

10,11

***Ab initio* теория уравнения состояния сжатых кристаллов инертных газов**

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

¹ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина

² Луганский национальный университет им. Тараса Шевченко, Луганск, Украина

E-mail: pilipenko.katerina@mail.ru

(Поступила в Редакцию 19 апреля 2017 г.)

Исследуются неэмпирические уравнения состояния сжатых кристаллов инертных газов Ne, Ar, Kr и Xe на основе полученного ранее из первых принципов адиабатического потенциала. Парный и трехчастичный короткодействующие потенциалы отталкивания рассчитаны методом Хартри–Фока в базе локализованных функций с точной ортогонализацией их друг к другу и не содержат экспериментально определяемых параметров. Проведено сравнение теории с экспериментом и результатами расчетов других авторов. Анализ предложенных уравнений состояния при больших сжатиях показал важность учета трехчастичного взаимодействия и слагаемых с высшими степенями по интегралу перекрытия в сжатом неоне и достаточность парного потенциала и квадратичного приближения при ортогонализации функций в тяжелых кристаллах инертных газов.

DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45302.134

1. Введение

Всестороннее исследование свойств сжатых кристаллов при всевозрастающих давлениях вызывает большой интерес, начиная с конца прошлого века, что связано с развитием технологий, позволяющих в лабораторных условиях добиться высоких давлений [1].

Кристаллы инертных газов (КИГ) являются простейшими молекулярными кристаллами, поэтому их часто используют в качестве модельных объектов для изучения ряда фундаментальных проблем физики твердого тела, относящихся к динамике решетки, многоэлектронным эффектам, фазовым превращениям, наук о Земле и планетах, а также для разработки и усовершенствования новых расчетных методов.

Особое внимание привлекает исследование упругих свойств сжатых КИГ, поскольку они применяются в качестве передаточных сред в ячейках алмазных наковален (diamond-anvil cell — DAC). Такое применение КИГ ограничивается давлением металлизации, которое растет в ряду Xe, Kr, Ar и Ne. В настоящее время экспериментально известно давление металлизации для Xe, $p_m = 132$ GPa [2]. Давление, создаваемое в DAC, составляет 300 GPa [1] и продолжает увеличиваться, поэтому изучение при высоких давлениях свойств легких КИГ, в частности Ne и Ar, представляет научный и практический интерес.

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

При комнатной температуре уравнение состояния кристаллического Ne экспериментально изучалось с ис-

пользованием техники DAC в работах [3] до $p = 14.4$ GPa, в [4] до $p = 110$ GPa, в [5] до $p = 208$ GPa. В 2010 г. вышла работа [6], в которой были проведены исследования структуры и уравнения состояния неона под давлением до 237 GPa.

Теоретические описания изотерм в широкой области давлений основываются на полуэмпирических уравнениях состояния с параметрами, определяемыми при нормальном давлении [7–15]. Наиболее успешным считается уравнение состояния Винета [8], для которого необходимо знание 4 параметров: 1) изотермического объемного модуля при нулевом давлении; 2) его производной по давлению; 3) объема при $p = 0$ и 4) термического расширения при $p = 0$. Надежность этих уравнений ограничена тем давлением, до которого справедливы использованные при их выводе экспериментальные величины и соотношения. В области давлений, пока не доступных эксперименту, предсказательную ценность будут иметь *ab initio* EOS.

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

В работе [20] на основе *ab initio* расчетов адиабатического потенциала получено неэмпирическое уравнение состояния. Энергия парного короткодействующего потенциала отталкивания была рассчитана в приближении Хартри–Фока в базисе локализованных функций с точной ортогонализацией их друг к другу и кластерным разложением для ортогонализирующей матрицы. Такой способ вычисления ортогонализирующей матрицы достигается суммированием определенных подпоследовательностей ряда по S . Это позволяет снять ограничение $S \ll 1$ и получить EOS и другие характеристики кристаллов при относительных сжатиях $u = \Delta V/V_0$ ($\Delta V = V_0 - V(p)$, $V_0 = V$ при $p = 0$), близких к единице.

В работе [21] исследовались короткодействующие многочастичные силы, обусловленные перекрытием электронных оболочек атома. В настоящей работе на основе полученного неэмпирического трехчастичного потенциала отталкивания рассчитывается EOS сжатых кристаллов инертных газов при высоких давлениях.

2. Общая форма уравнения состояния

Под уравнением состояния тела в самом общем случае будем понимать связь между тензорами напряжений t_{ij} и дилатации u_{ij} при заданной температуре (или энтропии, см., например, [22] с. 25–27)

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

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

Свободная энергия $F(x)$ является функцией тензора дилатации $F(T, x) = F(T, X, u_{ij})$, описывающего переход от начального состояния $\{X\}$ к состоянию $\{x\}$. В общем случае в любой микроскопической модели свободная энергия является функцией объема элементарной ячейки Ω и векторов прямой (\mathbf{R}) и обратной (\mathbf{g}) решеток $F(T, x) = F(\Omega, \mathbf{R}, \mathbf{g})$. 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 ГЦК)-структурой свободная энергия зависит только от двух параметров: объема ячейки Ω и отношения c/a , и уравнение состояния принимает вид

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

Для кубического кристалла $c/a \equiv 1$, и второе уравнение в (3) обращается в тождество. Выведем уравнение состояния $p(u)$ при $T = 0$, пригодное при больших гидростатических сжатиях. Выражение для энергии

кристалла U получим в виде (детали расчета см. в работах [23,24])

$$U = \min \bar{H} = \text{const} + \sum_l \left\{ \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^9 \frac{1}{2\beta_{44}} (Q_{\alpha\beta}^l)^2 + \beta^l \cdot \mathbf{P}^l + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}^l Q_{\alpha\beta}^l - \frac{1}{2} \sum_{l'} \left[\frac{C}{|\mathbf{r}^{ll'}|^6} + \frac{C'}{|\mathbf{r}^{ll'}|^8} + \frac{C''}{|\mathbf{r}^{ll'}|^{10}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{l'} K(\mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l \mathbf{P}^{l'}, Q_{\alpha\beta}^{l'}) + \frac{1}{2} \sum_{l'}^{n.n.} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) \right\}. \quad (4)$$

В этом выражении \mathbf{P}^l и $Q_{\alpha\beta}^l$ — индуцированные движением ядер дипольный и квадрупольный моменты атома в узле l . Первые 4 члена описывают деформацию электронных оболочек (α и β_{44} — коэффициенты дипольной и квадрупольной поляризуемостей). Следующие три члена дают силы Ван-дер-Ваальса. K — кулоновское (в классическом смысле) взаимодействие всех диполей \mathbf{P}^l и квадрупольей $Q_{\alpha\beta}^l$ между собой. Наконец, короткодействующие силы определены формулой

$$E_{sr}^l = \frac{1}{2} \sum_{l'}^{n.n.} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) = \sum_{l'} \langle 00 | \hat{H}_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + \alpha (\beta^l)^2 + \sum_{\alpha\beta}^9 \beta_{44} (D_{\alpha\beta}^l)^2 - 2 \left(\sum_i \frac{1}{\Delta_i} \sum_{l'} \langle 00 | \hat{H}_{sr}^{ll'} | i0 \rangle \right)^2, \quad (5)$$

$$\beta^l = \frac{1}{\alpha} \sum_i \sum_{l'}^{n.n.} \frac{\langle 0 | \mathbf{P}^l | i \rangle \langle i0 | \hat{H}_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + c.c.}{E_i - E_0},$$

$$D_{\alpha\beta}^l = \frac{1}{\beta_{44}} \sum_i \sum_{l'}^{n.n.} \frac{\langle 0 | \hat{Q}_{\alpha\beta}^l | i \rangle \langle i0 | \hat{H}_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + c.c.}{E_i - E_0}.$$

Матричные элементы дипольных и квадрупольных моментов имеют вид

$$\langle 0 | \mathbf{P}^l | i \rangle = \int \psi_0^l \cdot \mathbf{P}^l \psi_i^l d\tau, \quad \langle 0 | \hat{Q}_{\alpha\beta}^l | i \rangle = \int \psi_0^l \cdot \hat{Q}_{\alpha\beta}^l \psi_i^l d\tau.$$

Флуктуационные деформации электронных оболочек атомов в дипольном приближении не вносят вклад в упругие постоянные первого (EOS) и второго порядков. Они влияют только на упругие постоянные высших порядков, начиная с четвертого порядка по смещениям ядер (см. [20] и ссылки там). Вклад деформации электронных оболочек атома в квадрупольном приближении в модули упругости второго порядка подробно рассмотрены в работах [25–27]. Поэтому в настоящей работе будем рассматривать только первое слагаемое в (5). В одноэлектронном приближении многоэлектронные волновые функции атомов $|0\rangle = \psi_0^l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots)$ можно представить в виде детерминантов, построенных на волновых функциях электронов изолированного атома и удовлетворяющих уравнению Хартри–Фока (приближение Хартри–Фока).

3. Многочастичное короткодействующее взаимодействие в приближении Хартри–Фока

Выражение для энергии кристалла, состоящего из нейтральных атомов, записанное в приближении Хартри–Фока через одноэлектронную матрицу плотности $\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}'; \{\mathbf{l}\})$, где \mathbf{r} — координата электрона, $\{\mathbf{l}\}$ — положение ядер решетки, имеет вид [28]

$$E_{sr}^l = T_e + U_C + U_{ex} + U_{en} + U_{nn}, \quad (6)$$

где $T_e(\{\mathbf{l}\})$ — кинетическая энергия электронов кристалла; $U_C(\{\mathbf{l}\})$ и $U_{ex}(\{\mathbf{l}\})$ — энергия электрон-электронного кулоновского и обменного взаимодействий; U_{en} и U_{nn} — энергия электрон-ядерного и межъядерного взаимодействий.

В базе атомных орбиталей, точно ортогонализированных друг к другу по Левдину, матрица плотности $\rho(\mathbf{r}'|\mathbf{r}; \{\mathbf{l}\})$ примет вид [28,21]

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}'|\mathbf{r}; \{\mathbf{l}\}) = & 2 \sum_{\mathbf{l}s} \left\{ \varphi_s(\mathbf{r}' - \mathbf{l}) \varphi_s^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}) \right. \\ & \left. - \sum_{\mathbf{l}'s'} \varphi_{s'}(\mathbf{r}' - \mathbf{l}') P_{s's'}^{\mathbf{l}'\mathbf{l}} \varphi_{s'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}) \right\}, \\ \mathbf{P} = & \mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S})^{-1}, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{l}) = |\mathbf{l}s\rangle$ — волновая функция электрона изолированного атома (атомная орбиталь), центрированная на узле \mathbf{l} решетки кристалла в состоянии с номером s (\mathbf{l} и \mathbf{l}' пробегает все N узлов), \mathbf{P} — ортогонализующая матрица, \mathbf{I} — единичная матрица, \mathbf{S} — матрица интегралов перекрытия с элементами

$$S_{s's}^{\mathbf{l}'\mathbf{l}} = \langle \mathbf{l}'s' | \mathbf{l}s \rangle \text{ при } \mathbf{l} \neq \mathbf{l}'; \quad S_{s's}^{\mathbf{l}'\mathbf{l}} = 0 \text{ при } \mathbf{l} = \mathbf{l}'. \quad (8)$$

Записанное через орбитали электронов изолированных атомов $|\mathbf{l}s\rangle$ и ортогонализующую матрицу выражение для энергии короткодействующего отталкивания атомов кристалла будет [21] иметь следующий вид:

$$E_{sr} = E^{(0)} + \Delta E(\mathbf{P}) + \Delta E(\mathbf{P}^2), \quad (9)$$

где $E^{(0)}$ — энергия межатомного взаимодействия в пренебрежении ортогонализацией орбиталей соседних атомов, $\Delta E(\mathbf{P})$ — ортогонализационная поправка, линейная по \mathbf{P} , $\Delta E(\mathbf{P}^2)$ — поправка, квадратичная по \mathbf{P} . В выражении для E_{sr} (9)

$$E^{(0)} = \sum_{\mathbf{l}} E_a^{\mathbf{l}} + \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{m}}' \left\langle \mathbf{l}s | V_{en}^{\mathbf{m}} + V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \right\rangle. \quad (10)$$

Здесь штрих у знака суммы означает $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$; далее по тексту $\mathbf{l} \neq \mathbf{l}' \neq \mathbf{m}, \mathbf{l} \neq \mathbf{l}' \neq \mathbf{m} \neq \mathbf{m}'$.

Первое слагаемое в (10) представляет сумму энергий изолированных атомов, не зависящую от межатомных

расстояний в кристалле. Ее можно включить в начало отсчета энергии. Второе слагаемое в (10) состоит из двухцентровых интегралов — матричных элементов от потенциала электрон-ионного взаимодействия $V_{en}^{\mathbf{m}}$, потенциала нейтрального изолированного атома $V_0^{\mathbf{m}}$ и потенциала обменного межатомного взаимодействия $V_{ex}^{\mathbf{m}}$, построенных на атомных орбиталях $|\mathbf{l}s\rangle$.

Выражения для энергии кристалла (9) содержат различные типы многоцентровых интегралов, соответствующие различным видам межатомных сил в кристалле. Слагаемое $E^{(0)}$ (10) содержит только парные силы, т.е. двухцентровые интегралы; поправка $\Delta E(\mathbf{P})$ — как двухцентровые интегралы, так и трехцентровые. Поправка $\Delta E(\mathbf{P}^2)$ содержит интегралы, начиная от одноцентровых и кончая четырехцентровыми.

Тогда выражение для энергии E_{sr} (9) электронов кристалла можно записать в виде разложения по степеням интеграла перекрытия S

$$E_{sr} = E^{(0)} + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 + W_6. \quad (11)$$

Здесь W_2 — ортогонализационная поправка, квадратичная по S

$$\begin{aligned} W_2 = & -2 \sum_{\mathbf{l}'}' \sum_{s's'} P_{s's'}^{\mathbf{l}'\mathbf{l}'} \langle \mathbf{l}'s' | V_0^{\mathbf{l}'} + V_{ex}^{\mathbf{l}'} | \mathbf{l}s \rangle \\ & - \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{s's'tt'} P_{s's'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{m}s \mathbf{l}t \rangle, \end{aligned} \quad (12)$$

где $\langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{m}s \mathbf{l}t \rangle = \int \varphi_{s'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}) \varphi_{t'}^*(\mathbf{r}' - \mathbf{m}) v_C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{l}') \varphi_t(\mathbf{r}' - \mathbf{m}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$, $v_C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$, e — заряд электрона.

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

$$\begin{aligned} W_3 = & -2 \sum_{\mathbf{l}'}' \sum_{s's'} P_{s's'}^{\mathbf{l}'\mathbf{l}'} (I - S)_{s's}^{\mathbf{l}'\mathbf{l}'} \varepsilon_{\mathbf{l}s} \\ & - 2 \sum_{\mathbf{l}'}' \sum_{s's'} P_{s's'}^{\mathbf{l}'\mathbf{l}'} \left\langle \mathbf{l}'s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m}' \neq \mathbf{l}'} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle \\ & - 2 \sum_{\mathbf{l}'\mathbf{m}} \sum_{s's'tt'} P_{s's'}^{\mathbf{l}'\mathbf{m}} P_{tt'}^{\mathbf{l}'\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}s \mathbf{l}'t \rangle, \end{aligned} \quad (13)$$

где $\varepsilon_{\mathbf{l}s}$ — энергия хартри-фоковской орбитали $\varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{l})$.

Выражения для $W_4 - W_6$ не приводим вследствие их громоздкости (см. [21]).

4. Неэмпирический трехчастичный короткодействующий потенциал отталкивания

В [29] энергия рассчитывалась в прямом пространстве со следующими приближениями: 1) атомные орбитали на разных узлах ортогонализированы с точностью до S^2

Таблица 1. Параметры парного межатомного потенциала $V = E^{(0)} + W_2 + V_{lr}$ для КИГ

КИГ	Ne		Ar		Kr	Xe
	M4	M2	M1	M2	M2	M2
$A_4 \cdot 10^4$	24.8	20.69	26.17	26.17	32.67	47.51
$A_3 \cdot 10^4$	11.52	-4.2	1.05	1.05	-15.83	-21.81
$A_2 \cdot 10^4$	2.27	-6.24	-2.81	-2.81	-40.48	-98.16
$A_1 \cdot 10^4$	0.42	-0.87	-10.46	-10.46	-21.14	-34.62
$A_0 \cdot 10^4$	0.5	0.44	20.7	20.7	2.59	2.92
α	13.31	11.04	12.01	12.01	12.5	12.8
β	4.9	4.9	0	8	6	7.5
A	0.413	0.413	0	0.127	0.089	0.075
C	9.34	9.34	82.79	82.79	160.27	348.72
$C' \cdot 10^{-2}$	0.731	0.731	11.820	11.820	25.729	242.191
$C'' \cdot 10^{-2}$	3.729	3.729	100.902	100.902	70.183	831.116

Примечание. В модели M4 A_i и α рассчитаны с использованием точной ортогонализации атомных орбиталей $W_2(CE)$ (12) и в приближении первых соседей. В моделях M2 и M1 парный короткодействующий потенциал рассчитан на атомных орбиталях, ортогонализированных в приближении $S^2(W_2(S^2))$; учтены первые соседи, дальнедействующий потенциал V_{lr} рассчитан по формуле (15).

включительно; 2) отличным от нуля считается только самый большой интеграл перекрытия $S_\sigma = S_{np_z}^l S_{np_z}^{l'}$ ($n = 2, 3, 4, 5$ для Ne, Ar, Kr и Xe); 3) из всех многоцентровых матричных элементов выделялись двухцентровые и парные взаимодействия между атомами; 4) всюду применено приближение ближайших соседей.

Выходом за рамки приближений 1 и 3 является использование точной ортогонализации по Левдину в W_2 (12) и учет трехчастичного взаимодействия W_3 (13).

В работе [20] потенциал короткодействующего отталкивания $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$ для Ne рассчитывается из первых принципов в приближении Хартри–Фока и в базе точно ортогонализированных атомных орбиталей с помощью кластерного разложения (cluster expansion — CE) Абаренкова–Антоновой, впервые предложенного для расчета матрицы электронной плотности в ионных кристаллах [30]. Нижайший порядок кластерного разложения — приближение двухчастичных кластеров, выборочно учитывает слагаемые всех порядков по S , поскольку содержит матрицу (7).

В расчетах были использованы таблицы атомных орбиталей Клименти–Розетти [31]. Для остальных кристаллов Ar, Kr и Xe достаточно провести ортогонализацию атомных орбиталей в приближении S^2 [20].

Зависимость $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$ (10), (12) от межатомного расстояния в кристалле интерполируется методом наименьших квадратов в виде удобного выражения (погрешность составляет 1%)

$$V_{sr} = E^{(0)} + W_2 = V_{sr}(y) = (A_4 y^4 + A_3 y^3 + A_2 y^2 + A_1 y + A_0) \exp(-\alpha y), \quad (14)$$

где $y = r/r_0 - 1$, $r_0 = a\sqrt{2}$ — расстояние между ближайшими соседями в несжатом кристалле.

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

$$V_{lr}(y) = -\frac{C}{r^6} [1 + f(y)], \quad f(y) = A \exp(-\beta y), \quad (15)$$

где C — константа Ван-дер-Ваальса, $f(y)$ — функция, обусловленная перекрытием электронных оболочек атомов. Результаты расчетов приведены в табл. 1 [20,21,29].

Двухцентровые кулоновские интегралы, входящие в W_3 (13), также были рассчитаны точно на основе таблиц [31]. Найденные при этом закономерности были использованы для аппроксимации трех- и четырехцентровых интегралов произведениями соответствующих интегралов перекрытия.

Тогда для случая, когда атомы l, l', l'' образуют равнобедренный треугольник, и для $S \ll 1$ выражение W_3 (13) можно привести к виду [21]

$$W_3 = -\sum_{l'l''} \left(S(r^{l'l''}) \right)^2 f(r_1), \quad f(r_1) = \frac{S(r_1)}{r_1}, \quad r_1 = \left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{l''} \right|, \quad (16)$$

где $S = S_{np_z np_z}^{l'l''}$ — наибольший из интегралов перекрытия между внешними np -орбиталями электронов. В отличие

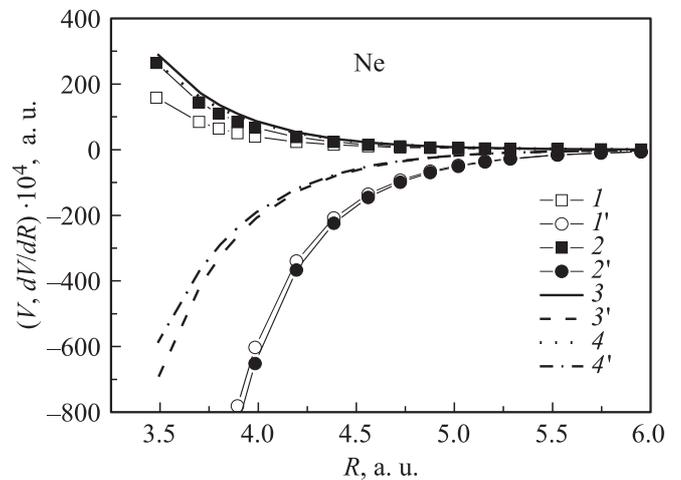


Рис. 1. Межатомные короткодействующие потенциалы и их производные для Ne. 1 — неэмпирический парный короткодействующий потенциал $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$, рассчитанный в модели M4 [20]; 1' — его первая производная по расстоянию; 2 — неэмпирический суммарный потенциал $V_{sr} = E^{(0)} + W_2 + W_3$ с учетом трехчастичного взаимодействия; 2' — его первая производная по расстоянию; 3 — короткодействующая часть парного эмпирического потенциала Азиза–Слэймана (Aziz–Slaman) U_p [32]; 3' — его первая производная по расстоянию; 4 — эмпирический суммарный потенциал, включающий в себя короткодействующие части парного потенциала Азиза–Слэймана и трехчастичного потенциала Слетера–Кирквуда [12,32,33] $U = U_p - |U_{lr}| = U_p - A \exp[-\alpha_{lr}(3a\sqrt{2})] \times (1 + 3 \cos^3 \frac{\pi}{3})$; 4' — первая производная суммарного потенциала по расстоянию.

от парного потенциала $W_2(r^{II'})$ трехчастичный потенциал W_3 зависит не только от $r^{II'}$ и $r^{III'}$, но и от $(\mathbf{r}^{II'} \cdot \mathbf{r}^{III'})$.

Как показано на рис. 1, наши короткодействующие потенциалы для Ne (парный $V_{sr}(S^2) = E^{(0)} + W_2$ и с учетом трехчастичного взаимодействия $V_{sr}(S^3) = E^{(0)} + W_2 + W_3$) хорошо согласуются с соответствующими лучшими эмпирическими потенциалами [12,32,33] в широкой области сжатия до $u = 0.8$ ($R = a\sqrt{2} = 3.5$ а.е.). Однако мы видим, что их первые производные значительно отличаются, начиная со сжатий $u \approx 0.6$, соответствующих давлению $p \approx 30$ ГПа.

5. Расчет и обсуждение уравнений состояний кристаллов инертных газов

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

$$p(T, V) = p_{stat}(V) + p_e^*(T, V) + p^*(T, V) + p_{zp}(V) + p_{na}(T, V). \quad (17)$$

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 V_{sr} и дальнего действия V_{lr} . 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/θ) всегда мало при больших давлениях, так как θ 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 [22]

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

где $\omega_{\mathbf{q}\lambda}$ и $\gamma_{\mathbf{q}\lambda}$ — частота и микроскопический параметр Грюнайтзена фонона с волновым вектором \mathbf{q} и поляризацией λ . Как показывают оценки (см. приближенную формулу для γ в [34]), параметр Грюнайтзена мал (по сравнению с масштабами изменения давления) и меняется с объемом, как логарифм. Фононные частоты меняются сильнее, чем $\gamma_{\mathbf{q}\lambda}$, но слабее, чем по линейному закону [22]. Поэтому давление нулевых колебаний незначительно по сравнению с p_{stat} , и его относительный вклад уменьшается с ростом сжатия. Например, в работе [18] показано, что вклады нулевых колебаний в Ne при 6 и 600 ГПа составляют 10 и 1% соответственно.

Это также хорошо заметно по сближению изотерм с ростом давления, наблюдаемому экспериментально во многих материалах (см., например, [34]). Аналогичное поведение имеет давление $p_{na}(T=0)$, но оно еще меньше за счет наличия фононных частот в знаменателях интегралов [22].

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

$$E_{coh} = 6E_{sr}(a\sqrt{2}) + 3E_{sr}(2a) + W_3(a) - \frac{1}{2a^6} \left[F_6(0,0)C + \frac{1}{a^2} F_8(0,0)C' + \frac{1}{a^4} F_{10}(0,0)C'' \right], \quad (18)$$

где $E_{sr} = E^{(0)} + W_2$; $F_n(0,0)$ представляют решеточные суммы от $1/r^n$ ($n=6, 8, 10$) и равны соответственно 1.80674; 0.80001 и 0.38472 [24].

Тогда EOS определяется выражением

$$p = -\frac{\partial E}{\partial \Omega} = -\frac{e^2}{2a^4} [H(a) + \delta H - 2R_t + 0.30112B + 0.13335B' + 0.06412B''], \quad (19)$$

где $R_t = -\frac{a}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da}$; $W_3(a) = -24S^2(a\sqrt{2})f(\frac{\sqrt{6}}{2}a)$; $B = \frac{6C}{a^5e^2}$; $B' = \frac{8C'}{a^7e^2}$; $B'' = \frac{10C''}{a^9e^2}$.

В модели M2 считается $C \rightarrow C[1 + f(y)]$, согласно (15),

$$H(a) = \frac{2ax}{a^2} \frac{dV_{sr}}{dr} - AB \frac{6 + \beta x}{24} \exp[-\beta(x-1)], \quad x = \frac{r}{r_0},$$

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

S_i, f_i — выражаются через первые и вторые производные от интеграла перекрытия $S(r^{II'})$ по модулю аргумента [35,36].

В работе [20] для Ne даны параметры двухчастичного взаимодействия в зависимости от сжатия, рассчитанные с учетом точной ортогонализации атомных орбиталей (модель M4) и во втором порядке по S (модель M2) [37]. Показано, что до сжатий $u \approx 0.3$ величина H примерно одинакова в обеих моделях, при $u \approx 0.7$ величина $H(CE)$, рассчитанная в M4, меньше $H(S^2)$ на $\sim 30\%$.

Для Ne и остальных КИГ (Ar, Kr, Xe) были выполнены расчеты изотерм при больших сжатиях в работе [20] с парным неэмпирическим короткодействующим потенциалом.

Таблица 2. Безразмерные параметры парного и трехчастичного взаимодействий для Ne в зависимости от сжатия

$\Delta V/V_0$	$H \cdot 10^2$		$\delta H \cdot 10^2$	$F \cdot 10^2$		$R_f \cdot 10^2$	$B \cdot 10^2$	$B' \cdot 10^2$	$B'' \cdot 10^2$
	$V_{sr}(S^2)$	$V_{sr}(CE)$		$V_{sr}(S^2)$	$V_{sr}(CE)$				
0	-1.278	-1.320	-0.024	-0.134	-0.133	0.010	4.244	2.500	0.900
0.1	-1.863	-1.873	-0.041	-0.197	-0.197	0.018	5.058	3.197	1.235
0.2	-2.833	-2.738	-0.072	-0.301	-0.302	0.032	6.156	4.208	1.758
0.3	-4.533	-4.147	-0.131	-0.483	-0.486	0.060	7.690	5.746	2.624
0.4	-7.719	-6.584	-0.252	-0.827	-0.834	0.118	9.943	8.234	4.167
0.5	-14.213	-11.190	-0.510	-1.542	-1.558	0.250	13.473	12.599	7.200
0.6	-28.972	-21.163	-1.107	-3.241	-3.272	0.567	19.543	21.206	14.062
0.7	-68.004	-48.031	-2.613	-8.191	-8.169	1.417	31.566	41.495	33.333
0.8	-199.124	-151.358	-6.742	-28.582	-27.452	3.974	62.045	106.874	112.499

На рис. 2–5 приведены уравнения состояния кристаллов ряда Ne–Xe, рассчитанные по формуле (19) с параметрами из табл. 2, экспериментальные значения [4,5,38–44] и результаты расчетов других авторов [8,16,45]. Для сравнения мы привели результаты расчетов работы [20]. Для всех кристаллов Ne, Ar, Kr и Xe при небольших сжатиях $u \leq 0.45$ результаты наших расчетов EOS во всех моделях и расчеты других авторов совпадают с экспериментом.

Как видно из рис. 2 [46,47], для сжатия $0.45 \leq u \leq 0.65$ результаты расчетов EOS в модели M2 с короткодействующим потенциалом $V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^2) + W_3(S^3)$ лежат выше экспериментальных данных, и с ростом давления погрешность увеличивается. Для того же интервала сжатий результаты расчетов EOS

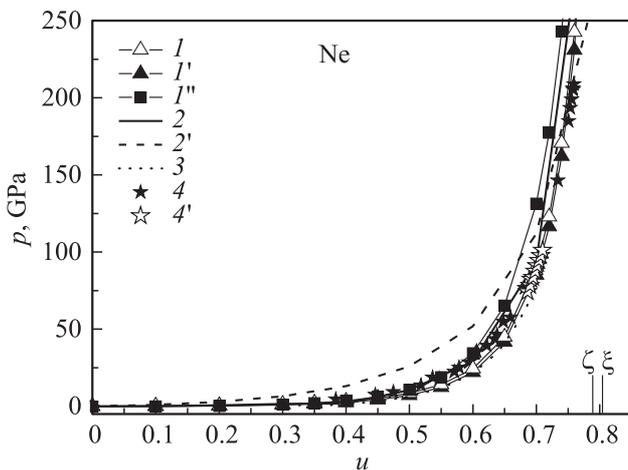


Рис. 2. Уравнения состояния для кристаллического Ne. I — расчет EOS в модели M4 на основе парного потенциала; I' — расчет EOS настоящей работы с учетом трехчастичного взаимодействия в модели M4; I'' — расчет EOS настоящей работы с учетом трехчастичного взаимодействия в модели M2; 2 и 2' — эмпирический расчет EOS Винета [8] и Поирриера [45] соответственно; 3 — *ab initio* расчет EOS с помощью DFT–LDA [16]; эксперимент 4 [5], 4' [4]. Вертикальными линиями обозначены расчетные величины сжатия металлизации: ζ — расчет [46] (соответствующее давление $p_m = 540$ GPa), ξ — расчет [47] ($p_m \approx 1$ TPa).

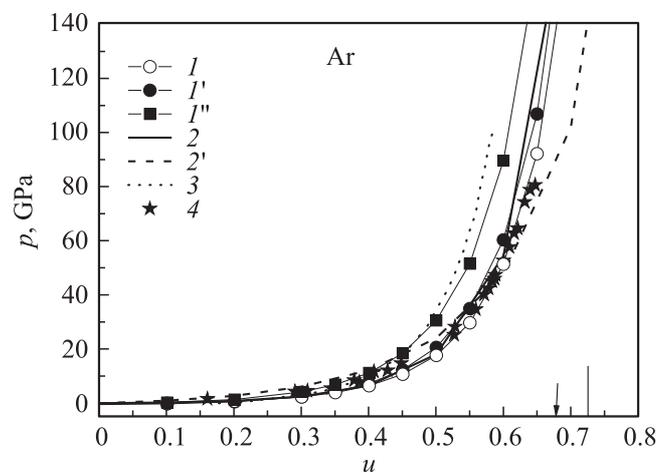


Рис. 3. Уравнения состояния для кристаллического Ar. I — расчет EOS в модели M1 на основе парного потенциала; I' — расчет EOS настоящей работы с учетом трехчастичного взаимодействия в модели M1; I'' — расчет EOS настоящей работы с учетом трехчастичного взаимодействия в модели M2; 2, 2' и 3 — то же, что на рис. 2; 4 — эксперимент [38]. Стрелкой обозначена расчетная величина сжатия структурного ГЦК–ГПУ перехода [48] ($p = 220$ GPa). Вертикальной линией обозначена расчетная величина сжатия металлизации [48] ($p_m = 510$ GPa).

в модели M4 с потенциалом $V_{sr} = E^{(0)} + W_2(CE) + W_3(S^3)$, ($W_2(CE)$ учитывает точную ортогонализацию волновой функции по формуле (12) с помощью кластерного разложения Абаренкова–Антоновой [30]), идут несколько ниже эксперимента и вклад трехчастичного взаимодействия почти незаметен. При $u \geq 0.65$ сжатии лучше всего согласуются с экспериментом настоящие расчеты EOS в модели M4 с учетом вклада трехчастичного взаимодействия.

В Ar (рис. 3 [48]) EOS лучше всего описывается в самой простой модели M1 ($A = \beta = 0$, учет только первых соседей) на основе парного $V_{sr}(S^2) = E^{(0)} + W_2$ или трехчастичного $V_{sr}(S^3) = E^{(0)} + W_2 + W_3$ короткодействующих потенциалов отталкивания. Эти результаты близки между собой, но в интервале сжатий

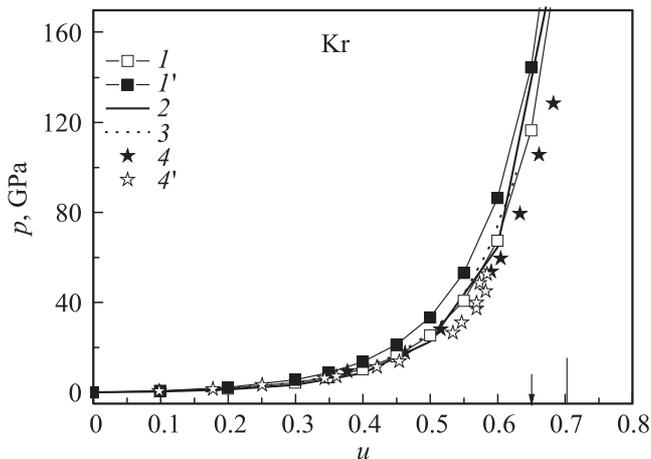


Рис. 4. Уравнения состояния для кристаллического Kr. 1 — расчет EOS в модели M2 на основе парного потенциала; 1' — расчет EOS настоящей работы с учетом трехчастичного взаимодействия в модели M2; 2 и 3 — то же, что на рис. 2; эксперимент 4 [39], 4' [40]. Стрелкой обозначена расчетная величина сжатия структурного ГЦК–ГПУ перехода [48] ($p = 130$ GPa). Вертикальной линией обозначена расчетная величина сжатия металлизации [48] ($p_m = 310$ GPa).

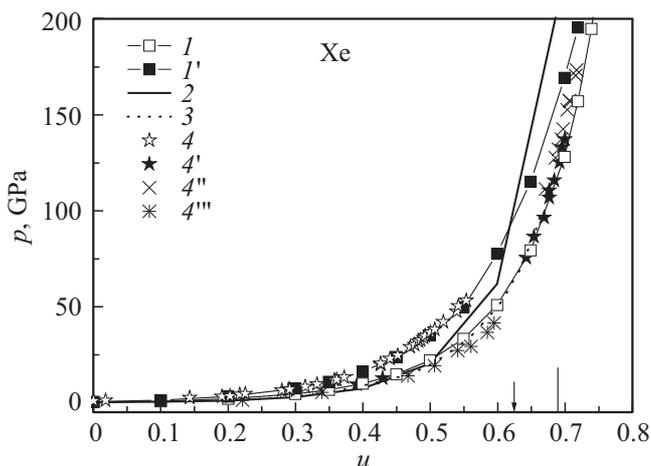


Рис. 5. Уравнения состояния для кристаллического Xe. 1–3 — то же, что на рис. 4; эксперимент 4 [41], 4' [42], 4'' [43], 4''' [44]. Стрелкой обозначена экспериментальная величина сжатия структурного ГЦК–ГПУ перехода, соответствующая давлению $p = 75$ GPa [42]. Вертикальной линией обозначена средняя экспериментальная величина сжатия металлизации [2] (p_m от 121 до 138 GPa).

$0.45 \leq u \leq 0.65$ расчет с парным потенциалом ложится немного ниже экспериментальных значений, а учет вклада трехчастичного взаимодействия улучшает согласие с экспериментом. При $u \geq 0.6$ расчеты EOS на основе парного V_{sr} немного лучше согласуются с экспериментом.

В Kr (рис. 4 [48]) для описания уравнения состояния достаточно парного потенциала, учет трехчастичного взаимодействия не улучшает согласия (завышает) рас-

считанного EOS с экспериментом, начиная со сжатия $u \geq 0.4$.

Как видно из рис. 5 [2,42], для Xe экспериментальные значения [41–44] несколько различаются между собой. Наши расчеты на основе парного и трехчастичного неэмпирических короткодействующих потенциалов ложатся в пределах этих экспериментов.

Для всех кристаллов ряда Ne–Xe расчеты EOS Винета [8] и других авторов [7,12,13], использующие 4 и более экспериментальных параметров, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными (за исключением [45]), особенно для тяжелых КИГ. Ab initio расчеты DFT–LDA [16] также близки к эксперименту (несколько ниже) для всех КИГ в широком интервале давления.

6. Заключение

В работе [20] дан анализ ряда полуэмпирических уравнений состояния в применении к сильно сжатому кристаллу (в области мегабарных давлений). Наилучшее согласие с имеющимся экспериментом демонстрирует уравнение состояния Винета [8] для Ne до сжатий $u \leq 0.7$, для Ar, Kr и Xe — до $u \leq 0.6$. При более сильном сжатии для всех КИГ наблюдается заметное отклонение (завышение) от эксперимента. Чтобы улучшить согласие теории и эксперимента при больших сжатиях, авторы [45] предлагают новое уравнение состояния, основанное на EOS Бирча–Мурнагана [7]. Уравнение состояния в работе [45] выводится с использованием логарифмического напряжения Генки и, по мнению авторов, должно быть эквивалентно EOS типа Винета [8] при малых деформациях, но вести себя лучше при больших. Как видно из рис. 2 и 3, можно согласиться с этим в случае Ar, но не в случае Ne. В работе [11] анализируются 5 феноменологических уравнений состояний [7,8,45,49,50] для твердых тел (Ne, Ar, Cu, Al, LiH и MgO) при очень сильном сжатии, причем больше всего критикуется EOS [45], как метод его получения, так и результаты расчета.

Уравнения состояния КИГ, полученные в работе [20] на основе парного хартри-фоковского короткодействующего отталкивания, хорошо описывают имеющиеся эксперименты. Как показано в [20], для построения потенциала Ne необходимо рассмотрение парных слагаемых высших степеней по S (модель M4), в то время как для остальных кристаллов достаточен учет членов $\sim S^2$ (модель M1, M2). Это объясняется тем, что потенциал V_{sr} , состоящий из большого количества как положительных, так и отрицательных слагаемых

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

для 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 $\sim S^2$.

Учет трехчастичного взаимодействия в EOS Ne визуально трудно классифицировать, поэтому мы рассчитали относительную погрешность для 14 экспериментальных точек в различных моделях. Как оказалось, для сжатий $0.518 \leq u \leq 0.606$ наилучшие результаты (погрешность 2.6%) получаются при расчете EOS с использованием парного потенциала и точно ортогонализированных волновых функций ($W_2(CE)$) с учетом вторых соседей и трехчастичного взаимодействия. Для сжатий $0.696 \leq u \leq 0.758$ также нужен парный потенциал $W_2(CE)$, трехчастичное взаимодействие и достаточно первых соседей (погрешность 5.8%). Фактически это означает, что наши результаты в том и другом случаях ложатся в пределах погрешности эксперимента.

На примере Kг видно, что учет трехчастичного взаимодействия завывает результаты расчетов EOS и ухудшает согласие с экспериментом по сравнению с расчетом на основе парного потенциала $W_2(S^2)$ (модель M2). Вероятно, в этом случае при более точном учете характера взаимодействия желательнее парный потенциал, так же как в Ne, считать более точно с использованием кластерного разложения для ортогонализующей матрицы (модель M4). Однако нет смысла усложнять расчеты, и общий вывод можно сделать в пользу расчетов EOS для тяжелых КИГ на основе эффективных парных потенциалов, как это было показано в работе [20]. Как и ранее, на основе расчетов объемно зависящих модулей упругости [35,36,51] и фононных частот [51,52], по результатам этой работы, видно, что трехчастичное взаимодействие за счет перекрытия электронных оболочек атома остается малым на фоне парного даже при высоких давлениях.

В заключение отметим, что в уравнения состояния (модуль упругости первого порядка) в отличие от модулей упругости второго порядка не входят слагаемые, описывающие деформацию электронных оболочек, которые присутствуют в адиабатическом потенциале (4). Видимо, с этим связано достаточно успешное описание EOS КИГ методами DFT, на основе эмпирических потенциалов и эмпирически установленных зависимостей между различными термодинамическими величинами. Однако учет деформации электронных оболочек в дипольном и квадрупольном приближениях принципиально важен в расчетах фононных частот, сдвиговых модулей упругости и, конечно, в отклонении от соотношения Коши [51]. Во всех этих случаях вклады от трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек входят с различными знаками и в разных пропорциях, поэтому не представляется возможным с помощью одного параметра (как это делается в различных эмпирических моделях трехчастичного взаимодействия) или введением в адиабатический потенциал дополнительных слагаемых (например, нулевых колебаний в потенциале Лундквиста) адекватно описать всю совокупность динамических и термодинамических свойств в широком интервале давлений.

Список литературы

- [1] R.J. Hemley, H.K. Ashcroft. *Phys. Today* **51**, 26 (1998).
- [2] K.A. Goettel, J.H. Eggert, I.F. Silvera, W.C. Moss. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 665 (1989).
- [3] L.W. Finger, R.M. Hazen, G. Zou, H.K. Mao, P.M. Bell. *Appl. Phys. Lett.* **39**, 892 (1981).
- [4] R.J. Hemley, C.S. Zha, A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.W. Finger, D.E. Cox. *Phys. Rev. B* **39**, 11820 (1989).
- [5] A. Dewaele, F. Datchi, P. Loubeyre, M. Mezouar. *Phys. Rev. B* **77**, 094106 (2008).
- [6] K. Takemyra, T. Watanuki, K. Ohwada, A. Machida, A. Ohmura, K. Aoki. *J. Phys.: Conf. Ser.* **215**, 012017 (2010).
- [7] F. Birch. *J. Geophys. Res.* **57**, 227 (1952).
- [8] P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, L.R. Smidth. *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 1941 (1989).
- [9] M. Kumar. *Physica B* **212**, 391 (1995).
- [10] Z.H. Fang. *Phys. Rev. B* **58**, 20 (1998).
- [11] S. Gaurav, B.S. Sharmu, S.B. Sharma, S.C. Upadhyaya. *Physica B* **322**, 328(2002).
- [12] Yu.A. Freiman, S.M. Tretyak. *Low Temp. Phys.* **33**, 719 (2007).
- [13] S. Gupta, S.C. Goyal. *Sci. China Ser. D: Earth Sci.* **52**, 10, 1599 (2009).
- [14] P. Bonnet. *Physica B* **492**, 50 (2016).
- [15] P. Loubeyre. *Phys. Rev. B* **37**, 5432 (1988).
- [16] T. Tsuchiya, K. Kawamura. *J. Chem. Phys.* **117**, 12, 5859 (2002).
- [17] N.D. Drummond, R.J. Needs. *Phys. Rev. B* **73**, 024107 (2006).
- [18] P. Schwerdtfeger, A. Hermann. *Phys. Rev. B* **80**, 064106 (2009).
- [19] Y. He, X. Tang, Y. Pu. *Physica B* **405**, 4335 (2010).
- [20] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **43**, 7, 1292 (2001).
- [21] Е.П. Троицкая, Вал. В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко. *ФТТ* **53**, 8, 1555 (2011).
- [22] 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.
- [23] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **13**, 1135 (1971).
- [24] О.Н. Болонин, К.Б. Толпыго. *ФТТ* **15**, 1674 (1973).
- [25] Е.П. Троицкая, Вал. В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко. *ФТТ* **54**, 6, 1172 (2012).
- [26] Е.П. Троицкая, Вал. В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко. *ФТТ* **55**, 2, 347 (2013).
- [27] Е.П. Троицкая, Вал. В. Чабаненко, Е.А. Пилипенко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко. *ФТТ* **55**, 11, 2218 (2013).
- [28] 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.
- [29] В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **23**, 6, 1581 (1981).
- [30] И.В. Абаренков, К.Б. Антонова. *ФТТ* **20**, 2, 565 (1978).
- [31] F. Clementi, C. Roetti. *Roothan-Hartree-Fock atomic wave functions.* *At. Data Nucl. Data Table* **14**, 3–4 (1974). P. 177.
- [32] R.A. Aziz, M.J. Slaman. *Chem. Phys.* **130**, 187 (1989).
- [33] I.F. Silvera, V.V. Goldman. *J. Chem. Phys.* **69**, 4209 (1978).
- [34] M. Taravillo, V.G. Baonza, J. Nunez, M. Caceres. *Phys. Rev. B* **54**, 7034 (1996).
- [35] V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, Ie.Ie. Gorbenco, E.A. Pilipenko. *Phys. Status Solidi B* **251**, 4, 774 (2014).

- [36] V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Ie.Ie. Gorbenko, E.A. Pili- penko, V.V. Chabanenko. *Phys. Status Solidi B* **252**, 709 (2015).
- [37] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **17**, 102 (1975).
- [38] M. Ross, H.K. Mao, P.M. Bell, J.A. Xu. *J. Chem. Phys.* **85**, 2, 1028 (1986).
- [39] A.P. Jephcoat. *Nature* **393**, 355 (1998).
- [40] И.В. Александров, А.Н. Зисман, С.М. Стишов. *ЖЭТФ* **92**, 657 (1987).
- [41] A.N. Zisman, I.V. Aleksandrov, S.M. Stishov. *Phys. Rev. B* **32**, 484 (1985).
- [42] A.P. Jephcoat, H.-k. Mao, L.W. Finger, D.E. Cox, R.J. Hemley, C.-s. Zha. *Phys. Rev. Lett* **59**, 23, 2670 (1987).
- [43] R. Reichlin, K.E. Brister, A.K. McMahan, M. Ross, S. Martin, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 6, 669 (1989).
- [44] D. Errandonea, B. Schwager, R. Boehler, M. Ross. *Phys. Rev. B*, **65**, 214110 (2002).
- [45] J.P. Poirier, A. Tarantola. *Phys. Earth Planet. Inter.* **109**, 1 (1998).
- [46] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **44**, 1309 (2002).
- [47] N.H. March. In: *Advances in high pressure research. V. 3* / Ed. R.S. Bradley. Academic Press, N.Y. (1969). P. 241.
- [48] I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier. *Phys. Rev. B* **52**, 15, 165 (1995).
- [49] J. Shanker, S.S. Kushwah, P. Kumar. *Physica B* **239**, 337 (1997).
- [50] J. Nana, K. Suito. *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 67 (1996).
- [51] Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко. *ФНТ* **42**, 526 (2016).
- [52] Е.П. Троицкая, Вал. В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пи- липенко. *ФТТ* **57**, 114 (2015).