 2R_t + 0.30112B + 0.13335B' + 0.06412B''], \quad (13)$$

где $R_t = -\frac{a}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da}$, $W_3(a) = -24S^2(a\sqrt{2})f\left(\frac{\sqrt{6}}{2}a\right)$, $B = \frac{6C}{a^5e^2}$, $B' = \frac{8C'}{a^7e^2}$, $B'' = \frac{10C''}{a^9e^2}$. В модели M2 согласно (9) считается $C \rightarrow C[1 + f(y)]$:

$$H(a) = \frac{2ax}{e^2} \frac{dV_{sr}}{dx} - AB \frac{6 + \beta x}{24} \exp[-\beta(x-1)], \quad x = y + 1. \quad (14)$$

Параметр F рассчитывается по формуле (14) для равновесного расстояния вторых соседей. Трехчастичная поправка δH , полученная на основе $W_3(10)$, имеет вид

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

Величины S_i, f_i выражаются через первые и вторые производные от интеграла перекрытия $S(r''')$ по модулю аргумента [33,34].

В работе [22] для Ne даны параметры двухчастичного взаимодействия в зависимости от сжатия, рассчитанные с учетом точной ортогонализации атомных орбиталей (модель M4) и во втором порядке по S (модель M2) [35]. Показано, что до сжатий $u \approx 0.3$ величина H примерно одинакова в обеих моделях, при $u \approx 0.7$ величина $H(CE)$, рассчитанная в M4, меньше $H(S^2)$ на $\sim 30\%$. В табл. 1 представлены параметры неэмпирического EOS (13) для Ne.

Таблица 1
Безразмерные параметры ($\times 10^2$) парного и трехчастичного взаимодействий для Ne в зависимости от сжатия u

u	$H(S^2)$	$H(CE)$	δH	$F(S^2)$	$F(CE)$	R_t	B	B'	B''
0	-1.278	-1.320	-0.024	-0.134	-0.133	0.010	4.244	2.500	0.900
0.1	-1.863	-1.873	-0.041	-0.197	-0.197	0.018	5.058	3.197	1.235
0.2	-2.833	-2.738	-0.072	-0.301	-0.302	0.032	6.156	4.208	1.758
0.3	-4.533	-4.147	-0.131	-0.483	-0.486	0.060	7.690	5.746	2.624
0.4	-7.719	-6.584	-0.252	-0.827	-0.834	0.118	9.943	8.234	4.167
0.5	-14.213	-11.190	-0.510	-1.542	-1.558	0.250	13.473	12.599	7.200
0.6	-28.972	-21.163	-1.107	-3.241	-3.272	0.567	19.543	21.206	14.062
0.7	-68.004	-48.031	-2.613	-8.191	-8.169	1.417	31.566	41.495	33.333
0.8	-199.124	-151.358	-6.742	-28.582	-27.452	3.974	62.045	106.874	112.499

В работе [22] для всех сжатых кристаллов ряда Ne–Xe были выполнены расчеты изотерм при больших сжатиях с парным неэмпирическим короткодействующим потенциалом.

На рис. 1 представлены уравнения состояния легких кристаллов инертных газов Ne и Ar, рассчитанные по формуле (13), экспериментальные значения [4,5,36] и результаты расчетов других авторов [8,16,37]. Для сравнения приведены результаты расчетов работы [22]. Для кристаллов Ne и Ar при небольших сжатиях $u \leq 0.45$ результаты наших расчетов EOS во всех моделях и расчеты других авторов совпадают с экспериментом.

Как видно из рис. 1,а, для сжатий $0.45 \leq u \leq 0.65$ кривые EOS, рассчитанного в модели M2 с короткодействующим потенциалом $V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^2) + W_3(S^3)$, лежат выше экспериментальной кривой, и с ростом давления погрешность увеличивается. Для того же интервала сжатий кривая EOS, рассчитанного в модели M4 ($W_2(CE)$ с потенциалом $V_{sr} = E^{(0)} + W_2(CE) + W_3(S^3)$, учитывает точную ортогонализацию волновой функции по формуле (7) с помощью кластерного разложения Абаренкова–Антоновой [30]), ложится несколько ниже экспериментальной кривой, и вклад трехчастичного взаимодействия почти незаметен. При сжатии $u \geq 0.65$ лучше всего согласуются с экспериментом настоящие расчеты EOS в модели M4 с учетом вклада трехчастичного взаимодействия.

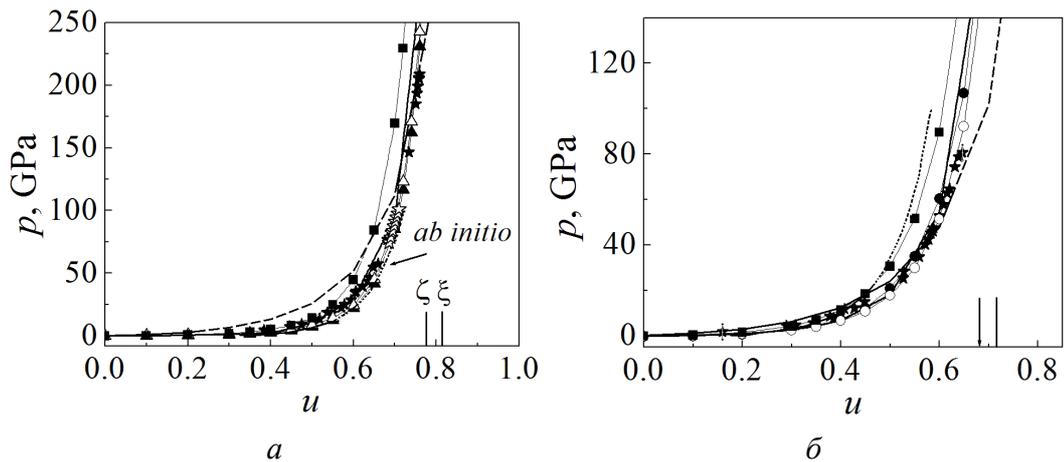


Рис. 1. Уравнения состояния для кристаллических Ne (а) и Ar (б): — и - - - - эмпирические расчеты EOS Винета [8] и Поириера [37] соответственно; ···· – *ab initio* расчет EOS с помощью DFT [16]:

а: Δ – расчет EOS в модели M4; \blacktriangle – расчет EOS настоящей работы с учетом трехчастичного взаимодействия в модели M4; \blacksquare – расчет EOS настоящей работы с учетом трехчастичного взаимодействия (13) в модели M2; \star – эксперимент [5]; \star – эксперимент [4]. Вертикальными линиями обозначена расчетная величина сжатия металлизации: ζ – расчет [42] (соответствующее давление $p_m = 540$ GPa), ξ – расчет [43] (соответствующее давление $p_m = 1$ TPa);

б: \circ – расчет EOS в модели M1; \bullet – расчет EOS настоящей работы с учетом трехчастичного взаимодействия в модели M1; \blacksquare – расчет EOS настоящей работы с учетом трехчастичного взаимодействия (13) в модели M2; \star – эксперимент [36]. Стрелкой обозначена расчетная величина сжатия структурного ГЦК–ГПУ-перехода, соответствующего давлению $p = 220$ GPa [44]. Вертикальной линией обозначена расчетная величина сжатия металлизации [44] ($p_m = 510$ GPa)

Учет трехчастичного взаимодействия в EOS Ne визуально трудно классифицировать, поэтому мы рассчитали относительную погрешность для некоторых экспериментальных точек в различных моделях (см. табл. 2). Как оказалось, для сжатий $0.518 \leq u \leq 0.606$ наилучшие результаты (погрешность 2.6%) получаются при расчете EOS с использованием парного потенциала и точно ортогонализированных волновых функций $W_2(CE)$ с учетом вторых соседей и трехчастичного взаимодействия. Для сжатий $0.698 \leq u \leq 0.758$ также нужны парный потенциал $W_2(CE)$ с учетом первых соседей и трехчастичное взаимодействие (погрешность 5.8%). Фактически это означает, что наши результаты в том и другом случаях ложатся в пределах погрешности эксперимента.

Для аргона EOS лучше всего описывается в самой простой модели M1 ($A = \beta = 0$, учет только первых соседей) на основе парного $V_{sr}(S^2) = E^{(0)} + W_2(S^2)$ или трехчастичного $V_{sr}(S^3) = E^{(0)} + W_2(S^2) + W_3(S^3)$ короткодействующих потенциалов отталкивания. Эти результаты близки между собой, но в интервале сжатий $0.45 \leq u \leq 0.65$ результаты расчета с парным потенциалом немного ниже экспериментальных значений, а учет вклада трехчастич-

ного взаимодействия улучшает согласие с экспериментом. При $u \geq 0.6$ расчеты EOS на основе парного потенциала V_{sr} немного лучше согласуются с экспериментом.

Для кристаллов Ne и Ar расчеты EOS Винета [8] и других авторов [7,12,13,37], использующие 4 и более экспериментальных параметров, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными (за исключением [37]). Первопринципные расчеты DFT–LDA [16] для легких КИГ также близки к эксперименту (несколько ниже) в широком интервале давлений.

Таблица 2

**Сравнительный анализ уравнений состояния
в различных моделях для Ne и Ar при больших сжатиях**

		Ne							
u	$p_{\text{exp}} [5]$	$V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^2)$		$V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^2) + W_3(S^3)$		$V_{sr} = E^{(0)} + W_2(CE)$		$V_{sr} = E^{(0)} + W_2(CE) + W_3(S^3)$	
		p	δ	p	δ	p	δ	p	δ
0.5181	13.6	18.871	38.76	17.398	27.93	14.459	6.32	12.986	4.51
0.5472	17.9	25.773	43.99	24.044	34.32	19.447	8.64	17.718	1.02
0.5707	22.5	33.496	48.87	31.515	40.07	25.000	11.11	23.018	2.30
0.5780	25.1	36.386	44.96	34.317	36.72	27.074	7.86	25.005	0.38
0.5940	28.6	43.841	53.29	41.559	45.31	32.421	13.36	30.139	5.38
0.6041	34.7	49.372	42.28	46.942	35.28	36.389	4.87	33.959	2.14
0.6060	35.7	50.564	41.64	48.103	34.74	37.245	4.33	34.784	2.57
0.6219	39.3	61.342	56.09	58.610	49.13	44.989	14.48	42.257	7.52
0.6984	91.2	170.803	87.28	165.695	81.68	88.216	3.27	83.108	8.87
0.7340	146.5	294.121	100.77	286.311	95.43	154.355	5.36	146.546	0.03
0.7509	185	387.735	109.59	377.688	104.16	205.941	11.32	195.895	5.89
0.7535	193.4	405.320	109.58	394.834	104.15	215.745	11.55	205.258	6.13
0.7555	199	419.563	110.84	408.709	105.38	223.709	12.42	212.855	6.96
0.7580	206.1	437.452	112.25	426.143	106.77	133.743	13.41	222.434	7.93

Ar									
u	p_{exp} [36]	$V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^2)$		$V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^2) + W_3(S^3)$		$V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^2), A = \beta = 0$		$V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^2) + W_3(S^3), A = \beta = 0$	
		p	δ	p	δ	p	δ	p	δ
0.521	25.2	36.950	46.63	40.787	61.85	21.897	13.11	25.733	2.12
0.551	24.7	51.040	106.64	56.414	128.40	30.047	21.65	35.421	43.40
0.552	34.7	51.799	49.28	57.253	65.00	30.482	12.16	35.936	3.56
0.569	39.3	61.987	57.73	68.488	74.27	36.280	7.68	42.782	8.86
0.565	40.1	59.540	48.48	65.794	64.08	34.894	12.98	41.148	2.61
0.572	42.4	64.222	51.47	70.946	67.33	37.543	11.45	44.268	4.41
0.582	46.9	72.236	54.02	79.749	70.04	42.048	10.34	49.561	5.67
0.594	52.7	83.141	57.76	91.662	73.93	48.121	8.69	56.642	7.48
0.601	54.9	90.007	63.95	99.139	80.58	51.914	5.44	61.045	11.19
0.603	56.8	92.439	62.75	101.784	79.20	53.252	6.25	62.596	10.20
0.605	61.3	94.439	54.06	103.957	69.59	54.350	11.34	63.868	4.19
0.610	62.8	100.202	59.56	110.210	75.49	57.503	8.43	67.511	7.50
0.617	64.6	108.723	68.30	119.435	84.88	62.140	3.81	72.852	12.77
0.626	74.3	122.098	64.33	133.852	80.15	69.357	6.65	81.111	9.17
0.634	78.8	135.095	71.44	147.815	87.58	76.304	3.17	89.024	12.97
0.642	80.6	148.864	84.70	162.546	101.67	83.600	3.72	97.281	20.70

Примечание: $\delta = \left(\left| p_{\text{теор}} - p_{\text{exp}} \right| / p_{\text{exp}} \right) \cdot 100\%$; давление p приведено в ГПа, а погрешность – в %.

6. Заключение

В работах [21,22] дан анализ ряда полуэмпирических уравнений состояния в применении к сильно сжатому кристаллу (в области мегабарных давлений). Наилучшее согласие с имеющимся экспериментом демонстрирует уравнение состояния Винета [8] для Ne до сжатий $u \leq 0.7$, для Ar – до $u \leq 0.6$. При более сильном сжатии для всех КИГ наблюдается заметное отклонение (завышение) от эксперимента. Чтобы улучшить согласие теории и экспери-

мента при больших сжатиях, авторы [37] предлагают новое уравнение состояния, основанное на EOS Бирча–Мурнагана [7]. Уравнение состояния в работе [37] выводится с использованием логарифмического напряжения Генки и, по мнению авторов, должно быть эквивалентно EOS типа Винета [8] при малых деформациях, но вести себя лучше при больших. Как видно из рисунка, можно согласиться с этим в случае Ag, но не в случае Ne. В работе [11] анализируются 5 феноменологических уравнений состояний [7,8,37–39] для твердых тел (Ne, Ag, Cu, Al, LiH и MgO) при очень сильном сжатии, причем больше всего критикуется EOS [37] – как метод его получения, так и результаты расчета.

Уравнения состояния КИГ, полученные в работе [22] на основе парного хартри-фоковского короткодействующего отталкивания, хорошо описывают имеющиеся эксперименты. Как показано в [22], для построения потенциала Ne необходимо рассмотрение парных слагаемых высших степеней по S (модель M4), в то время как для остальных кристаллов достаточен учет членов $\sim S^2$ (модели M1, M2). Это объясняется тем, что потенциал V_{sr} , состоящий из большого количества как положительных, так и отрицательных слагаемых ($V_{sr} = V_{sr}^+ + V_{sr}^-$), для кристалла Ag составляет 40–50% от V_{sr}^+ , тогда как для Ne отношение V_{sr} / V_{sr}^+ составляет 20–25%. Таким образом, для кристалла Ag слагаемые высших степеней S компенсируются и дают малые поправки, тогда как для потенциала Ne их вклад сравним с членами $\sim S^2$.

На примере Ag видно, что нет смысла усложнять расчеты и общий вывод можно сделать в пользу расчетов EOS для Ag и тяжелых КИГ на основе эффективных парных потенциалов, как это было показано в работе [22]. По результатам настоящей работы (как и ранее, на основе расчетов объемно-зависящих модулей упругости [33,34,40] и фононных частот [40,41]) видно, что трехчастичное взаимодействие за счет перекрытия электронных оболочек атома остается малым на фоне парного даже при высоких давлениях.

В заключение отметим, что в уравнения состояния (модуль упругости первого порядка) в отличие от модулей упругости второго порядка не входят слагаемые, описывающие деформацию электронных оболочек, которые присутствуют в адиабатическом потенциале (4). Видимо, с этим связано достаточно успешное описание EOS КИГ методами DFT на основе эмпирических потенциалов и эмпирически установленных зависимостей между различными термодинамическими величинами. Однако учет деформации электронных оболочек в дипольном и квадрупольном приближениях принципиально важен наряду с учетом трехчастичного взаимодействия в фононных частотах, в сдвиговых модулях упругости, в коэффициенте упругой анизотропии Зенера и, конечно, в отклонении от соотношения Коши [40], тем более при анализе барических зависимостей данных характеристик. Во всех указанных случаях вклады от трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек входят с различными знаками и в разных пропорциях, поэтому не представляется возможным с помощью одного параметра (как

делается в эмпирических моделях трехчастичного взаимодействия) или введением дополнительных слагаемых, описывающих нулевые колебания (потенциал Лундквиста), описать всю совокупность динамических и термодинамических свойств КИГ в широком интервале давлений.

1. *R.J. Hemley, N.W. Ashcroft*, Phys. Today **51**, № 8, 26 (1998).
2. *K.A. Goettel, J.H. Eggert, I.F. Silvera, W.C. Moss*, Phys. Rev. Lett. **62**, 665 (1989).
3. *L.W. Finger, R.M. Hazen, G. Zou, H.K. Mao, P.M. Bell*, Appl. Phys. Lett. **39**, 892 (1981).
4. *R.J. Hemley, C.S. Zha, A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.W. Finger, D.E. Cox*, Phys. Rev. **B39** 11820 (1989).
5. *A. Dewaele, F. Datchi, P. Loubeyre, M. Mezouar*, Phys. Rev. **B77**, 094106 (2008).
6. *K. Takemura, T. Watanuki, K. Ohwada, A. Machida, A. Ohmura, K. Aoki*, J. Phys. Conf. Ser. **215**, 012017 (2010).
7. *F. Birch*, J. Geophys. Res. **57**, 227 (1952).
8. *P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, J.R. Smith*, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 1941 (1989).
9. *M. Kumar*, Physica **B212**, 391 (1995).
10. *Z.-H. Fang*, Phys. Rev. **B58**, 20 (1998).
11. *S. Gaurav, B.S. Sharmu, S.B. Sharma, S.C. Upadhyaya*, Physica **B322**, 328 (2002).
12. *Yu.A. Freiman, S.M. Tretyak*, Fiz. Nizk. Temp. **33**, 719 (2007) [Low Temp. Phys. **33**, 545 (2007)].
13. *S. Gupta, S.C. Goyal*, Sci. China Ser. D Earth Sci. **52**, 1599 (2009).
14. *P. Bonnet*, Physica **B492**, 50 (2016).
15. *P. Loubeyre*, Phys. Rev. **B37**, 5432 (1988).
16. *T. Tsuchiya, K. Kawamura*, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
17. *N.D. Drummond, R.J. Needs*, Phys. Rev. **B73**, 024107 (2006).
18. *P. Schwerdtfeger, A. Hermann*, Phys. Rev. **B80**, 064106 (2009).
19. *Y.-G. He, X.-Z. Tang, Y.-K. Pu*, Physica **B405**, 4335 (2010).
20. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **53**, 1555 (2011).
21. *Е.А. Пилипенко, Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **60**, 151 (2018).
22. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **43**, 1292 (2001).
23. *V.G. Bar'akhtar, E.V. Zarochentsev, E.P. Troitskaya*, Theory of Adiabatic Potential and Atomic Properties of Simple Metals, Gordon & Breach, London (1999).
24. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **13**, 1135 (1971).
25. *О.Н. Болонин, К.Б. Толпыго*, ФТТ **15**, 1674 (1973).
26. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **21**, № 4, 7 (2011).
27. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **22**, № 2, 37 (2012).
28. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.А. Пилипенко, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **23**, № 4, 20 (2013).
29. *В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **23**, 581 (1981).
30. *И.В. Абаренков, К.Б. Антонова*, ФТТ **20**, 565 (1978).
31. *F. Clementi, C. Roetti*, At. Data Nucl. Data Table **14**, 177 (1974).
32. *M. Taravillo, V.G. Baonza, J. Núñez, M. Cáceres*, Phys. Rev. **B54**, 7034 (1996).
33. *V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, Ie.Ie. Gorbenko, E.A. Pili-penko*, Phys. Status Solidi **B251**, 774 (2014).

34. V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Ie.Ie. Gorbenko, E.A. Pilipenko, V.V. Chabanenko, Phys. Status Solidi **B252**, 709 (2015).
35. К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **17**, 102 (1975).
36. M. Ross, H.K. Mao, P.M. Bell, J.A. Xu, J. Chem. Phys. **85**, 1028 (1986).
37. J.-P. Poirier, A. Tarantola, Physics of the Earth and Planetary Interiors **109**, 1 (1998).
38. J. Shanker, S.S. Kushwah, P. Kumar, Physica **B239**, 337 (1997).
39. J. Hama, K. Suito, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 67 (1996).
40. Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФНТ **42**, 526 (2016).
41. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФТТ **57**, 114 (2015).
42. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **44**, 1309 (2002).
43. N.H. March, in: Advances in high pressure research, V. 3, R.S. Bradley (ed.), Academic Press, N.Y. (1969), p. 241.
44. I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier, Phys. Rev. **B52**, 15165 (1995).

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

AB INITIO EQUATIONS OF STATE OF LIGHT CRYSTALS OF RARE GASES

Non-observational equations of state of light crystals of rare gases (RGC) of Ne and Ar are studied on the basis of the earlier-obtained *ab initio* adiabatic potential. The paired and three-body short-range repulsive potentials are calculated by the Hartree–Fock method and do not contain observed parameters. The theory is compared with the experiment and the results of calculations reported by other authors. Analysis of the proposed equations of state for large compressions has shown the importance of taking into account the three-body interaction and the terms of the higher order in the overlap integral in compressed Ne and the sufficiency of the quadratic approximation in Ar.

Keywords: rare-gas crystals, many-body interactions, deformation of the electron shells, high pressure, equations of state

Fig. 1. Equations of state for crystalline Ne (*a*) and Ar (*b*): — and --- – EOS empirical calculations by Vinet [8] and Poirier [37], respectively; ···· – *ab initio* EOS calculation by DFT [16]:

a: Δ – EOS calculation in the M4 model; \blacktriangle – EOS calculation of the present work with allowance for three-body interaction in the M4 model; \blacksquare – EOS calculation of the present work with allowance for three-body interaction (13) in the M2 model; \star – experiment [5]; \star – experiment [4]. Vertical lines indicate the calculated value of the compression of metallization: ζ – calculation in [42] (the related pressure is $p_m = 540$ GPa), ξ – calculation in [43] (the related pressure is $p_m = 1$ TPa);

b: \circ – EOS calculation in the M1 model; \bullet – EOS calculation in the present work with allowance for the three-body interaction in model M1; \blacksquare – EOS calculation in the present work with allowance for the three-body interaction (13) in model M2; \star – experiment [36]. The arrow indicates the calculated compression value of the fcc–hcp structural transition corresponding to the pressure of $p = 220$ GPa [44]. The vertical line indicates the calculated value of the compression of metallization [44] ($p_m = 510$ GPa)