

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

Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко

## РЕШЕТОЧНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

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

*Даны обзор и анализ наших расчетов решеточных свойств атомарных крио-кристаллов: Ne, Ar, Kr, Xe. Впервые установлено выполнение соотношения Коши при анализе наиболее точного современного эксперимента по измерениям упругих модулей Kr под давлением. Тем самым доказано предположение о центральном характере межатомного взаимодействия, лежащего в основе подавляющего большинства используемых межатомных модельных потенциалов. Указанное соотношение является хорошим тестом для проверки точности измерений упругих модулей.*

### 1. Введение

В настоящее время твердо установлено, что давление является ключевой переменной во многих областях физики. При повышении давления, действующего на твердое тело, межатомные взаимодействия растут и в ряде случаев радикально меняют физические и химические свойства материала. Интервал вновь достигнутых давлений дает возможность увеличить число новых материалов.

В связи с возросшим в последнее время интересом к экспериментальному исследованию свойств твердых тел при высоких давлениях наблюдается возвращение к анализу межатомного потенциала [1–5]. Этим объясняется и повышенный интерес к первопринципным расчетам свойств в основном состоянии (ground-state properties) [1], динамики решетки, термодинамики кристаллов под давлением. Составной частью свойств основного состояния является их зависимость не только от объема, но и от температуры.

Точные расчеты  $C_{ik}$  от  $p$  и  $T$  настолько сложны, что работы [2–3] в этом смысле уникальны. Результаты демонстрируют хорошее согласие с экспериментом, что свидетельствует об адекватности модели. Потенциал отталкивания включает слагаемые всех порядков по интегралам перекрытия и рассчитывается точно. Указанные работы выгодно отличаются от соответствующих расчетов, выполненных с простыми модельными подгоночными потенциалами типа Ленарда–Джонса [1].

Рассматриваются точные соотношения, имеющие место при больших сжатиях, в частности, соотношение Коши для упругих модулей.

Впервые нами установлено выполнение соотношения Коши при анализе наиболее точного современного эксперимента по измерениям упругих модулей Кг под давлением [6]. Тем самым доказано предположение о центральном характере межатомного взаимодействия, лежащего в основе подавляющего большинства используемых межатомных модельных потенциалов. Указанное соотношение является хорошим тестом для проверки точности измерений упругих модулей.

В предыдущих исследованиях (см. [2] и ссылки там) авторами получены следующие результаты, которые использованы в дальнейшем:

- доказаны теоремы, обосновывающие применение кластерного разложения Абаренкова–Антоновой к блоховским функциям;
- в построенном базисе функций Ванье найдено аналитическое выражение для энергии (адиабатического потенциала) кристалла;
- с кластерным разложением (СЕ) построен парный межатомный потенциал, существенная часть которого – короткодействие – вычислена из первых принципов.

В настоящей работе даны обзор и анализ наших расчетов решеточных свойств атомарных кристаллов: Ne, Ar, Кг, Хе. Получены следующие результаты.

## 2. Результаты и обсуждения

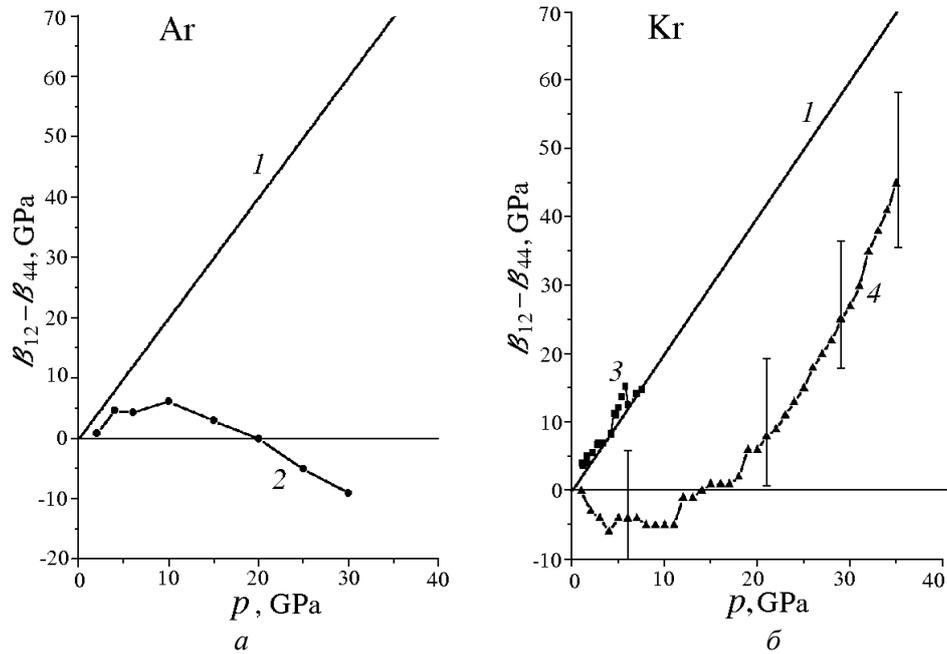
1. Результаты расчета уравнения состояния и модулей  $B_{ik}$ ,  $C_{ik}$  и  $V_{ik}$  для кристаллов инертных газов (КИГ) приведены в [2,5] в зависимости от относительного сжатия кристалла в приближении ближайших и вторых соседей.

Модуль всестороннего сжатия хорошо согласуется с экспериментом, особенно при учете СЕ, это согласие сохраняется и при больших сжатиях.

С повышением сжатия модули упругости растут для всех КИГ, за исключением ксенона. Для него наблюдается уменьшение сдвигового модуля  $B_{33}$  до нуля в районе  $\Delta V/V_0 = 0.7$ , что говорит о наличии структурного фазового перехода. Действительно, такой переход был экспериментально обнаружен. Это – переход из промежуточной плотноупакованной в ГПУ-фазу при  $P = 0.75$  Мбар непосредственно перед металлизацией, происходящей при  $\Delta V/V_0 = 0.7$  (1.5 Мбар).

Рассчитаны модули Бирча  $V_{ik}$  криптона в зависимости от давления [2]. Также дан модуль всестороннего сжатия  $B = 1/3(B_{11} + 2B_{12})$ . Проведено сравнение с экспериментом. Видно, что линейная зависимость  $V_{ik}(p)$  и  $B(p)$  выдерживается при давлениях вплоть до 10 Мбар. Для упругих модулей  $B_{12}$  и  $B_{44}$  отмечается выполнение соотношения Коши ( $B_{12} - B_{44} = 2p$ ) с хорошей точностью (см. рис. 1,б) [6].

При малых давлениях (до 20 кбар) рассчитанные уравнение состояния и упругие модули хорошо согласуются с имеющимся экспериментом для всех



**Рис. 1.** Соотношение Коши для Ar (а) и Kr (б). Теория – 1; эксперимент: [7] – 2 (●), [6] – 3 (■), [8] – 4 (•). Вертикальными линиями обозначен разброс эксперимента

КИГ. В области мегабарных давлений уравнение состояния, рассчитанное в [5] с нашим межатомным потенциалом, почти линейно в логарифмическом масштабе. При  $u = 0.65-0.7$  оно завышено по сравнению с экспериментальным для неона и аргона. Отличие расчетного давления от эксперимента составляет  $\sim 50\%$  от экспериментального значения  $p$ . Для Хе согласие с экспериментом хорошее: отличие в  $7\%$  при  $u \sim 0.7$ .

2. Результаты вычислений температурных зависимостей упругих постоянных работы [3] показывают, что собственно ангармонические вклады  $B_{ij}^*(T)$  важны. При  $T = T_m$  они составляют в среднем  $60-80\%$ . Расчеты  $B_{11}(T)$  в первом порядке теории возмущений (ТВ) дают удовлетворительное согласие для Ne, Ar, Kr и Хе. Собственно ангармонический вклад в сдвиговую постоянную  $B_{44}(T)$  для всех рассмотренных кристаллов приводит к систематически заниженным величинам  $B_{ij}(T)$  при  $T = T_m$ . По-видимому, для воспроизведения правильной зависимости  $B_{44}(T)$  по ТВ необходимо нелинейности учитывать более точно.

Учет ангармонического слагаемого  $B_{33}^*(T)$  заметно улучшает описание соответствующей температурной зависимости для кристаллов Ar, Kr, Хе (см. таблицу).

Для Ne значения  $B_{ik}^{zp}$  слишком малы по сравнению с  $\Delta B_{ik}^{st}$ , более того,

Таблица

Относительное отклонение  $\delta$  вычисленных величин  $\Delta\Omega(T)/\Omega_0$ ,  $B_{11}(T)$ ,  $B_{33}(T)$ ,  $B_{44}(T)$ ,  $\alpha(T)$  и  $p^*(\Omega_0, T)$  от экспериментальных значений при высоких температурах

Величина	$\delta, \%$			
	Ne	Ag	Kr	Xe
$T$	20	80	110	160
$B_{11}$	7	9	5	6
$B_{11}^{qh}$	1	9	3	8
$\Delta\Omega/\Omega_0$	24	19	21	31
$(\Delta\Omega/\Omega_0)_{qh}$	45	18	18	15
$T_m$	24.6	83.8	115.8	161
$B_{44}$	38	27	46	50
$B_{44}^{qh}$	3	2	6	13
$B_{33}$	50	12	2	11
$B_{33}^{qh}$	17	36	50	52
$\alpha$	18	30	40	50
$\alpha_{qh}$	35	26	22	21
$p^*$	32	11	18	9

$B_{44}^{zp} < 0$ , поэтому увеличение на 56% параметра  $\beta$  для кристалла Ne с по мощью функции

$$f(x) = A \exp[-\beta(x-1)], \quad x = R/R_m$$

обуславливает необходимые положительные статические вклады в  $B_{44}$ ,  $B_{11}$ ,  $B_{33}$ . Но наблюдаемое чрезмерное увеличение параметра  $\beta$  ( $\beta$  приближается к  $\alpha$  – показателю экспоненты, аппроксимирующей отталкивание  $V_{sr}$ ) приводит к завышенным значениям по сравнению с экспериментальными  $B_{33}$  на 32% при  $p = 0$  и объемной упругой постоянной  $B_{11}$  на 33% при  $p = 20 \cdot 10^8$  Па. Близость параметров  $\beta$  и  $\alpha$  указывает на то, что учет хартри-фоковских корреляций во втором порядке по интегралам перекрытия  $S^2$  для Ne является недостаточным. Другими словами, адекватный потенциал Ne должен содержать добавочный член  $\Delta V_{sr}$  той же природы, что и  $V_{sr}$ .

Для кристалла Ag небольшое (на 5%) увеличение параметра  $\beta$  является достаточным для компенсации  $\Delta B_{ik}^{st}$ , вызванного уменьшением параметра  $A$ . В итоге модуль  $B_{44}$  оказывается меньше своего экспериментального значения всего на 5%.

Таким образом, последовательно разработанные и примененные модели межатомного взаимодействия в кристаллах Ne, Ar, Kr и Xe дают удовлетворительные приближения для описания их упругих свойств как при  $T = p = 0$ , так и при конечных температурах и давлениях.

Применение кластерного разложения в этой задаче оказалось несущественным и неэффективным, поскольку при  $p = 0$  влияние кластерного разложения легко маскируется незначительным варьированием подгоночных параметров межатомного потенциала.

3. Количественное исследование всей совокупности термодинамических свойств (см. таблицу) позволяет сделать ряд выводов.

У кристаллов Ar, Kr и Xe при низких температурах (от 0 до 20 К) на температурной зависимости  $\gamma(T)$  имеется «ступенька», вполне аналогичная «ступеньке» в случае щелочных металлов. Эта «ступенька» связана с аномальным возрастанием микроскопического параметра Грюнайзена низлежащих ветвей фононного спектра. Для КИГ это поперечная ветвь в направлении [111]. В Ne эта «ступенька» растянута на весь интервал от 0 до  $T_m$ .

Теоретические значения  $\gamma(T)$  согласуются с экспериментом с точностью 30–50% во всех кристаллах. Учитывая, что тепловое расширение, определяемое микроскопическими параметрами Грюнайзена, как показано в [4], гораздо лучше согласуется с экспериментом, необходимы дополнительные уточняющие экспериментальные исследования  $\gamma(T)$ .

Первый порядок теории возмущений по ангармоничности вполне пригоден для описания теплового расширения при температурах от 0 до  $\sim 1/2T_m$  (за исключением, возможно, Ne). Это подтверждает наш вывод [3] о том, что температурные ангармонизмы в рассмотренных кристаллах имеют обычный порядок величины и слабы. Что касается Ne, то экспериментальные измерения объема с повышением температуры и коэффициента теплового расширения также нуждаются, на наш взгляд, в проверке, поскольку и наше описание, и описание Рейсленда идут выше эксперимента.

Подстановка в формулы первого порядка ТВ изменения объема в зависимости от температуры (квазигармоническое приближение) существенно улучшает описание теплового расширения при высоких температурах (см. таблицу). Вклад собственных ангармонизмов в тепловое расширение, взятый как разность между квазигармонической кривой и экспериментальной, отрицателен и составляет приблизительно половину квазигармонического вклада. Возможно, определенную роль в тепловом расширении играют вакансии, но этот вопрос не исследовался.

### 3. Выводы

Общий 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. Для кристалла Ne в короткодействующем потенциале отталкивания требуется включение в адиабатический потенциал слагаемых высших порядков по интегралам перекрытия. Для остальных кристаллов ряда в короткодействующем потенциале достаточно ограничиться квадратичным приближением по интегралам перекрытия. Таким образом, развитая теория позволяет вычислить короткодействующий потенциал отталкивания индивидуально для каждого кристалла ряда Ne–Xe без каких-либо подгоночных или вариационных параметров.

С другой стороны, разумно введенные параметры теории ( $A$ ,  $C$  и  $\beta$ ) при условии аналитически выведенной функциональной зависимости дальнего действия и перекрестного потенциалов позволяют обойтись без громоздких расчетов трехчастичных сил, квадрупольного взаимодействия и деформации электронных оболочек атомов вследствие колебания решетки. Хотя перечисленные взаимодействия в кристалле принципиально важны, они не играют решающей роли при формировании атомных свойств КИГ. Выбор параметров потенциалов из условий совпадения с экспериментальными значениями энергии связи и сдвиговой упругой постоянной  $C_{44}$ , вычисленных с экспериментальной постоянной решетки при  $p = 0$ , благодаря адекватной форме потенциала каждого кристалла обеспечивает хорошее согласие при  $T = 0$  с экспериментом, во-первых, спектра частот  $\omega_\lambda(\mathbf{k})$  и, во-вторых, кривых  $p(\Omega)$  и  $B_{ij}(\Omega)$ , в отличие от простых потенциалов.

В настоящей работе исследованы четыре модели межатомного взаимодействия в КИГ. Показано, что М3 для Ag, Kг, Хе и модель М4 для Ne являются адекватными моделями, основаны на ясных физических принципах, содержат четко сформулированные приближения и удовлетворительно описывают статические, динамические свойства при конечных давлениях и температурах.

### 4. Заключение

В заключение сформулируем, на что следует обратить внимание при экспериментальных и теоретических исследованиях решеточных свойств кристаллов при высоких температурах и давлениях.

1. Из сравнения экспериментов [6] и [7] (см. рис. 1) видно, что измерение упругих модулей очень чувствительно к методике и начальным условиям.

2. Важна правильная интерпретация типов измеряемых упругих модулей.

3. При больших давлениях очень важно опираться на соотношение Коши  $C_{\alpha\beta\gamma\delta} - C_{\alpha\gamma\beta\delta} = 0$ , которое должно выполняться точно в элементарных кристаллах.

4. Роль точности определения уравнения состояния возрастает с повышением давления.

5. Следует обратить внимание на межатомный потенциал, особенно при больших сжатиях.

1. *D. Acocella, G.K. Horton, E.R. Cowley*, Phys. Rev. **B61**, 8753 (2000).
2. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТВД **11**, 1 4, 7 (2001).
3. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТВД **12**, № 2, 13 (2002).
4. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТВД **12**, № 3, 7 (2002).
5. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **43**, 1292 (2001).
6. *H. Shimizu, N. Saitoh, S. Sasaki*, Phys. Rev. **B57**, 230 (1998).
7. *M. Grimsditch, P. Loubeyre, A. Polian*, Phys. Rev. **B33**, 7192 (1986).
8. *A. Polian, J.V. Desson, M. Grimsditch, W.A. Grosshans*, Phys. Rev. **B39**, 1332 (1989).

*E.V. Zarochentsev, E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko*

#### THE LATTICE PROPERTIES OF INERT-GAS CRYSTALS UNDER HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES

A review and an analysis of our calculations of the lattice properties for monatomic crystals of Ne, Ar, Kr, Xe are given. At the analysis of the most accurate at present experiment on measuring the elastic moduli for Kr under pressure, the Cauchy condition was found to be satisfied. Thus, it has been proved that the interatomic interaction, being the basis for an overwhelming majority of the model interatomic potentials, is of central character. The mentioned condition is a good test for checking the measurements of the elastic moduli for accuracy.

**Fig. 1.** Cauchy condition for Ar ( $\dot{a}$ ) and Kr ( $\dot{a}$ ). Theory – 1; experiment: [7] – 2 (●), [6] – 3 (■), [8] – 4 (♦). The vertical lines stand for spread in the experiment