

# Упругие постоянные кристаллов инертных газов под давлением и соотношения Коши

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

Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины,  
83114 Донецк, Украина

E-mail: zero@zero.fti.ac.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 13 февраля 2003 г.  
В окончательной редакции 21 июня 2003 г.)

С межатомным потенциалом, предложенным авторами, с учетом вторых соседей рассчитаны уравнения состояния и упругие постоянные, ответственные за распространение звука в сильно сжатых кристаллах инертных газов. Сравнение с экспериментом вполне удовлетворительно. Несколько хуже описывается сдвиговой модуль  $\mathcal{B}_{44}$ . Эксперимент подтверждает выполнение соотношения Коши в криптоне, что указывает на центральный характер межатомного взаимодействия в этом кристалле.

Давление является ключевой переменной во многих областях физики. При увеличении давления, действующего на твердое тело, межатомные взаимодействия увеличиваются, в ряде случаев радикально меняют физические и химические свойства материала. Значительные успехи достигнуты в терии материалов при высоких давлениях, включая расчеты для широкого спектра свойств и веществ, приближенные методы и аналитическую теорию. Теория играет существенную роль в интерпретации экспериментальных результатов и в осуществлении полезных предсказаний.

В последнее десятилетие исследования высоких давлений претерпели революцию, обусловленную прорывом в технологии ячеек с алмазными наковальнями [1,2]. В лабораторных условиях могут быть достигнуты статические давления в несколько мегабар. Причем, что более существенно, физические свойства материалов могут быть определены локально при этих условиях, и точность многих измерений при высоких давлениях сейчас приближается к точности, достигнутой на образцах при гидростатических сжатиях. При высоких давлениях наблюдался ряд переходов практически в каждом твердом теле. При таких давлениях, кроме давно известных структурных фазовых переходов, когда тип связи не меняется, могут происходить переходы с изменением типа связи, такие как переход диэлектрик–металл. Вещества, имеющие при атмосферном давлении различный характер химсвязи, под давлением становятся одинаковыми по типу химсвязи. Например, цезий, йод и ксенон в диапазоне 1.0–1.5 Мбар переходит в ГПУ-металлы с равными плотностями [3]. Важность задачи теоретического *ab initio* описания состояния вещества при сверхвысоких давлениях и происходящих при этом фазовых переходов несомненна, поскольку только при совместном использовании экспериментальных и теоретических достижений возможно понять как строение вещества, так и ход протекающих в нем процессов. Для описания собственно перехода надо разрабатывать и использовать такие методы, которые были бы одинаково пригодны для нескольких типов связи, переходы между которыми можно ожидать.

Поскольку предполагается, что при высоких давлениях определяющую роль играет характер и видоизменения энергетической (зонной) структуры, ясно, что теория этих свойств должна быть а priori микроскопической (квантово-механической), построенной из первых принципов, без подгоночных параметров и количественной. С другой стороны, в связи с тем что система является сугубо многоэлектронной, базовым методом ее анализа может быть метод Хартри–Фока. Он четко сформулирован, достаточно точен и не слишком сложен для реализации на современных компьютерах (см., например, [4]).

Наиболее интересной для теоретического и практического применений является область давлений, в которой обращается в нуль фундаментальная щель, отделяющая занятые и пустые состояния, и происходит переход изолятор–металл [5].

В предыдущих исследованиях авторами получены следующие использованные здесь результаты.

Доказаны теоремы, обосновывающие применение кластерного разложения Абаренкова–Антоновой к блоховским функциям [6].

В построенном базисе функций Ванье найдено аналитическое выражение для энергии (адиабатического потенциала) кристалла. С кластерным разложением построен парный межатомный потенциал, существенная часть которого — короткодействие — вычислена из первых принципов [5–10].

В настоящей работе рассмотрены первая и вторая производные межатомного потенциала в интервале сжатия 0.0–0.9 и проведено сравнение полученных результатов с современным экспериментом.

Результаты расчетов упругих постоянных и обсуждения приводятся в разд. 2 и 3.

## 1. Упругие свойства сжатых кристаллов

При обработке результатов измерения упругих свойств напряженного кристалла необходимо использовать теорию конечных деформаций [11,12]. При наличии

напряжения различают три вида модулей упругости: коэффициенты разложения свободной энергии  $C_{ikl\dots}$  (модули типа Браггера), коэффициенты пропорциональности в законе Гука в напряженном кристалле  $\mathcal{B}_{ikl\dots}$  (модули Бирча) и коэффициенты распространения звука в напряженном кристалле  $A_{ikl\dots}$ . Обычно при этом используется в качестве параметров разложения лагранжевы тензор дисторсии  $u_{\alpha\beta}$ . В качестве параметров деформации удобнее использовать величины  $\gamma_i$ . Для одноатомного кристалла они приведены, например, в [13].

Мы рассматриваем только кубические кристаллы, поэтому для нас существует параметр  $\gamma_1$ . Он описывает изменения объема с деформацией. Остальные пять параметров  $\gamma_2 \dots \gamma_6$  описывают сдвиговые деформации ячейки. Производная свободной энергии  $F$  по параметрам  $\gamma_1 \dots \gamma_6$  определяет упругие модули типа Фукса, физически наглядные при больших деформациях. В дальнейшем поведение сжатого кристалла будет описываться этими модулями  $B_{ik}$ .

Приведем связь между модулями Браггера  $C_{ik}$ , Фукса  $B_{ik}$  и Бирча  $\mathcal{B}_{ik}$  в напряженном кристалле ( $p \neq 0$ ).

$$C_{11} = B_{11} + \frac{4}{3}B_{33} + p, \quad (1)$$

$$C_{12} = B_{11} - \frac{2}{3}B_{33} - p, \quad (2)$$

$$C_{44} = B_{44} + p, \quad (3)$$

$$\mathcal{B}_{\alpha\beta\gamma\delta} = C_{\alpha\beta\gamma\delta} - p(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}),$$

$$\mathcal{B}_{11} = B_{44} + \frac{4}{3}B_3 = C_{11} - p, \quad (4)$$

$$\mathcal{B}_{12} = B_{11} - \frac{2}{3}B_3 = C_{12} + p, \quad (5)$$

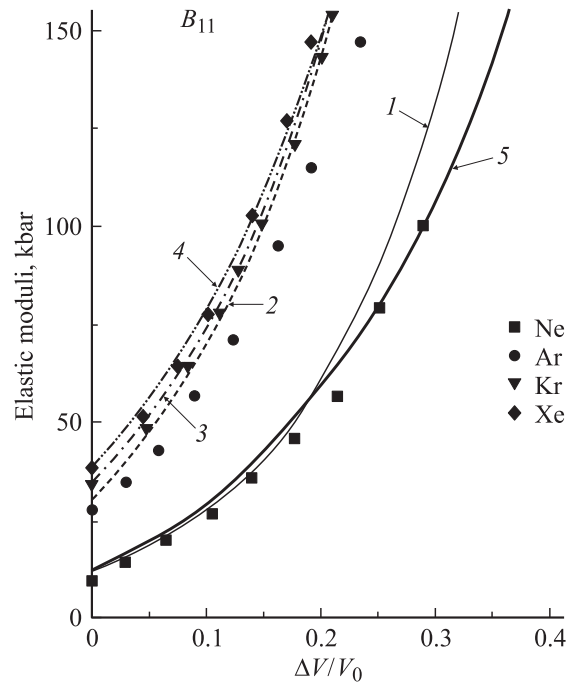
$$\mathcal{B}_{44} = B_{44} = C_{44} - p. \quad (6)$$

Из этих формул следует, что при наличии давления измеряемые углы наклона дисперсионных кривых определяют не модули  $C_{ik}$ , а модули  $\mathcal{B}_{ik}$  [13] (что формально делается простой заменой  $C_{ik}$  на  $\mathcal{B}_{ik}$ ). Игнорирование этого обстоятельства приводит к путанице численных значений коэффициента упругости напряженных кристаллов, т.е. в работах часто приводятся численные значения одних модулей вместо других, а именно модули Бирча  $\mathcal{B}_{ik}$  иногда называют модулями Браггера  $C_{ik}$ .

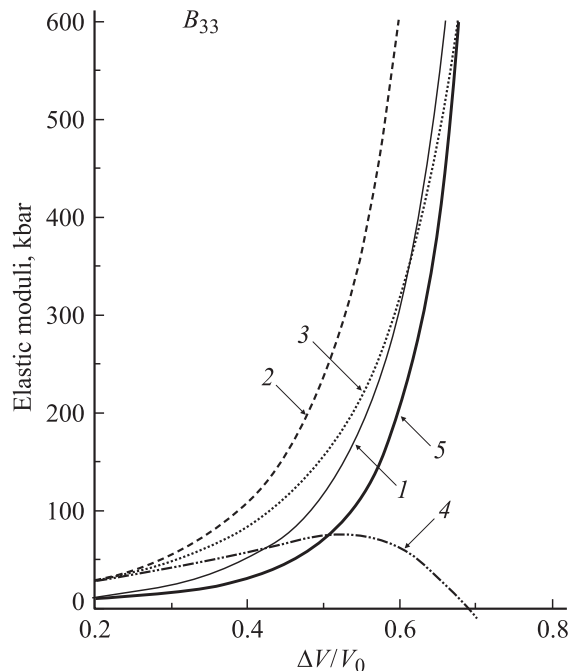
## 2. Результаты расчетов

Для всего ряда сжатых КИГ были рассчитаны уравнения состояния  $p = p(v)$ , а также упругие модули Браггера  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$ , Фукса  $B_{11}, B_{33}, B_{44}$  и Бирча  $\mathcal{B}_{11}, \mathcal{B}_{12}, \mathcal{B}_{44}$  в приближении ближайших и вторых соседей с предложенным нами потенциалом [7–8].

На рис. 1 приведены результаты расчетов модуля всестороннего сжатия кристаллов Ne, Ar, Kr, Xe в ГЦК фазе. Видно, что согласие с экспериментом весьма удовлетворительное, особенно, при учете кластерного



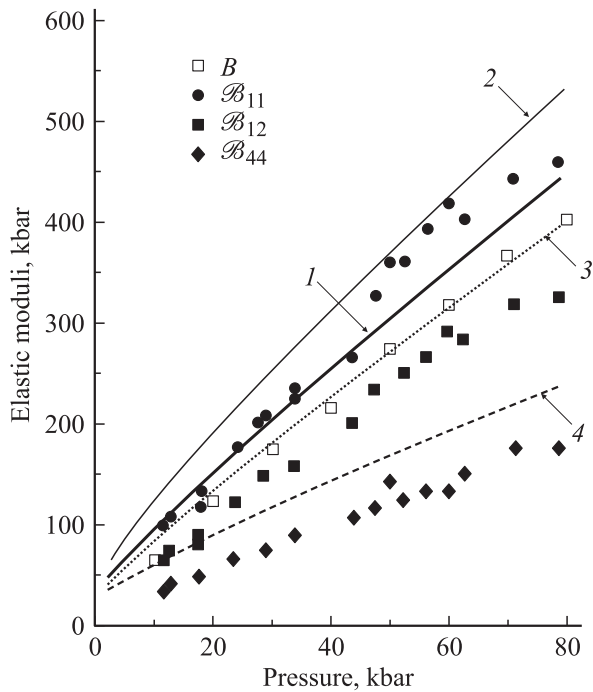
**Рис. 1.** Зависимость модулей Фукса  $B_{11}$  от сжатия  $\Delta V/V_0$ . Теория — кривые 1, 2, 3, 4 для Ne, Ar, Kr, Xe соответственно. Точки — эксперимент [14]. 5 — расчет для Ne с кластерным разложением.



**Рис. 2.** Зависимость модулей Фукса  $B_{33}$  от сжатия  $\Delta V/V_0$ . Теория — кривые 1, 2, 3, 4 для Ne, Ar, Kr, Xe соответственно; 5 — расчет для Ne с кластерным разложением.

разложения в неоне. Это согласие сохраняется и при больших сжатиях.

На рис. 2 показано поведение сдвигового модуля  $B_{33}$  в зависимости от давления для КИГ. Поскольку для



**Рис. 3.** Зависимость рассчитанных модулей Бирча от давления для Kr:  $B$  — 1,  $B_{11}$  — 2,  $B_{12}$  — 3,  $B_{44}$  — 4. Точки — эксперимент [17].

этого случая отсутствуют экспериментальные данные, представляет интерес сравнение этих кривых. В частности, хорошо видно, что упругие модули  $B_{33}$  ксенона с повышением сжатия уменьшаются до нуля в области сжатия  $\Delta V/V_0$ , равного 0.7. Это говорит о необходимости фазового перехода в ксеноне под давлением. Действительно, такой переход был экспериментально обнаружен в [15]. 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) [16].

Кривые зависимости  $B_{44}$  от  $p$  имеют для кристаллов инертных газов тривиальный вид (рост с ростом давления), и поэтому здесь не приводятся.

На рис. 3 приведены рассчитанные модули Бирча  $B_{ik}$  криптона в зависимости от давления и их экспериментальные значения [17]. Также дан модуль всестороннего сжатия  $B = 1/3(B_{11} + 2B_{12})$ . Сравнение с экспериментом удовлетворительное.

Видно, что линейная зависимость  $B_{ik}(p)$  и  $B(p)$  выдерживается при давлениях вплоть до 10 Мбар.

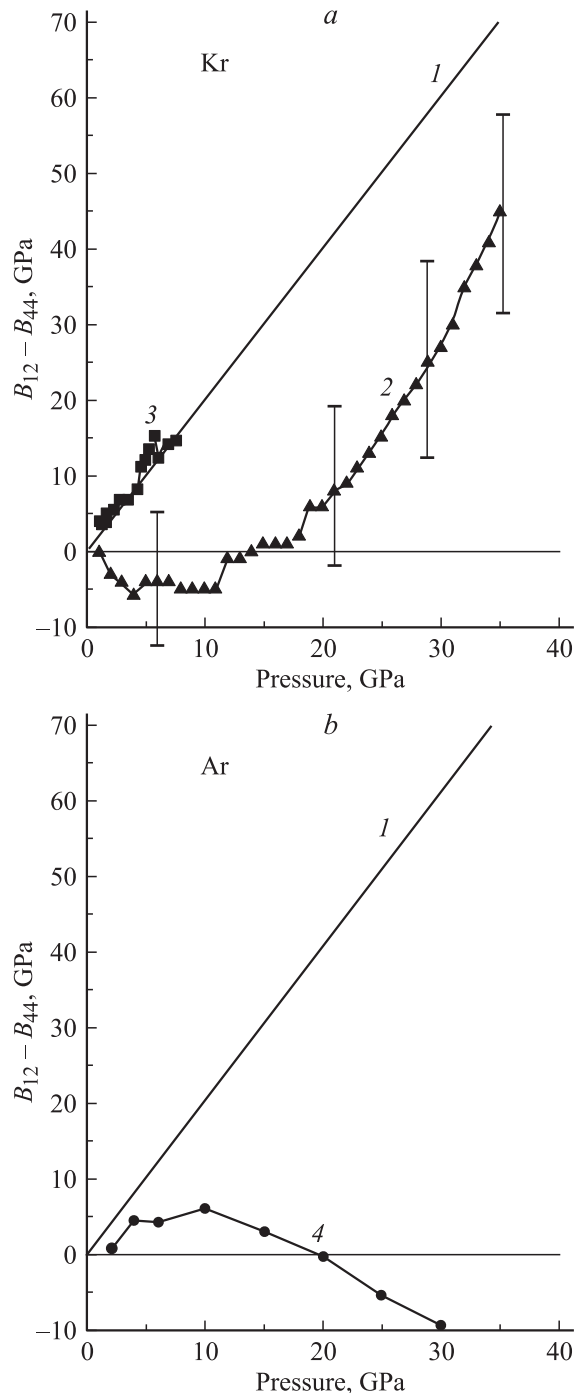
### 3. Соотношения Коши в напряженных кристаллах

Если предположить, что атомы (ионы) решетки взаимодействуют друг с другом посредством парных центральных сил и каждый атом является центром симметрии, то между модулями упругости кристалла существу-

ют точные математические соотношения, называемые соотношениями Коши. Для кубических кристаллов они сводятся к одному

$$C_{12} - C_{44} = 0,$$

где  $C_{ik}$  — упругие модули типа Браггера. Подчеркнем, что данное соотношение справедливо при указанных предположениях также и для кристаллов в напряженных



**Рис. 4.** Соотношение Коши для Kr (a) и Ar (b). 1 — теория; 2 — [18], 3 — [17], 4 — [19] (эксперимент). Вертикальными линиями показан разброс экспериментальных данных [18].

состояниях. Тогда соотношение Коши, справедливое при любых значениях давления  $p$ , удобнее записать через упругие модули  $\mathcal{B}_{ik}$  типа Бирча

$$\mathcal{B}_{12} - \mathcal{B}_{44} = 2p.$$

Однако до сих пор считалось, что экспериментально доказано нарушение соотношения Коши для всех типов кристаллов: металлов, полупроводников и изоляторов.

Внимательный анализ наиболее точного эксперимента [17] на самом деле показывает, что при аккуратном использовании нужных упругих постоянных соотношение Коши в криптоне выполняется с высокой точностью в широком интервале сжатий (рис. 4, *a*). Необходимо подчеркнуть, что ни температура, ни нулевые колебания в случае высоких давлений не могут существенно повлиять на эти соотношения в связи с малостью последних величин по сравнению с величиной давления. На рис. 4, *b* показано соотношение Коши для аргона (теория и эксперимент [19]). Из рисунка видно, что о выполнении соотношения Коши в этом случае не может быть и речи. Причина такого расхождения, на наш взгляд, кроется в неточности определения величины давления в работах [18,19].

Таким образом, доказан центральный характер сил, по крайней мере в криптоне. Указанное соотношение является хорошим тестом для проверки точности измерений упругих модулей под давлением.

## 4. Заключение

В работе [20] на примере выборочных термодинамических и упругих свойств неона при  $p = 0$  было показано, что ни один из имеющихся простых модельных потенциалов не позволяет разумно описать эти свойства. Среди множества попыток улучшения межатомного потенциала в нормальных условиях следует выделить работу [21], подход в которой (кластерное разложение) в некотором смысле аналогичен нашему.

Общий подход [6–10] 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  $n$ -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 при условии аналитически выведенной функциональной зависимости дальнедействующего 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.

Проведенный анализ расчетов и измерений упругих постоянных напряженного кристалла и уравнения состояния выявил ряд особенностей.

Прежде всего, как видно из сравнения теории и эксперимента, можно утверждать, что предложенный межатомный потенциал не смотря на свою простоту отражает все существенные черты поведения КИГ под давлением. Опираясь на это, мы получили ряд интересных результатов, а именно: заключение о характере межатомного потенциала, критерий, позволяющий правильно определять прилагаемое давление и в некоторых случаях сделать вывод о стабильности тех или иных фаз.

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

1) Из сравнения различных экспериментальных данных [17–19] (рис. 4) видно, что результаты измерения упругих модулей очень чувствительны 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 криокристаллах (кристаллах инертных газов).

4) Роль точности определения уравнения состояния возрастает с ростом давления.

## Список литературы

- [1] R.J. Hemley, H.-K. Ashcroft. Phys. Today **51**, 26 (1998).
- [2] R.J. Hemley, H.K. Mao. Encyclopedia of Appl. Phys. **18**, 555 (1997).
- [3] R. Jeanloz. Ann. Rev. Phys. Chem. **40**, 237 (1989).
- [4] И.В. Абаренков, И.М. Антонова, В.Г. Барьяхтар, В.Л. Булатов, Е.В. Зароченцев. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов. Наук. думка, Киев (1991). 450 с.
- [5] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФТТ **43**, 7, 1292 (2002).
- [6] Ю.В. Еремейченкова, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ТМФ **102**, 3, 498 (1996).
- [7] В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФНТ **8**, 1, 94 (1982).
- [8] В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФТТ **23**, 6, 1581 (1981).

- [9] Е.П. Троицкая. Основные и возбужденные состояния крио-кристаллов и их физические свойства. Дисс. докт. физ.-мат. наук. Киев (1987).
- [10] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФТТ **43**, 7, 1292 (2001).
- [11] F.D. Murnaghan. Finite deformation of clastic solids. N.Y. (1951).
- [12] D. Wallace. Solid State Phys. **25**, 301 (1970).
- [13] V.G. Bar'yakhtar, E.V. Zarochentsev, E.P. Troitskaya. Theory of adiabatic potential and atomic properties of simple metals. Gordon & Breach, London (1999). 317 p.
- [14] M.S. Anderson, C.A. Swenson. J. Phys. Chem. Sol. **36**, 145 (1975).
- [15] A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.W. Finger, D.F. Lox, R.J. Hemley, C.S. Zha. Phys. Rev. Lett. **59**, 2, 2670 (1987).
- [16] K.F. Goettel, J.H. Eggert, J.F. Silvera, W.C. Moss. Phys. Rev. Lett. **62**, 6, 665 (1989).
- [17] H. Shimizu, N. Saitoh, S. Sasaki. Phys. Rev. B **57**, 230 (1998).
- [18] A. Polian, J.V. Desson, M. Grimsditch, W.A. Grosshans. Phys. Rev. B **39**, 2, 1332 (1989).
- [19] M. Grimsditch, P. Loubeyre, A. Polian. Phys. Rev. B **33**, 10, 7192 (1986).
- [20] D. Acocella, G.K. Horton, E.R. Cowley. Phys. Rev. B **61**, 13, 8753 (2000).
- [21] K. Rościszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll. Phys. Rev. B **60**, 11, 7905 (1999).