

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

Е.А. Пилипенко¹, Е.П. Троицкая¹, Е.Е. Горбенко^{2,3}

ФОНОНЫ И ЭНЕРГИЯ НУЛЕВЫХ КОЛЕБАНИЙ В СЖАТОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ НЕОНЕ

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

²Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко

³Луганский национальный аграрный университет

Статья поступила в редакцию 28 февраля 2019 года

В модели деформируемых и поряризуемых атомов построена динамическая матрица кристаллов инертных газов (КИГ) на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания с учетом трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях. Проведены ab initio расчеты энергии фононов для сжатого кристаллического Ne в точках главного значения метода Чади–Козна в широком интервале давлений. Показано, что в фононных частотах вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек соседних атомов мал на фоне парного взаимодействия даже при высоком давлении. Вклад деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях различен для разных точек главного значения и увеличивается с ростом давления. Получено хорошее согласие рассчитанной энергии нулевых колебаний методом Чади–Козна в кристаллическом Ne с имеющимися экспериментальными данными при $p = 0$.

Ключевые слова: кристаллы инертных газов, трехчастичное взаимодействие, деформация электронных оболочек, фононные частоты, энергия нулевых колебаний, зона Бриллюэна, метод Чади–Козна, высокое давление

Введение

Неон относится к группе КИГ, имеет заполненные электронные оболочки, а атомы удерживаются силами Ван-дер-Ваальса. Как следует из эксперимента, Ne кристаллизуется только в гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру. Однако в ранних теоретических работах [1,2] было показано предпочтение гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структуре КИГ. Такое несоответствие теории и эксперимента, известное как «проблема структуры КИГ» [3,4], породило интенсивные дебаты об эффектах, обуславливающих разницу в предсказанных энергиях ГЦК- и ГПУ-решеток. Хотя эта разница на самом деле намного меньше ($\approx 0.01\%$ энергии связи) [5], чем изначально предполагалось, она является решающей и стимулировала множество теоретических исследований межатомных взаимодействий КИГ.

Одним из самых известных первопринципных расчетов КИГ является теория функционала плотности (density functional theory – DFT). В работе [6] приведен обзор различных функционалов DFT и показано, что наибольшие ошибки наблюдаются при расчетах кристаллического Ne. Это связано с тем, что в теории функционала плотности используется модель жестких сферических атомов и не учитывается поляризуемость Ne. Поэтому DFT не способна рассчитать с достаточной точностью два вида дисперсионных сил: дальнедействующее взаимодействие Ван-дер-Ваальса и эффекты перекрытия в короткодействующем взаимодействии [7,8]. В то же время квантово-теоретический метод обеспечивает адекватное описание обоих типов взаимодействия с достаточно высокой точностью. В работе [9] для Ne были получены уравнение состояния $P(V, T)$ с использованием двух- и трехчастичных сил, а также ангармоническое приближение для решеточных колебаний и температурные эффекты в модели Эйнштейна.

Авторы *ab initio* теории связанных кластеров КИГ [10–12] при расчете энергии связи показали, что энергия нулевых колебаний является основной причиной предпочтения ГЦК- над ГПУ-структурой, за которой следует гораздо меньший вклад от короткодействующих трехчастичных сил.

В связи с этим важно рассчитать энергию нулевых колебаний из первых принципов в едином подходе, позволяющем получить как многочастичное взаимодействие в короткодействующем потенциале отталкивания, так и дальнедействующее взаимодействие Ван-дер-Ваальса (потенциал притяжения), которое представляет собой результат взаимного деформирующего действия атомов друг на друга.

В настоящей работе на основе неэмпирической версии квантово-механической модели деформируемых и поляризуемых атомов (модель Толпыго, см. [13] и ссылки там) построена динамическая матрица с учетом всех видов трехчастичных взаимодействий. Это позволит рассчитать фононные частоты в любой точке зоны Бриллюэна и, используя метод Чаджи-Козна, энергию нулевых колебаний в широком интервале давлений.

Цель настоящей работы – исследовать влияния трехчастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале отталкивания и деформации электронных оболочек дипольного типа в парном и трехчастичном приближении на фононы и энергию нулевых колебаний кристаллического Ne при низких и высоких давлениях.

1. Динамическая матрица кристаллов инертных газов

В используемой модели Толпыго помимо смещений остовов, описываемых дипольным моментом \mathbf{p} , введены внутренние степени свободы \mathbf{P} , характеризующие состояния электронных оболочек. Тогда уравнение колебаний в гармоническом приближении с учетом трехчастичного взаимодействия, связанного с перекрытием электронных оболочек атомов, можно записать в виде [13]:

$$\begin{aligned}
 \Omega^2 p_x = & P_x \left\{ h \left[3 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z - \cos k_y \cos k_z \right] + \right. \\
 & + g \left[2 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z \right] \left. \right\} + P_y g \sin k_z \sin k_y + P_z g \sin k_x \sin k_z + \\
 & + p_x \left\{ H \left[3 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z - \cos k_y \cos k_z \right] + \right. \\
 & + G \left[2 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z \right] + F \left[3 - \cos 2k_x - \cos 2k_y - \cos 2k_z \right] + \\
 & + V_t \left(1 - \cos k_y \cos k_z \right) \left. \right\} + E \left(1 - \cos 2k_x \right)_y + p_y G \sin k_x \sin k_y + \\
 & + p_z G \sin k_x \sin k_z + B \sum_y \chi_{xy}(\mathbf{k}) p_y ; \tag{1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{A} P_x + h p_x \left[3 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z - \cos k_y \cos k_z \right] + \\
 & + g \left[p_x \left(2 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z \right) + p_y \sin k_x \sin k_y + \right. \\
 & \left. + p_z \sin k_x \sin k_z \right] - \sum_y \varphi_{xy} P_y = 0 . \tag{2}
 \end{aligned}$$

Здесь $\Omega = \omega \sqrt{ma^3/e^2}$ – безразмерная частота; h и g – параметры деформации электронных оболочек атомов дипольного типа в парном приближении; $H = H_0 + \delta H$, $G = G_0 + \delta G$, где $H_0(a\sqrt{2})$ и $G_0(a\sqrt{2})$ являются первой и второй производными короткодействующего парного потенциала отталкивания для равновесных расстояний первых соседей; аналогично для вторых соседей $F = H_0(2a)$ и $E = G_0(2a)$; B определяет взаимодействие Ван-дер-Ваальса; A – безразмерная поляризуемость атома; \mathbf{k} – безразмерный волновой вектор; χ_{xx} , χ_{xy} , χ_{xz} – функции \mathbf{k} , происходящие от ван-дер-ваальсовых сил; φ_{xx} , φ_{xy} , φ_{xz} – коэффициенты электрического поля, вызванного системой диполей \mathbf{P}^l . Параметры δG , δH и V_t описывают трехчастичные короткодействующие силы, обусловленные перекрытием электронных оболочек (недеформированных) атомов [13].

В работе [14] были рассмотрены трехчастичные силы за счет деформации электронных оболочек атомов. В дальнейшем будем учитывать эти силы за счет переопределения параметров g и h , как показано в [13,14].

Уравнения (1), (2) для нахождения собственных частот $\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ с учетом всех трехчастичных сил удобнее записать как две группы уравнений [15]:

$$M \omega_{\lambda\mathbf{k}}^2 p_\alpha = \sum_\beta \left(A_{\alpha\beta} p_\beta + B_{\alpha\beta} P_\beta \right), \tag{3}$$

$$m \omega_{\lambda\mathbf{k}}^2 P_\alpha = \sum_\beta \left(B_{\beta\alpha}^* p_\beta + C_{\alpha\beta} P_\beta \right), \tag{4}$$

где M – масса атома, m – некоторая «фиктивная» масса порядка массы электронной оболочки, введенная исключительно для удобства расчетов, по-

сколькx диагонализация матрицы 6×6 технически более проста, чем процедура исключения всех \mathbf{P} из второй группы уравнений при $m = 0$, как этого требует адиабатическое приближение. Таким образом, удобно ввести некоторую матрицу

$$D = \begin{pmatrix} D^{(1)} & D^{(2)} \\ D^{(2)} & D^{(3)} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

каждый элемент которой представляет собой матрицу 3×3 :

$$D^{(1)} = \begin{pmatrix} A_{11}(\mathbf{k}) & A_{12}(\mathbf{k}) & A_{13}(\mathbf{k}) \\ A_{21}(\mathbf{k}) & A_{22}(\mathbf{k}) & A_{23}(\mathbf{k}) \\ A_{31}(\mathbf{k}) & A_{32}(\mathbf{k}) & A_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad D^{(2)} = \begin{pmatrix} B_{11}(\mathbf{k}) & B_{12}(\mathbf{k}) & B_{13}(\mathbf{k}) \\ B_{21}(\mathbf{k}) & B_{22}(\mathbf{k}) & B_{23}(\mathbf{k}) \\ B_{31}(\mathbf{k}) & B_{32}(\mathbf{k}) & B_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (6)$$

$$D^{(3)} = \begin{pmatrix} C_{11}(\mathbf{k}) & C_{12}(\mathbf{k}) & C_{13}(\mathbf{k}) \\ C_{21}(\mathbf{k}) & C_{22}(\mathbf{k}) & C_{23}(\mathbf{k}) \\ C_{31}(\mathbf{k}) & C_{32}(\mathbf{k}) & C_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}.$$

Поскольку в (1), (2) введены безразмерные параметры для получения частоты нужной размерности, каждый элемент матрицы нужно умножить на размерный множитель $2\lambda = \frac{e^2}{a^3}$ (e – заряд электрона). Тогда

$$A_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[B\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) + \delta_{\alpha\beta} (H\mu(\mathbf{k}) + Gv_{\alpha}(\mathbf{k}) + F\xi(\mathbf{k}) + E\zeta_{\alpha}(\mathbf{k}) + V_t\vartheta_{\alpha}(\mathbf{k})) + (1 - \delta_{\alpha\beta}) G\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right]; \quad (7)$$

$$B_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[\delta_{\alpha\beta} (h\mu(\mathbf{k}) + gv_{\alpha}(\mathbf{k})) + (1 - \delta_{\alpha\beta}) g\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right]; \quad (8)$$

$$C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[\delta_{\alpha\beta} A^{-1} - \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right]. \quad (9)$$

Здесь $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера,

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \text{при } \alpha = \beta, \\ 0 & \text{при } \alpha \neq \beta; \end{cases}$$

$$\mu(\mathbf{k}) = 3 - \frac{1}{2} \sum_{\gamma \neq \delta} \cos k_{\gamma} \cos k_{\delta}; \quad v_{\alpha}(\mathbf{k}) = 2 - \cos k_{\alpha} \sum_{\gamma \neq \alpha} \cos k_{\gamma}; \quad \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sin k_{\alpha} \sin k_{\beta};$$

$$\xi(\mathbf{k}) = 3 - \sum_{\gamma} \cos 2k_{\gamma}; \quad \zeta_{\alpha}(\mathbf{k}) = 1 - \cos 2k_{\alpha}; \quad \vartheta_{\alpha}(\mathbf{k}) = 1 - \cos k_{\alpha+1} \cos k_{\alpha+2}; \quad \mathbf{k} = a\mathbf{K} = \pi\mathbf{q}.$$

Для примера приведем элементы матрицы $D^{(1)}$, в которой учли трехчастичные силы в короткодействующем потенциале отталкивания и деформацию электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях. Диагональные элементы матрицы имеют вид

$$A_{11}(\mathbf{k}) = A_{xx}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} [H\mu(\mathbf{k}) + Gv_x(\mathbf{k}) + F\zeta(\mathbf{k}) + E\zeta_x(\mathbf{k}) + V_t\vartheta_x(\mathbf{k}) + B\chi_{xx}(\mathbf{k})], \quad (10)$$

недиагональные элементы –

$$\begin{aligned} A_{12}(\mathbf{k}) = A_{xy}(\mathbf{k}) &= \frac{e^2}{a^3} [G\tau_{xy}(\mathbf{k}) + B\chi_{xy}(\mathbf{k})], \\ A_{13}(\mathbf{k}) = A_{xz}(\mathbf{k}) &= \frac{e^2}{a^3} [G\tau_{xz}(\mathbf{k}) + B\chi_{xz}(\mathbf{k})]. \end{aligned} \quad (11)$$

Аналогично для остальных элементов матрицы с учетом того, что $1 \rightarrow x$, $2 \rightarrow y$ и $3 \rightarrow z$, $4 \rightarrow x$ и т.д., вклады трехчастичных сил в диагональные элементы матрицы приобретают вид

$$\begin{aligned} A_{11}^t = A_{xx}^t &= \frac{e^2}{a^3} [\delta H\mu(\mathbf{k}) + \delta Gv_x(\mathbf{k}) + V_t\vartheta_x(\mathbf{k})], \\ A_{22}^t = A_{yy}^t &= \frac{e^2}{a^3} [\delta H\mu(\mathbf{k}) + \delta Gv_y(\mathbf{k}) + V_t\vartheta_y(\mathbf{k})], \\ A_{33}^t = A_{zz}^t &= \frac{e^2}{a^3} [\delta H\mu(\mathbf{k}) + \delta Gv_z(\mathbf{k}) + V_t\vartheta_z(\mathbf{k})]. \end{aligned}$$

Таким образом, диагонализация матрицы D дает нам фоновые частоты в любой точке зоны Бриллюэна, например в точках главного значения метода Чади–Коэна [16].

2. Энергия фононов в точках главного значения

Все параметры короткодействия (как парные, так и трехчастичные) рассчитываются точно [13]. При нахождении константы Ван-дер-Ваальса необходимо учитывать условие равновесия

$$H_0 + \delta H + 2F - 2R_t = 0.30112B, \quad (12)$$

где $R_t = -\frac{a}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da}$ ($W_3(a) = -24S^2(a\sqrt{2})f\left(\frac{\sqrt{6}}{2}a\right)$, S – интеграл перекрытия).

В приложении приведены значения рассчитанных параметров парного короткодействия G_0 , H_0 , E , F , трехчастичного взаимодействия δH , δG , V_t , дипольной деформации h , g , а также параметр Ван-дер-Ваальса B .

Суммы $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ и $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, представляющие собой вклад в динамическую матрицу дальнодействующих кулоновских и ван-дер-ваальсовых сил, рас-

считываются точно. Они не зависят от конкретных параметров кристалла и одинаковы для всех веществ, имеющих одинаковый тип решетки. Точно рассчитанные значения сумм $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ и $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ для двух и десяти точек главного значения приведены в [17].

Чтобы проверить точность процедуры диагонализации динамической матрицы, мы рассчитали для Ne фононные частоты диагонализацией динамической матрицы в симметричных направлениях волнового вектора \mathbf{k} и сравнили с полученными ранее результатами расчетов на основе аналитических выражений [18] при различных сжатиях $u = \Delta V / V_0$ ($\Delta V = V_0 - V$, V_0 – объем при нулевом давлении, V – объем при $p \neq 0$). Как оказалось, средняя величина ошибки в расчетах $\approx 0.2\%$. Однако следует отметить, что в расчетах поперечной моды T в точках K и L наблюдается самая большая погрешность 0.41%.

В табл. 1 приведены фононные частоты $\hbar\omega_\lambda(\mathbf{k}_i)$ для Ne, рассчитанные для десяти точек главного значения метода Чади–Коэна в моделях MT₀ (учитывается трехчастичное взаимодействие за счет перекрытия электронных оболочек и не учитывается деформация электронных оболочек атома) и MT₂ (учитываются трехчастичные силы за счет перекрытия электронных оболочек и деформация электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях) при сжатиях u от 0 до 0.76. Кроме этого, в табл. 1 показан относительный вклад деформации электронных оболочек γ_1 . Как видно, фононные частоты достаточно чувствительны к добавлению этого вклада в парном и трехчастичном приближениях. Он варьируется в зависимости от точки зоны Бриллюэна от 0.35 до 55.87% при сжатии $u = 0.76$, однако его средняя величина составляет 17%.

В табл. 2 представлены рассчитанные для двух точек главного значения метода Чади–Коэна фононные частоты и относительные вклады трехчастичных сил по сравнению с парными γ_2 и деформации электронных оболочек дипольного типа в трехчастичном приближении по сравнению с парным приближением γ_3 при различных сжатиях. Кроме этого, в табл. 2 добавлены расчеты фононных частот в моделях M3 (парное взаимодействие в короткодействующем потенциале отталкивания без учета деформации электронных оболочек атома) и M3a (парное взаимодействие и учет деформации электронных оболочек атома в парном приближении). Такое количество различных моделей необходимо для того, чтобы рассчитать вклады всех трехчастичных сил в фононные частоты.

Из сравнения результатов расчета фононных частот в моделях M3 и MT₀ видно, что относительный вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек γ_2 достаточно маленький (0.53% при $u = 0.76$). Сравнение M3a и MT₂ показывает, что учет деформации электронных оболочек дипольного типа в трехчастичном приближении наряду с трехчастичными силами за счет перекрытия электронных оболочек приводит к увеличению

Безразмерные параметры парного короткодействия H_0, G_0, F, E , трехчастичного $\delta H, \delta G, V_t$ и электрон-фононных h, g взаимодействий в зависимости от сжатия u для Ne

u	p, GPa	H_0	G_0	F	E	δG	δH	V_t	B	g	h	A
		$\times 10^2$										
0	0	-1.28	9.19	-0.13	1.00	0.050	-0.024	-0.028	5.15	-7.52	2.64	0.035
0.1	0.16	-1.86	13.33	-0.20	1.46	0.084	-0.041	-0.046	5.06	-10.91	3.83	0.039
0.2	0.66	-2.83	20.10	-0.30	2.21	0.146	-0.072	-0.080	6.16	-16.45	5.83	0.044
0.3	1.89	-4.53	31.73	-0.48	3.51	0.261	-0.132	-0.143	7.69	-25.97	9.33	0.050
0.4	5.10	-7.72	52.92	-0.80	5.92	0.487	-0.252	-0.266	9.94	-43.31	15.90	0.059
0.5	14.3	-14.21	94.45	-1.54	10.85	0.957	-0.510	-0.521	13.47	-77.30	29.26	0.070
0.6	44.67	-28.98	183.89	-3.24	22.33	1.995	-1.107	-1.082	19.54	-150.5	59.66	0.088
0.7	169.6	-68.00	403.78	-8.19	54.92	4.448	-2.613	-2.392	31.57	-330.46	140.03	0.118
0.76	441.5	-125.09	703.87	-16.43	107.8	7.403	-4.571	3.953	45.79	576.05	257.58	0.148

Примечание: B – безразмерная константа Ван-дер-Ваальса, A – безразмерная поляризуемость атома.

Таблица 1

Частоты $\hbar\omega_{\lambda k}$ в моделях MT_0 и MT_2 и относительный вклад эффектов деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях γ_1 при различных степенях сжатия для Ne

Теория	$\hbar\omega_{\lambda k}$ в модели MT_0, meV				$\hbar\omega_{\lambda k}$ в модели MT_2, meV				$\gamma_1, \%$				
	u	0	0.3	0.7	0.76	0	0.3	0.7	0.76	0	0.3	0.7	0.76
k, λ	p, GPa	0	1.886	169.62	441.47	0	1.886	169.62	441.47	0	1.886	169.62	441.47
1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$k_1[7/8;3/8;1/8]$		4.53	11.37	65.11	95.69	4.53	11.36	64.73	84.45	0.03	0.09	0.59	11.74
		5.26	13.71	80.38	118.13	5.25	13.65	76.73	95.01	0.14	0.48	4.54	19.56
		6.06	16.08	95.71	141.08	6.04	15.93	78.19	100.99	0.28	0.93	18.30	28.42
$k_2[7/8;1/8;1/8]$		4.42	11.21	63.92	93.39	4.42	11.19	63.40	73.61	0.04	0.12	0.81	21.18
		4.76	12.21	70.56	103.39	4.75	12.18	68.36	92.78	0.07	0.24	3.12	10.27
		6.39	17.07	102.07	150.63	6.37	16.87	79.05	98.50	0.35	1.13	22.56	34.61

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$k_3[5/8;5/8;1/8]$	4.03	9.84	55.33	81.21	4.03	9.84	55.01	78.63	0.00	0.00	0.57	3.18
	5.04	13.15	77.07	113.19	5.04	13.10	70.76	80.03	0.13	0.45	8.18	29.30
	6.21	16.51	98.81	146.08	6.19	16.34	79.61	99.44	0.30	1.00	19.43	31.93
$k_4[5/8;3/8;3/8]$	3.69	8.96	50.00	73.21	3.69	8.96	49.49	55.67	0.00	0.00	1.03	23.95
	3.70	9.84	55.97	82.19	3.97	9.84	55.97	69.69	0.01	0.03	0.00	15.20
	6.58	17.70	106.88	158.28	6.55	17.47	78.55	81.96	0.41	1.30	26.51	48.22
$k_5[5/8;3/8;1/8]$	3.99	9.63	53.32	78.22	3.99	9.63	53.08	76.29	0.02	0.02	0.45	2.47
	4.54	11.47	65.77	96.21	4.54	11.44	63.14	82.38	0.08	0.26	4.00	14.37
	6.58	16.73	98.68	145.91	6.56	16.57	80.01	93.29	0.25	0.93	18.92	36.07
$k_6[5/8;1/8;1/8]$	3.73	9.45	53.66	78.15	3.73	9.44	53.38	77.88	0.02	0.08	0.51	0.35
	3.92	9.99	57.28	83.75	3.92	9.98	56.50	81.41	0.04	0.13	1.37	2.79
	5.76	15.44	93.14	138.06	5.75	15.31	78.39	93.65	0.27	0.85	15.84	32.17
$k_7[3/8;3/8;3/8]$	3.25	7.78	43.05	63.09	3.25	7.78	42.11	57.73	0.00	0.01	2.19	8.50
	3.25	7.78	43.05	63.09	3.25	7.78	42.11	57.73	0.00	0.01	2.19	8.50
	6.21	16.82	102.02	151.21	6.18	16.62	77.46	66.73	0.39	1.21	24.07	55.87
$k_8[3/8;3/8;1/8]$	2.98	7.01	38.74	57.15	2.98	7.01	37.36	50.02	0.00	0.02	3.57	12.47
	3.36	8.57	48.98	71.36	3.36	8.57	48.38	69.62	0.03	0.10	1.21	2.43
	5.36	14.53	88.14	130.73	5.35	14.41	74.31	88.41	0.27	0.84	15.70	32.37
$k_9[3/8;1/8;1/8]$	2.57	6.44	36.31	52.72	2.57	6.44	36.19	52.46	0.01	0.02	0.33	0.50
	2.60	6.46	36.31	53.13	2.60	6.45	36.29	52.72	0.07	0.03	0.08	0.77
	4.33	11.75	71.59	106.39	4.32	11.69	65.12	87.55	0.16	0.51	9.04	17.71
$k_{10}[1/8;1/8;1/8]$	1.35	3.23	17.84	26.15	1.35	3.23	17.78	25.76	0.00	0.00	0.38	1.47
	1.35	3.23	17.84	26.15	1.35	3.23	17.78	25.76	0.00	0.00	0.38	1.47
	2.48	6.88	42.12	62.47	2.48	6.87	40.61	58.14	0.07	0.21	3.60	6.92
Средние значения	–	–	–	–	–	–	–	–	0.15	0.37	6.98	17.16

Примечание: $\gamma_1 = \left[\frac{\omega(MT_0) - \omega(MT_2)}{\omega(MT_0)} \right] \cdot 100\%$.

($\gamma_3 \approx 5\%$ при $u = 0.76$) вклада обоих видов трехчастичных сил в короткодействующем потенциале отталкивания. Отметим, что относительные вклады трехчастичного взаимодействия растут при повышении давления. Ограничение сжатия $u = 0.76$ связано с абсолютной неустойчивостью ГЦК-решетки Ne [18].

Таблица 2

Частоты $\hbar\omega_{\lambda k}$ (meV) в моделях M3, M3a, MT₀, MT₂ и относительные вклады трехчастичного взаимодействия, связанные с перекрытием электронных оболочек, γ_2 (%) и всех трехчастичных сил, обязанных как перекрытию, так и деформации, γ_3 (%) при различных степенях сжатия для Ne

Модели	k, λ	u				
		0	0.3	0.6	0.7	0.76
		p, GPa				
		0	1.8863	44.67	169.62	441.47
M3	k ₁	4.0856	10.1919	33.7768	57.8479	84.6173
		4.7306	12.1446	41.0033	70.7344	104.0086
		6.2286	16.6339	57.403	99.7911	147.5193
	k ₂	2.4934	5.9933	19.4945	33.3341	48.8694
		2.4934	5.9933	19.4945	33.3341	48.8694
		4.6555	12.7526	44.5288	77.7306	115.2778
M3a	k ₁	4.0854	10.1885	33.753	57.845	84.4715
		4.7277	12.1193	40.4608	68.7179	93.6166
		6.2115	16.4866	53.667	82.6243	99.263
	k ₂	2.4934	5.9932	19.4638	32.9857	46.9099
		2.4934	5.9932	19.4638	32.9857	46.9099
		4.6464	12.6771	42.6646	69.3731	90.369
MT ₀	k ₁	4.0651	10.1384	33.5432	57.3729	83.8949
		4.7202	12.128	40.9218	70.54	103.6942
		6.2335	16.6723	57.5402	99.9915	147.7715
	k ₂	2.4782	5.9489	19.2974	32.9401	48.2753
		2.4782	5.9489	19.2974	32.9401	48.2753
		4.6615	12.7906	44.6684	77.95	115.5688
MT ₂	k ₁	4.0646	10.1344	33.5142	57.3694	78.1661
		4.7167	12.0973	40.263	68.0841	83.7169
		6.2128	16.4943	52.998	78.7999	97.903
	k ₂	2.4782	5.9487	19.2599	32.513	45.863
		2.4782	5.9487	19.2599	32.513	45.863
		4.6505	12.6995	42.4097	67.7393	84.6056
Средние значения	γ_2	0.29	0.27	0.39	0.5	0.53
	γ_3	0.31	0.33	0.86	1.93	5.04

Примечания: $\gamma_2 = \left[\frac{\omega(M3) - \omega(MT_0)}{\omega(M3)} \right] \cdot 100\%$,

$\gamma_3 = \left[\frac{\omega(M3a) - \omega(MT_2)}{\omega(M3a)} \right] \cdot 100\%$.

3. Энергия нулевых колебаний

В гармоническом приближении энергия E_{coh} фононов задается известной формулой

$$E_{\text{coh}} = E_{zp} + E^* = \frac{N_A \Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3k \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}) \left[\frac{1}{2} + n_{\lambda}(\mathbf{k}) \right]. \quad (13)$$

Здесь E_{zp} – энергия нулевых колебаний (ей соответствует слагаемое $1/2$ в скобках в (13)); N_A – число Авогадро; $\Omega = 2a^3$ – объем элементарной ячейки для КИГ в ГЦК-фазе, a – параметр решетки, равный половине ребра куба; $n_{\lambda}(\mathbf{k}) = [\exp(\hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k})/k_B T) - 1]^{-1}$, $k_B = 1.3806662 \cdot 10^{-23}$ J/K – постоянная Больцмана.

Для вычисления интегралов по зоне Бриллюэна будем использовать метод Чади–Коэна [16]. Сущность этого метода состоит в замене интеграла по зоне Бриллюэна суммой значений подынтегральной функции в особых точках (точках главного значения), найденных теоретико-групповыми методами [19].

В работе [16] авторы предложили метод генерирования этих точек на основе двух точек главного значения \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 (с весами $W_1 = 3/4$ и $W_2 = 1/4$) для определения искомой функции $f(\mathbf{k})$ в кристалле:

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{4} [3f(\mathbf{k}_1) + f(\mathbf{k}_2)], \quad \mathbf{k}_1 = \left[\frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right], \quad \mathbf{k}_2 = \left[\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right]. \quad (14)$$

Тогда энергия нулевых колебаний, рассчитанная методом Чади–Коэна, будет иметь вид

$$E_{zp} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda, i} W_i \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}_i). \quad (15)$$

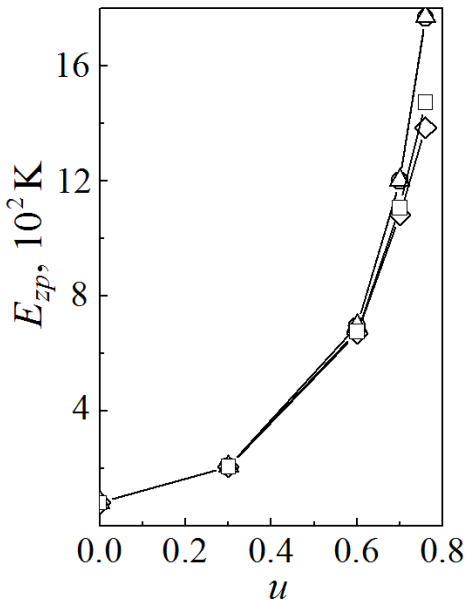


Рис. Энергия нулевых колебаний E_{zp} кристаллического Ne в зависимости от сжатия $u = \Delta V/V_0$, рассчитанная в моделях на основе парного короткодействующего потенциала отталкивания (Δ – M3, \square – M3a) и с учетом трехчастичного взаимодействия (\circ – MT₀, \diamond – MT₂) (подробное описание моделей см. в подразделе 3)

Для наглядности запишем формулу (15) с использованием 2-точечной схемы (14):

$$E_{zp} = \frac{1}{2} \left[\frac{3}{4} \sum_{\lambda} \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}_1) + \frac{1}{4} \sum_{\lambda} \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}_2) \right]. \quad (16)$$

На рисунке представлена энергия нулевых колебаний E_{zp} кристаллического Ne, рассчитанная по двухточечной схеме Чади–Коэна (16) в моделях MT_2 , MT_0 , M3 и M3a при различных степенях сжатия. Видно, что вклады всех трехчастичных сил на фоне парных также малы и заметны в Ne при сжатии $u > 0.6$. Более детально вклады трехчастичных сил в энергию нулевых колебаний показаны в табл. 3. Как видно, с ростом давления (сжатия) наблюдается увеличение ($\gamma_1 = 21.76\%$) вклада деформации электронных оболочек дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях в энергию нулевых колебаний. Из сравнения результатов расчета в моделях M3,

Таблица 3

Энергия нулевых колебаний E_{zp} в моделях M3, M3a, MT_0 , MT_2 и относительные вклады трехчастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях γ_i (%) при различных степенях сжатия для Ne

N	Модели, вклады	$E_{zp}(p=0)$, К	γ	$E_{zp}(p \neq 0)$, К				
		u						
		0	0	0.3	0.6	0.7	0.76	
2	MT_0	79.309	1.02	205.261	695.224	1200.403	1767.077	
10		80.121	2.07	206.255	696.897	1202.884	1770.163	
2	MT_2	79.185	0.87	204.2028	669.079	1081.431	1386.287	
10		79.853	1.72	205.299	670.777	1086.373	1385.011	
2	M3	79.457	1.219	205.473	696.367	1203.269	1771.793	
2	M3a	79.356	1.09	204.597	674.852	1106.643	1474.123	
10	γ_1	0.34	–	0.51	3.75	9.69	21.76	
2	γ_2	0.19	–	0.1	0.16	0.24	0.27	
2	γ_3	0.22	–	0.19	0.86	2.28	5.96	

Примечания: N – число точек главного значения для суммирования по методу Чади–Коэна; $\gamma = \left[\frac{E_{zp}^{\text{exp}} - E_{zp}^{\text{theor}}}{E_{zp}^{\text{exp}}} \right] \cdot 100\%$ – погрешность наших расчетов E_{zp}^{theor} по сравнению с экспериментальными данными E_{zp}^{exp} [20] при $p=0$; $\gamma_1 = \left[\frac{E_{zp}(MT_0) - E_{zp}(MT_2)}{E_{zp}(MT_0)} \right] \cdot 100\%$ – вклад деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях; $\gamma_2 = \left[\frac{E_{zp}(M3) - E_{zp}(MT_0)}{E_{zp}(M3)} \right] \cdot 100\%$ – вклад трехчастичных сил, связанных с перекрытием электронных оболочек; $\gamma_3 = \left[\frac{E_{zp}(M3a) - E_{zp}(MT_2)}{E_{zp}(M3a)} \right] \cdot 100\%$ – вклад всех трехчастичных сил, обязанных как перекрытию, так и деформации электронных оболочек.

МТ₀ (γ_2) и МЗа, МТ₂ (γ_3) видно, что относительные вклады трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек (γ_2) и деформации электронных оболочек дипольного типа в трехчастичном приближении (γ_3) малы и незначительно увеличиваются с ростом давления.

К сожалению, нам известны экспериментальные значения энергии нулевых колебаний E_{zp} для Ne только при $p = 0$ [20]. Рассчитанные нами величины E_{zp} в модели МТ₂ для Ne (см. табл. 3) $E_{zp} = 79.519 \pm 0.334$ К (в зависимости от схемы расчета). Экспериментальная энергия нулевых колебаний для Ne $E_{zp} = 78.5$ [20]. Погрешность наших расчетов по сравнению с экспериментальным значением $\gamma \approx 1-2\%$. Авторами работы [11] была рассчитана энергия нулевых колебаний в модели Дебая по формуле $(9/8)k_B T_{\text{Debye}}$ [21] (температура Дебая была взята из работы [22]). Полученная величина равна $267 \mu\text{H} = 84.312$ К ($1 \text{H} = 2 \text{Ry} = 31.5777 \cdot 10^4$ К), что дает погрешность $\gamma \approx 7\%$, т.е. гораздо хуже согласуется с экспериментом, чем наши значения.

Заключение

В работе [9] с использованием квантово-теоретических методов, проводились исследования влияния парных, трехчастичных сил, эффектов энергии нулевых колебаний и ангармонизма на уравнение состояния сжатого Ne. Количественный анализ показал, что наибольшее воздействие, независимо от давления, оказывают парные силы. Было также выявлено, что при высоком давлении индивидуальный вклад трехчастичных сил составил 33%, а энергии нулевых колебаний, рассчитанной на основе модели Эйнштейна, – 2%. В то же время при низком давлении ситуация иная. Вклад трехчастичных сил составил 2.6%, а нулевых колебаний – 11%. Авторы [9], сравнивая результаты с экспериментальными значениями уравнения состояния, установили, что учет трехчастичного взаимодействия становится наиболее важным при высоких давлениях, а в области низкого давления доминируют энергии нулевых колебаний. Кроме этого, результаты [9] также подтверждают быструю сходимость разложения многочастичных сил для Ne даже при высоких давлениях.

В предыдущей работе [18] нами рассчитывались фононные частоты в симметричном направлении волнового вектора \mathbf{k} в широком интервале давлений для всего ряда КИГ. Было показано, что вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек для Ne мал по сравнению с парным взаимодействием как при низком, так и при высоком давлении. В то же время учет деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях приводит к размягчению «критических» колебаний в определенных точках симметрии. Например, в Ne при сжатии 0.76 ($p = 441$ GPa) происходит размягчение продольной моды на границе зоны Бриллюэна в точках X и L.

В настоящей работе мы исследовали фононные частоты в 10 точках главного значения и влияние на них всех трехчастичных сил для сжатого Ne. Как и ранее, вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек

оказался мал на фоне парного взаимодействия даже при большом давлении (см. табл. 2), а эффекты деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях различны в разных точках главного значения. Как видно из табл. 1, вклад деформации электронных оболочек при сжатии $u = p = 0$ варьируется от 0 до 0.39%, а при $u = 0.76$ изменяется от 0.35 до 55.9%. При этом с повышением давления средняя величина вклада растет от 0.15 до 17.2%. Для энергии нулевых колебаний, представляющей собой интегральную функцию фононных частот, вклад деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях ожидаемо близок к средней величине (от 0.5 до 22%) вклада в фононных частотах.

В классической версии теории Толпыго [15], параметры которой определялись из минимума среднеквадратичного отклонения для $\omega_{лк}$, при $p = 0$ энергия нулевых колебаний $E_{zp} = 79.2$ К, при этом погрешность с экспериментом $\gamma = 0.89\%$. Как упоминалось выше, нами было достигнуто отличное согласие ($\gamma \approx 1-2\%$) с экспериментальной величиной энергии нулевых колебаний [20], что гораздо лучше результата, полученного на основе модели Дебая ($\gamma \approx 7\%$) [11], и очень близко к классической модели Толпыго [15].

1. *M. Born*, Proc. Camb. Phil. Soc. **36**, 160 (1940); **38**, 82 (1942); **40**, 262 (1944).
2. *J.A. Prins, J.M. Dumore, L.T. Tjoan*, Physica (Amsterdam) **18**, 307 (1952).
3. *G.L. Pollack*, Rev. Mod. Phys. **36**, 748 (1964).
4. *B.W. van de Waal*, Phys. Rev. Lett. **67**, 3263 (1991).
5. *J.A. Venables*, in: Rare Gas Solids, M.L. Klein, J.A. Venables (eds.), Academic Press, London (1976).
6. *M.G. Medvedev, I.S. Bushmarinov, J. Sun, J.P. Perdew, K.A. Lyssenko*, Science **355**, 49 (2017).
7. *N. Gaston, P. Schwerdtfeger*, Phys. Rev. **B74**, 024105 (2006).
8. *F.O. Kannemann, A.D. Becke*, J. Chem. Theory Comput. **5**, 719 (2009).
9. *P. Schwerdtfeger, A. Hermann*, Phys. Rev. **B80**, 064106 (2009).
10. *K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll*, Phys. Rev. **B62**, 5482 (2000).
11. *K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll*, Phys. Rev. **B60**, 7905 (1999).
12. *K. Rosciszewski, B. Paulus*, Phys. Rev. **B66**, 092102 (2002).
13. *Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФНТ **42**, 526 (2016).
14. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТТ **57**, 114 (2015).
15. *Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФНТ **5**, 1324 (1979).
16. *D.J. Chadi, M.L. Cohen*, Phys. Rev. **B8**, 5747 (1973).
17. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой*, ФТВД **17**, № 3, 14 (2007).
18. *Е.А. Пилипенко, Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **28**, № 1, 30 (2018).
19. *A. Baldereschi*, Phys. Rev. **B7**, 5212 (1973).
20. *J. Eckert, W.B. Daniels, J.D. Axe*, Phys. Rev. **B14**, 3649 (1976).
21. *B. Farid, R.W. Godby*, Phys. Rev. **B43**, 14 248 (1991).
22. *American Institute of Physics Handbook*, D.E. Gray (ed.), McGraw-Hill, New York (1965).

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

PHONONS AND ZERO-POINT ENERGY IN THE COMPRESSED NEON CRYSTAL

A dynamic matrix of rare-gas crystals is constructed on the basis of a nonempirical short-range repulsion potential with taking into account the three-body interaction and dipole-type deformation of the electron shells of atoms in the two- and three-body approximations in the model of deformable and polarizable atoms. *Ab initio* calculations of the phonon energy for the compressed Ne crystal have been performed at the points of the main value of the Chadi–Cohen method in a wide pressure range. It is shown that the contribution of three-body forces associated with the overlap of the electron shells of nearest-neighbor atoms in the phonon frequencies is small against the background of pair interaction, even at high pressure. The contribution of the deformation of the electron shells in the two- and three-body approximations is different for the different mean-value points and increases with increasing pressure. There is a good agreement for the zero-point energies calculated by the Chadi–Cohen method in the Ne crystal with the available experimental data at $p = 0$.

Keywords: rare-gas crystals, three-body interaction, deformation of electron shells, phonon frequencies, zero-point energy, Brillouin zone, Chadi–Cohen method, high pressure

Fig. The energy of zero-point vibrations for the Ne crystal E_{zp} as a function of the compression ratio $u = \Delta V/V_0$ calculated in the models based on pair short-range repulsive potential (Δ – M3, \square – M3a) and with taking into account the three-body interaction (\blacktriangle – MT₀, \blacksquare – MT₂) (see detailed description of the models in subsection 3)