

## Уравнение состояния кристаллов инертных газов вблизи металлизации

© Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,  
83114 Донецк, Украина

E-mail: zero@host.dipt.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 15 декабря 2000 г.)

На основе теории конечных деформаций и рассчитанного из первых принципов адиабатического потенциала получено неэмпирическое уравнение состояния кристалла. Для расчета адиабатического потенциала использовался базис локализованных функций с точной ортогонализацией их друг к другу и кластерным разложением для ортогонализирующей матрицы. Предложенное уравнение состояния не содержит экспериментально определяемых параметров в наиболее существенной части, соответствующей короткодействующему отталкиванию. Сравнение теории и эксперимента в области не малых сжатий показывает важность учета высших слагаемых по интегралу перекрытия в неоне, тогда как в ксеноне достаточно квадратичного приближения. Причина этого обсуждается.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда (грант N QSU 082067).

В последнее время неослабевающий интерес вызывает исследование перехода изоляторов в металлическое состояние под воздействием внешних факторов (металлизация). Считается, что такой переход под давлением происходит при сжатии, когда щель между занятыми и пустыми зонными состояниями обращается в нуль. Величина давления металлизации, характер обращения в нуль запрещенной щели и свойства вещества в этих условиях представляют несомненный интерес.

Для обсуждения экспериментальных данных по состоянию кристалла, подвергнутому большому сжатию, необходимо рассмотреть два аспекта проблемы. Прежде всего нужно, по возможности из первых принципов, построить теорию энергетической структуры при конечных деформациях решетки, а затем разработать общее уравнение состояния, связывающее конечные деформации кристалла с внешними напряжениями. В основу теории зонной структуры необходимо положить хорошо идейно обоснованный подход — в настоящей работе использовался метод Хартри–Фока.

В [1] были введены интегралы перекрытия  $S$  как управляющие параметры для всего ряда кристаллов инертных газов (КИГ). Любая задача по определению атомных и электронных свойств может быть разделена на два этапа: сколь угодно точное вычисление  $S$ , а затем решение конкретной задачи с соответствующими приближениями. В [1] предложен способ вычисления зонной структуры с использованием точно рассчитанной ортогонализирующей матрицы. Это достигается суммированием определенных подпоследовательностей ряда по  $S$  (см. также [2]) и позволяет снять ограничение  $S \ll 1$ , а также рассчитать энергетические спектры при относительных сжатиях кристалла  $u = \Delta V/V_0$ , близких к единице. В связи с предполагаемым переходом изолятор–металл в этой области сжатий такой расчет представляет большой интерес.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Металлизация в КИГ происходит при обращении в нуль не прямой щели [3].

В последнее время для описания изотерм в широкой области давлений получили распространение полуэмпирические уравнения состояния с подгоночными параметрами, определяемыми при нормальном давлении [4–9]. Эти уравнения изначально были получены и апробированы на широком круге веществ в области килобарных давлений. Поэтому надежность этих уравнений ограничена тем давлением, до которого справедливы использованные при их выводе экспериментальные величины и соотношения. В области давлений, пока не доступных эксперименту, более целесообразно применять первопринципные уравнения состояния, основанные на нелинейной теории упругости [10].

В настоящей работе для вывода уравнения состояния применяется микроскопическая теория межатомного потенциала, развитая нами в согласии с принципами [11,12]. Энергия короткодействующего отталкивания в приближении Хартри–Фока рассчитывается из первых принципов с учетом всего ряда по интегралам перекрытия атомных орбиталей на разных узлах кристалла. Вклады, требующие выхода за приближение Хартри–Фока, эффективно учитываются в дальнедействующем притяжении, содержащем три параметра.

Основные положения теории конечных деформаций в применении к расчету уравнения состояния и вывод самого уравнения состояния изложены в разделе 1. Метод расчета адиабатического потенциала кристалла и приближения, лежащие в его основе, изложены в разделе 2. В разделе 3 рассчитанный межатомный парный потенциал аппроксимирован простым аналитическим выражением. В разделе 4 с его помощью получено и обсуждается уравнение состояния. Сравнение результатов с экспериментом и полуэмпирическими уравнениями состояния в области мегабарных давлений также даны в разделе 4. В конце статьи подводятся итоги полученных результатов.

## 1. 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., например, [10]).

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

где  $\rho(x)$  — плотность вещества в произвольном напряженном состоянии  $\{x\}$ ,  $F(T, x')$  — свободная энергия единицы массы при температуре  $T$  в состоянии  $x'$ .

Свободная энергия  $F(x)$  является функцией тензора дисторсии  $F(T, x) = F(T, X, u_{ij})$ , описывающего переход от начального состояния  $\{X\}$  к конечному  $\{x\}$ . В общем случае в любой микроскопической модели свободная энергия является функцией объема элементарной ячейки  $\Omega$  и векторов прямой ( $\mathbf{R}$ ) и обратной ( $\mathbf{g}$ ) решеток:  $F(T, x) = F(\Omega, \mathbf{R}, \mathbf{g})$ . 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 ГЦТ)-структурой свободная энергия зависит только от двух параметров: объема ячейки  $\Omega$  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, отдельные слагаемые которого получены в [11,12], имеет вид

$$E = \sum_{\mathbf{l}} \left\{ \frac{(D^{\mathbf{l}})^2}{2\alpha} + \beta^{\mathbf{l}} D^{\mathbf{l}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}' \neq \mathbf{l}} \mathcal{K}(D^{\mathbf{l}}, D^{\mathbf{l}'}) + E^{(1)} + E^{(2)} \right\}. \quad (4)$$

В этом выражении  $D^{\mathbf{l}}$  — индуцированный движением ядер дипольный момент атома в узле  $\mathbf{l}$  (высшими мультиполями пренебрегаем). Слагаемое  $\beta^{\mathbf{l}} D^{\mathbf{l}}$  — обменно-дипольное взаимодействие. Третье слагаемое — диполь-дипольное взаимодействие. Первые три слагаемых обязаны своим происхождением флуктуационным деформациям электронных оболочек и описывают эффекты неадиабатичности — электронно-колебательное взаимодействие. Эти слагаемые не вносят вклада в упругие постоянные первого и второго порядков [10]. Электронно-колебательные взаимодействия, как видно из (4), вносят

вклад в упругие постоянные, начиная с четвертого порядка по смещениям  $u_{\alpha}$  ядер. Действительно, из условия самосогласования

$$\frac{\partial E}{\partial D^{\mathbf{l}}} = 0$$

следует, что  $D_{\alpha} \sim \beta u_{\alpha}$ . Константа обменно-дипольного взаимодействия при ее разложении в ряд по  $ak_{\alpha}$  начинается с членов  $\sim k_{\alpha}$ . Поэтому  $D_{\alpha} \sim k u_{\alpha}$ , а энергия неадиабатического движения электронов  $\sim k^4$ . Учитывая, что тензор деформации  $u_{ij} \sim k_i u_j$ , ясно, что эти слагаемые могут вносить вклад только в упругие постоянные высших порядков, начиная с четвертого. Поэтому в данной работе эффекты неадиабатичности рассматриваться не будут.

Последние два слагаемых имеют смысл энергии короткодействующего отталкивания атомов и дальнедействующего притяжения, обусловленного многочастичными эффектами [11]. Они выражены через парные потенциалы взаимодействия между атомами

$$E^{(1)} = T_e + E_{sr}, \quad E_{sr} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}' \neq \mathbf{l}} V_{sr}(R^{\mathbf{l}'}), \quad (5)$$

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}' \neq \mathbf{l}} V_{lr}(R^{\mathbf{l}'}). \quad (6)$$

Слагаемое  $E^{(2)}$  представляет притяжение атомов друг к другу и является выходом за рамки одноэлектронного (хартри-фоковского) приближения [12]. Оно соответствует учету виртуальных переходов двух электронов из валентной зоны в состояниях  $v_1$  и  $v_2$  в пустую зону проводимости в состояниях  $c_1$  и  $c_2$  под действием оператора электрон-электронного взаимодействия. В частном случае неперекрывающихся атомных оболочек (на больших межатомных расстояниях)  $E^{(2)}$  переходит в хорошо известную энергию Ван-дер-Ваальса. Энергия притяжения между двумя атомами рассчитана в [11] и представлена в виде

$$V_{lr}(R) = - \frac{C}{R^6} [1 + f(x)],$$

$$f(x) = A \exp(-\beta(x-1)), \quad x = R/R_0, \quad (7)$$

где  $C$  — константа Ван-дер-Ваальса,  $f(x)$  — функция, обусловленная перекрытием электронных оболочек атомов,  $R_0$  — расстояние между ближайшими соседями в несжатом кристалле.

Четвертое слагаемое  $E^{(1)}$  есть энергия электронной подсистемы кристалла, включающая энергию взаимодействия между ядрами в одноэлектронном приближении.

## 2. Межатомное взаимодействие на малых расстояниях

Энергия кристалла является функционалом двухэлектронной матрицы плотности  $\rho(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2; \{\mathbf{l}\})$ ,  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  — координаты электронов,  $\{\mathbf{l}\}$  — положения ядер решетки. Будем рассматривать только гидростатическое сжатие,

при котором кристалл остается кубическим вплоть до структурного перехода. В одноэлектронном приближении двухэлектронная матрица плотности распадается на сумму произведений двух одноэлектронных, что соответствует кулоновскому и обменному слагаемым.

Рассмотрим кристалл с заполненными оболочками. В базе локализованных функций Ванье  $\chi_v(\mathbf{r}-\mathbf{l})$  одноэлектронная матрица плотности примет вид (см. [13])

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}'; \{\mathbf{l}\}) = 2 \sum_{lv} \chi_v(\mathbf{r}-\mathbf{l}) \chi_v^*(\mathbf{r}'-\mathbf{l}) \quad (8)$$

(плотность нормирована на число электронов). Суммирование в (8) является по всем заполненным одноэлектронным состояниям  $v$ .

Исходное выражение для  $E^{(1)}$ , записанное через одноэлектронную матрицу плотности  $\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}'; \{\mathbf{l}\})$ , имеет вид

$$E^{(1)} = T_e + U_C + U_{ex} + U_{en} + U_{nn'}, \quad (9)$$

где

$$T_e(\{\mathbf{l}\}) = -\hbar^2/(2m) \int d\mathbf{r} \left[ \Delta_r \rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}'; \{\mathbf{l}\}) \right]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'}$$

кинетическая энергия электронов кристалла,

$$U_C(\{\mathbf{l}\}) = \frac{1}{2} e^2 \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}; \{\mathbf{l}\}) \rho(\mathbf{r}'|\mathbf{r}'; \{\mathbf{l}\})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

энергия электрон-электронного кулоновского взаимодействия,

$$U_{ex}(\{\mathbf{l}\}) = -\frac{1}{4} e^2 \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}'; \{\mathbf{l}\}) \rho(\mathbf{r}'|\mathbf{r}; \{\mathbf{l}\})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

энергия электрон-электронного обменного взаимодействия,

$$U_{en} = -Ze^2 \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}; \{\mathbf{l}\}) \sum_{\mathbf{l}} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{l}|},$$

$$U_{nn} = Z^2 e^2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \frac{1}{|\mathbf{l}-\mathbf{l}'|}$$

энергии электрон-ядерного и ядерно-ядерного взаимодействий.

Следуя [13], матрица плотности  $\rho$  (9) может быть выражена через функции электрона изолированного атома  $\mathbf{l}$ ,  $\varphi_s(\mathbf{r}-\mathbf{l})$  (атомные орбитали)

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{l}\mathbf{s}} \left\{ \varphi_s(\mathbf{r}-\mathbf{l}) \varphi_s^*(\mathbf{r}'-\mathbf{l}) - \sum_{\mathbf{l}\mathbf{s}'} \varphi_{s'}(\mathbf{r}-\mathbf{l}') P_{s's}^{l'l'} \varphi_s^*(\mathbf{r}'-\mathbf{l}) \right\}, \quad (10)$$

где матрица  $P = I - (I + S)^{-1}$  ( $I$  — единичная матрица). Элементы матрицы  $S$  равны интегралам перекрытия

между двумя атомными орбиталями, центрированными на разных узлах,

$$S_{ss'}^{ll'} = \int \varphi_s^*(\mathbf{r}-\mathbf{l}) \varphi_{s'}(\mathbf{r}-\mathbf{l}') d\mathbf{r}. \quad (11)$$

Для матрицы  $P$  было разработано кластерное разложение (cluster expansion — CE); см. подробно в [13]. Используя  $\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$  (9) и (10), получим в парном приближении потенциал короткодействия (5) в виде

$$V_{sr}(R^{ll'}) = 2 \sum_{\alpha\beta} \left\{ 4P_{\alpha\beta}^{ll'} \left[ -\langle l'\beta | V^l | l\alpha \rangle + \sum_{\gamma} \langle l'\gamma, l'\beta | v_C | l'\gamma, l\alpha \rangle \right] + \sum_{\gamma} \left( P_{\beta\alpha}^{ll'} P_{\gamma\alpha}^{ll'} - 2P_{\alpha\beta}^{ll'} \right) \times \left( 2\langle l'\beta | V^l | l'\gamma \rangle - \sum_{\delta} \langle l\delta, l'\beta | v_C | l'\gamma, l\delta \rangle \right) \right\}. \quad (12)$$

В этом выражении  $V^l$  — потенциал нейтрального атома  $l$ ,  $v_C = 1/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ ,  $\langle l'\gamma, l'\beta | v_C | l'\gamma, l\alpha \rangle = \int [(\varphi_{l'\beta}^{l'}(\mathbf{r}) \varphi_{l'\gamma}^{l'}(\mathbf{r}')) \varphi_{l'\gamma}^l(\mathbf{r}) \varphi_{l\alpha}^l(\mathbf{r}')] / \langle |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \rangle d\tau d\tau'$ , греческие индексы нумеруют декартовы компоненты. Из (10) видно, что  $V_{sr}$  должно было бы выражаться через матрицу  $P_{\alpha\beta}^{ll'}$ , но мы воспользовались соотношением

$$P = 2IP - P^2, \quad P = I - (I + S)^{-1/2}, \quad (13)$$

которое следует из определения матриц  $P$  и  $P$  [2]. Выражение (12) переходит в известное выражение для парного потенциала, впервые полученного в [14] в пределе малых  $S \ll 1$ , т. е. если в (12) использовать

$$P_{\alpha\beta}^{ll'} = \frac{1}{2} S_{\alpha\beta}^{ll'} + O(S^2),$$

$$P_{\alpha\beta}^{ll} = -\frac{3}{8} \sum_{m\alpha} S_{\gamma\alpha}^{lm} S_{\beta\alpha}^{lm} + O(S^4). \quad (14)$$

### 3. Простая форма парного межатомного потенциала

В [12] энергия  $E^{(1)}$  и потенциал  $V_{sr}$  (5) рассчитывались 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  $S_{\sigma} = S_{n p_z, n p_z}^{l' l'}$  ( $n = 2, 3, 4, 5$  для Ne, Ar, Kr и Xe), 3) из всех многоцентровых матричных элементов выделялись двухцентровые и парное взаимодействие между атомами, 4) всюду применено приближение ближайших соседей.

Выходом за рамки приближения 1 является использование точной ортогонализации по Левдину.

В настоящей работе потенциал короткодействующего отталкивания  $V_{sr}$  рассчитывается из первых принципов в приближении Хартри–Фока и в базе точно ортогонализированных атомных орбиталей, при этом используются таблицы атомных орбиталей Клименти–Розетти [15].

Для последующих расчетов здесь применяется простая форма

$$V_{sr}(y) = (A_4 y^4 + A_3 y^3 + A_2 y^2 + A_1 y + A_0) \exp(-\alpha y), \quad (15)$$

где  $y = R/R_0 - 1$ .

Зависимость  $V_{sr}$  (15) от межатомного расстояния в кристалле, как и ранее, интерполируется методом наименьших квадратов (погрешность составляет 1%). Приведем полученные нами для Ne коэффициенты  $A_i$  и  $\alpha$  выражения (15):  $A_4 = 24.80 \cdot 10^{-4}$ ,  $A_3 = 11.52 \cdot 10^{-4}$ ,  $A_2 = 2.27 \cdot 10^{-4}$ ,  $A_1 = 0.42 \cdot 10^{-4}$ ,  $A_0 = 0.50 \cdot 10^{-4}$  а.у.,  $\alpha = 13.31$ .

Короткодействующее отталкивание намного быстрее, чем  $V_{lr}$ , изменяется (растет) с ростом сжатия и становится доминирующим. Тогда как роль притяжения заметна лишь при малых сжатиях, где модель  $V_{lr}$  из [11,12] работает достаточно хорошо. Именно поэтому здесь используются параметры  $C, \beta, A$  в  $V_{lr}$  (7) из [11] для всего ряда КИГ.

#### 4. Расчет и обсуждение уравнений состояния

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

$$p(T, V) = p_{stat}(V) + p_e^*(T, V) + p^*(T, V) + p_{zp}(V) + p_{na}(T, V). \quad (16)$$

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

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

где  $p_{sr}$  и  $p_{lr}$  — соответствующие производные (с обратным знаком) по объему от короткодействия  $E_{sr}$  и дального действия  $E^{(2)}$ . Давление  $p_e^*$  газа электронов проводимости мало в силу малости  $T$  по сравнению с фундаментальной щелью. Также мало термическое давление фононов  $p^* \sim (T/\theta)^2$  ( $\theta = \theta(p)$  — температура Дебая). Отношение  $(T/\theta)$  всегда мало при больших давлениях, так как  $\theta$  резко растет 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 [10]

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

где  $\omega_{q\lambda}$  и  $\gamma_{q\lambda}$  — частота и микроскопический параметр Грюнайзера фонона с волновым вектором  $q$  и поляризацией  $\lambda$ . Как показывают оценки (см. приближенную формулу для  $\gamma$  в [16]), параметр Грюнайзера мал

(по сравнению с масштабами изменения давления) и меняется с объемом, как логарифм. Фононные частоты меняются сильнее, чем  $\gamma_{q\lambda}$ , но слабее, чем по линейному закону [10]. Поэтому давление нулевых колебаний незначительно по сравнению с  $p_{stat}$ , и его относительный вклад уменьшается с ростом сжатия. Это хорошо заметно по сближению изотерм с ростом давления, наблюдаемому экспериментально во многих материалах (см., например, [16]). Аналогичное поведение имеет давление  $p_{na}(T = 0)$ , но оно еще меньше за счет наличия фононных частот в знаменателях интегралов [10].

Окончательно можно заключить, что при больших сжатиях определяющий вклад вносит статическая решетка при  $T = 0$ . Для кубического кристалла уравнение состояния примет вид [11]

$$p = -\frac{\partial E}{\partial \Omega} = \frac{e^2}{2a^4} [H(a) + 0.301123D(a)], \quad D(a) = \frac{6C}{e^2 a^5},$$

$$H(a) = \frac{2ax^2}{e^2} \frac{dV_{sr}}{dx} - AD \frac{6 + \beta x}{24} \exp[-\beta(x - 1)], \quad (17)$$

где  $x = a/a_0$ ,  $a$  — постоянная решетки сжатого кристалла,  $H(a)$  — первая производная по постоянной решетки от потенциалов короткодействия  $V_{sr}$  и части потенциала  $V_{lr}$ , оставшейся после выделения из него потенциала Ван-дер-Ваальса.  $D$  — безразмерная постоянная Ван-дер-Ваальса. Коэффициент 0.301123 — величина медленно сходящейся решеточной суммы.

В табл. 1 даны  $H$  и  $D$  для Ne в зависимости от сжатия, рассчитанные с учетом в  $V_{sr}$  (15) всех порядков по  $S$  (СЕ) и во втором порядке по  $S$  [11]. До сжатий  $u \approx 0.3$

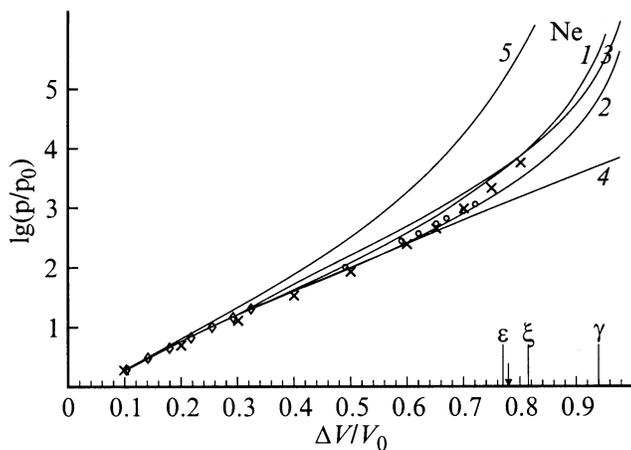
Таблица 1. Безразмерные параметры  $H$  и  $D$  (17) для неона

$\Delta V/V_0$		0	0.3	0.7	0.77	0.8
$H, 10^{-2}$	СЕ	1.32	4.16	48.26	102.70	151.95
	$S^2$ [11]	1.28	4.54	68.15	140.09	199.56
$D, 10^{-2}$ [11]		4.25	7.70	31.61	49.22	62.13

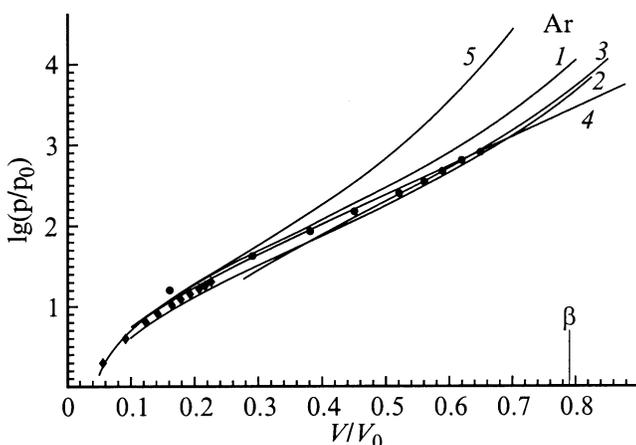
Таблица 2. Уравнение состояния сжатого неона

$\Delta V/V_0$	$p$ , kbar			$\delta$ , %	
	эксперимент [18]	расчет [3], $S^2$	расчет СЕ	[3]	СЕ
0.686	743	1113	732	50	1.5
0.690	783	1178	775	50	1.0
0.692	823	1212	798	47	3.0
0.695	835	1265	834	51	0.1
0.698	875	1321	872	51	0.5
0.701	911	1379	912	51	0.1
0.704	945	1441	954	52	1.0
0.707	977	1506	998	54	2.0
0.710	1010	1575	1045	56	3.0

Примечание.  $\delta = |p_{theor} - p_{exp}|/p_{exp} \cdot 100\%$ .



**Рис. 1.** Нулевые изотермы неона ( $p_0 = 1 \text{ kbar} = 0.1 \text{ GPa}$ ). Сплошные кривые: 1 — расчет [3], 2 — [6], 3 — [7], 4 — [9], 5 — [8]. Косые кресты — расчеты настоящей работы в приближении двухчастичных кластеров, ромбы — эксперимент [17], точки — эксперимент [18]. Вертикальная стрелка соответствует сжатию металлизации в наших расчетах [19], а вертикальные линии:  $\varepsilon$  — расчетам [3],  $\xi$  — [20],  $\gamma$  — [21].



**Рис. 2.** Нулевые изотермы аргона. Ромбы — эксперимент [22], точки — эксперимент [23],  $\beta$  — сжатие металлизации по расчетам [24]. Остальные обозначения как на рис. 1.

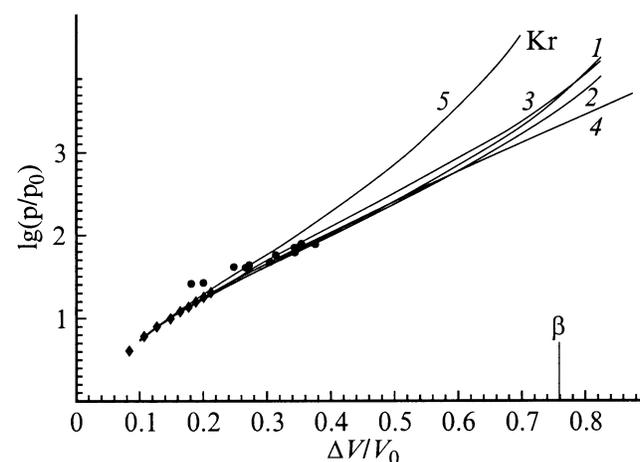
величина  $H$  примерно одинакова в в обоих случаях. При  $u \approx 0.7$  учет всех порядков по  $S$  уменьшает  $H$  на  $\sim 30\%$ . Для остальных КИГ (Ar, Kr, Xe) здесь были выполнены расчеты изотерм при больших сжатиях с параметрами  $H$  и  $D$  из [11,12].

Расчеты, выполненные с точностью до второго порядка по  $S$ , показали отличное согласие с экспериментом для всех КИГ (см. рис. 1–4, кривая 1 при  $u \leq 0.3$ ). Однако при  $u \sim 0.65$ – $0.7$  для неона (и в меньшей степени для аргона) отмечается завышение давления по сравнению с экспериментальным. Для криптона и ксенона согласие с экспериментом хорошее (отличие для Xe  $\sim 7\%$  в окрестности точки металлизации).

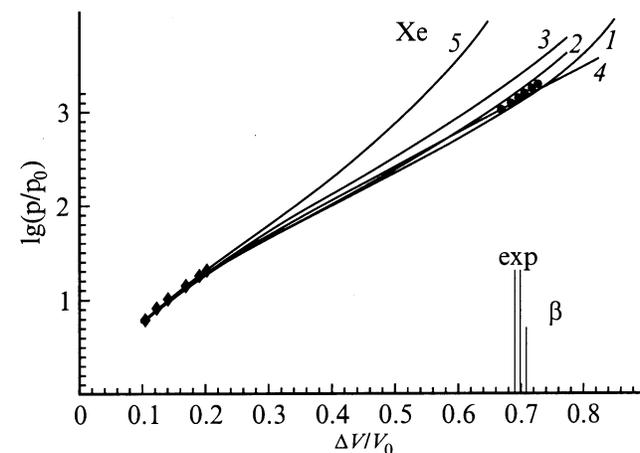
Логарифмический масштаб, в котором даны рис. 1–4, зрительно искажает порядки величин и затрудняет их сравнение. В связи с этим в табл. 2 даны некоторые значения давления для Ne, рассчитанные в [3] во втором порядке по  $S$  и полученные в настоящей работе с учетом всех порядков по  $S$  (СЕ) по универсальной формуле (12). Из табл. 2 видно, что если в первом случае результат расчета согласуется с экспериментом в пределах 50%, то во втором случае отличие в среднем составляет  $\sim 2\%$ .

Обсудим применимость полуэмпирических уравнений состояния для КИГ в области мегабарных давлений (кривые 2–5 на рис. 1–4).

Существующие полуэмпирические уравнения состояния можно разделить на три группы: 1) уравнения, основанные на разложении энергии кристалла в ряд по параметрам деформации [4,5], 2) уравнения, основанные



**Рис. 3.** Нулевые изотермы криптона. Ромбы — эксперимент [22], точки — эксперимент [25]. Остальные обозначения как на рис. 1 и 2.



**Рис. 4.** Нулевые изотермы ксенона. Ромбы — эксперимент [22], точки — эксперимент [26], exp — экспериментальные величины сжатий перехода изолятор–металл [26]. Остальные обозначения как на рис. 1 и 2.

на эмпирических предположениях о форме зависимости энергии кристалла от межатомного расстояния [6,7], 3) уравнения, основанные на эмпирически установленных зависимостях между различными термодинамическими величинами [8,9].

На рис 1–4 приведены изотермы, рассчитанные по полуэмпирическим уравнениям состояния в различных работах [4–9]. На наш взгляд, наиболее удачным является уравнение состояния Винета [6]. Отличие теории от эксперимента при  $u \sim 0.65–0.7$  для Ne, Ar и Xe составляет не более 10%. Обобщение уравнения состояния Винета на случай фазовых переходов предложил Фанг [7]. Уравнение состояния Фанга дает возможность подгонки не только при  $p = 0$ , но и в любой точке  $(p, V)$ , для которой известны экспериментальные значения объемного модуля  $B$  и его производной  $B'$ . Уравнение состояния Мурнагана [8] ( $B' = \text{const}$ ) для КИГ дает сильно завышенное давление даже при малых сжатиях (кривая 5 на рис. 1–4). Это понятно, поскольку  $B'$  нельзя считать не зависящей от давления ни при каких сжатиях. Например, для неона  $B'$  меняется от 7.8 при  $p = 0$  до 5.5 kbar при  $p = 17$  [22]. Уравнение состояния Кумара [9] в области сжатий  $u = 0.65–0.7$  для неона занижает давление на 50% по сравнению с экспериментальным. Для Ar и Xe согласие лучше — отличие составляет не более 7%. Однако при больших сжатиях оно занижает давление по сравнению с экспериментальным для всех КИГ.

В настоящей работе дан анализ ряда полуэмпирических уравнений состояния в применении к сильно сжатому кристаллу (в области мегабарных давлений). Наилучшее согласие с имеющимся (до 1–1.5 Mbar) экспериментом демонстрирует уравнение состояния Винета [6]. Уравнение состояния, полученное нами и использующее хартри-фоковское короткодействующее отталкивание, хорошо описывает имеющиеся эксперименты.

Несмотря на то что в этой статье не учитываются нецентральное взаимодействие, деформация электронных оболочек атомов вследствие движения ядер, а также члены, содержащие мультиполи высших порядков, оказывается возможным удовлетворительное описание уравнений состояния Ne, Ar, Kr и Xe. Для построения потенциала Ne необходимо рассмотрение парных слагаемых высших степеней по  $S$  (рис. 1), в то время как для остальных кристаллов достаточен учет членов  $\sim S^2$  (рис. 2–4). Это объясняется тем, что потенциал  $V_{sr}$ , состоящий из большого количества как положительных, так и отрицательных слагаемых

$$V_{sr} = V_{sr}^+ + V_{sr}^-,$$

для кристаллов Ar, Kr и Xe составляет 40–50% от  $V_{sr}^+$ , тогда как для неона отношение  $V_{sr}/V_{sr}^+$  составляет 20–25%. Таким образом, для кристаллов Ar, Kr и Xe слагаемые высших степеней  $S$  компенсируются и дают малые поправки, тогда как для потенциала Ne их вклад сравним с членами  $\sim S^2$ .

Физическим (и измеряемым) параметром при исследовании металлизации является межатомное расстояние (или относительное сжатие кристалла). Как в теории, так и в эксперименте давление рассчитывают, используя то или иное уравнение состояния. Сжатие металлизации в нашей теории [1] можно рассчитать довольно точно. В частности, расчет в наилучшей из моделей [19] дает для неона  $u_m = 0.78 \pm 0.01$ , а среднее по всем моделям —  $u_m = 0.80 \pm 0.03$ . Однако в силу быстрого (почти экспоненциального) роста давления  $p$  со сжатием определение  $p_m$  менее точно. Значение  $u_m = 0.80 \pm 0.03$  соответствует интервалу  $2.9 \leq p_m \leq 10.5$  Mbar, причем  $p|_{u=0.8} = 5.3$  Mbar, а значению  $u_m = 0.78 \pm 0.01$  соответствует давление металлизации  $p_m = 3.5 \pm 0.7$  Mbar. Однако даже этот разброс не дает аномально большого значения  $p_m \sim 1300–1500$  Mbar, полученного в [21], а согласуется с предсказанием  $5 \pm 2$  [3] и 10 Mbar [20] (рис. 1). Обсуждению металлизации будет посвящена отдельная статья.

В заключение авторы выражают благодарность В.Г. Барьяхтару за постоянный интерес к работе, а также своим коллегам Ю.В. Еремейченковой и А.В. Чайке за помощь в расчетах.

## Список литературы

- [1] В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова. ФТТ **40**, 8, 1464 (1998).
- [2] Ю.В. Еремейченкова, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ТМФ **102**, 3, 498 (1996).
- [3] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФТТ **27**, 8, 2474 (1985).
- [4] F. Birch. J. Geophys. Res. **57**, 227 (1952).
- [5] R.E. Cohen, O. Gulseren, R.J. Hemley. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/9905389>.
- [6] P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, L.R. Smidth. J. Phys.: Condens. Matter **1**, 1941 (1989).
- [7] Z.H. Fang. Phys. Rev. **B58**, 20 (1998).
- [8] F.D. Murnaghan. Finite deformation of elastic solids. N.Y. (1951).
- [9] M. Kumar. Physica **B212**, 391 (1995).
- [10] V.G. Bar'akhtar, E.V. Zarochentsev, E.P. Troitskaya. Theory of adiabatic potential and atomic properties of simple metals. Gordon & Breach, London (1999). 317 p.
- [11] В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФНТ **8**, 1, 94 (1982).
- [12] В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФТТ **23**, 6, 1581 (1981).
- [13] 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.
- [14] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. ФТТ **17**, 102 (1975).
- [15] F. Clementi, C. Roetti. Roothan-Hartree-Fock atomic wave functions. At. Data Nucl. Data Table **14**, 3–4 (1974). P. 177.
- [16] M. Taravillo, V.G. Baonza, J. Nunez, M. Caceres. Phys. Rev. **B54**, 7034 (1996).
- [17] M.S. Anderson, R.O. Fugate, C.A. Swenson. J. Low Temp. Phys. **10**, 345 (1973).

- [18] R.J. Hemley, C.S. Zha, H.K. Mao, A.P. Jephcoat, L.W. Finger, D.F. Cox. *Phys. Rev.* **B39**, 16, 11 820 (1989).
- [19] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. Ю.В. Еремейченкова. *МФИНТ* **21**, 3 (1999).
- [20] N.H. March. *Advances in high pressure research*. Vol. 3 / Ed. by R.S. Bradley. Acad. Press, N. Y. (1969). P. 241.
- [21] J.C. Boettger. *Phys. Rev.* **B33**, 8, 6788 (1986).
- [22] M.S. Anderson, C.A. Swenson. *J. Phys. Chem. Sol.* **36**, 145 (1975).
- [23] M. Ross, H.K. Mao, J.A. Hu, P.M. Bell. *J. Chem. Phys.* **85**, 1028 (1986).
- [24] А.В. Тулуб, В.Ф. Братцев, М.В. Пак. *Оптика и спектроскопия* **74**, 464 (1993).
- [25] H. Shimizu, N. Saitoh, S. Sasaki. *Phys. Rev.* **B57**, 230 (1998).
- [26] K.A. Goettel, J.H. Eggert, J.F. Silvera, M.C. Moss. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 665 (1989)