

Ab initio расчеты трехчастичного взаимодействия в криокристаллах под давлением

Е.Е. Горбенко², И.В. Жихарев^{1,2}, Е.П. Троицкая¹, Вал.В. Чабаненко¹, Н.В. Кузовой¹

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Национальная академия наук Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

²Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина
E-mail: e_g81@mail.ru

Статья поступила в редакцию 31 января 2011 г.

Исследованы короткодействующие многочастичные силы, обусловленные перекрыванием электронных оболочек атомов. Требование ортогональности волновых функций соседних атомов кристалла приводит к появлению слагаемых в потенциальной энергии, зависящих от координат трех, четырех и т.д. ближайших атомов. Получено выражение для энергии электронной подсистемы кристалла в приближении Хартри–Фока в базисе атомных орбиталей, точно ортогонализированных на разных узлах кристалла. Короткодействующий трехчастичный потенциал рассчитывается из первых принципов и предлагается его простая форма. Трехчастичные силы, возникающие вследствие ортогонализации волновых функций, изменяют ход дисперсионных кривых при всех \mathbf{k} , в частности, нарушая соотношение Коши. Получено хорошее согласие теоретического и экспериментального отклонений от соотношения Коши для Ag в широком интервале давлений.

Досліджено короткодійучі багаточасткові сили, обумовлені перекриванням електронних оболонок атомів. Вимога ортогональності хвильових функцій сусідніх атомів кристала приводить до появи доданків у потенційній енергії, що залежать від координат трьох, чотирьох та ін. найближчих атомів. Отримано вираз для енергії електронної підсистеми кристала в наближенні Хартри–Фока в базисі атомних орбіталей, точно ортогоналізованих на різних вузлах кристала. Короткодійучий трьохчастковий потенціал розраховується з перших принципів і пропонується його проста форма. Трьохчасткові сили, що виникають через ортогоналізацію хвильових функцій, змінюють хід дисперсійних кривих при всіх \mathbf{k} , зокрема, порушуючи співвідношення Коші. Отримано добре узгодження теоретичного й експериментального відхилень від співвідношення Коші для Ag у широкому інтервалі тисків.

PACS: **62.50.-p** Эффекты высокого давления в твердых телах и жидкостях;
62.65.+k Акустические свойства твердых тел;
64.10.+h Общая теория уравнений состояния и фазовое равновесие;
64.30.+t Уравнения состояния специфических веществ.

Ключевые слова: кристаллы инертных газов, высокое давление, трехчастичное взаимодействие, уравнение состояния, упругие модули, соотношение Коши.

1. Введение

Кристаллы инертных газов (КИГ) по сравнению с другими криокристаллами представляют собой относительно простую систему для изучения, поскольку состоят из атомов с замкнутыми электронными оболочками. Особый интерес к КИГ связан с их свойствами при высоких давлениях, позволяющими интенсивно использовать их в качестве передаточных сред в ячейках алмазных наковален [1,2]. Несмотря на то что при нормальных условиях в КИГ преобладает парное взаи-

модействие, трехчастичным взаимодействием также нельзя пренебрегать, тем более если речь идет о свойствах при высоких давлениях. При высоких давлениях силы борн-майерского короткодействующего отталкивания (определяемые электронной структурой атомов кристалла) велики по сравнению с силами притяжения (определяемыми типом химической связи). Об этом, например, свидетельствует хорошее согласие с экспериментом уравнения состояния (EOS, equation of state) Винета [3] для широкого круга веществ с разными типами химической связи [3,4].

В работе [5] на основе парного потенциала Азиса–Слэймана [6] и трехчастичной модели Лубера [7,8] получены EOS крио кристаллов ряда Не–Хе в прекрасном согласии с экспериментом в мегабарной области. Если EOS, объемно зависимые модули упругости и некоторые другие свойства можно достаточно успешно описать с помощью эффективного парного потенциала, то отклонение от соотношения Коши, в принципе, невозможно воспроизвести на основе парного потенциала (см. [9] и ссылки там).

В настоящей работе рассматривается крио кристалл, состоящий из нейтральных атомов, между которыми действуют силы борн-майерского короткодействующего отталкивания и силы притяжения Ван-дер-Ваальса [10,11]. Конкретные расчеты проделаны для КИГ. Получено выражение для энергии короткодействующего отталкивания в приближении Хартри–Фока с учетом всего ряда по интегралам перекрытия атомных орбиталей на разных узлах кристалла. В качестве малого параметра выбран наибольший интеграл перекрытия S волновых функций электронов соседних атомов.

В несжатом кристалле $S \ll 1$ с уменьшением межатомного расстояния этот интеграл экспоненциально растет [12], однако оставаясь меньше единицы. В нижайшем приближении по S рассчитывается короткодействующий трехчастичный потенциал и проведено сравнение полученного неэмпирического потенциала с современными лучшими эмпирическими потенциалами.

Метод расчета адиабатического потенциала крио кристаллов и приближения, лежащие в его основе, изложены в разд. 2. В разд. 3 рассчитывается межатомный трехчастичный потенциал и предложена его простая форма. В разд. 4 получены модули упругости и соотношения Коши с учетом трехчастичного взаимодействия. Сравнение наших результатов для Не и Аг с экспериментом и другими теориями в широкой области давлений даны в разд. 4. В конце статьи подводятся итоги.

2. Короткодействующие силы в приближении Хартри–Фока

Выражение для энергии кристалла, состоящего из нейтральных атомов, которое записано в приближении Хартри–Фока на основе атомных орбиталей, ортогонализированных друг к другу по Левдину, имеет вид [11,13]

$$E_{sr} = E^{(0)} + \Delta E(\mathbf{P}) + \Delta E(\mathbf{P}^2), \quad (1)$$

где $E^{(0)}$ — энергия межатомного взаимодействия в пренебрежении ортогонализацией орбиталей соседних атомов, $\Delta E(\mathbf{P})$ — ортогонализационная поправка, линейная по \mathbf{P} [13], $\Delta E(\mathbf{P}^2)$ — поправка, квадратичная по \mathbf{P} . В выражении для E_{sr} (1)

$$E^{(0)} = \sum_{\mathbf{l}} E_a^{\mathbf{l}} + \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{m}}' \langle \mathbf{l}s | V_{en}^{\mathbf{m}} + V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle, \quad (2)$$

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{m} пробегает все N узлов). Здесь и далее по тексту штрих у знака суммы означает $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$.

Первое слагаемое в (2) представляет сумму энергий изолированных атомов, не зависящую от межатомных расстояний в кристалле. Ее можно включить в начало отсчета энергии. Второе слагаемое в (2) 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 $|\mathbf{l}s\rangle$.

Ортогонализационная поправка к энергии кристалла (1), линейная по \mathbf{P} , имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta E(\mathbf{P}) = & -2 \sum_{\mathbf{l}'} \sum_{s's'} P_{ss'}^{\mathbf{l}'} (I - S)_{s's}^{\mathbf{l}'} \varepsilon_{\mathbf{l}s} - 2 \sum_{\mathbf{l}'} \sum_{s's'}' \langle \mathbf{l}'s' | V_0^{\mathbf{l}'} + V_{ex}^{\mathbf{l}'} | \mathbf{l}s \rangle - \\ & - 2 \sum_{\mathbf{l}s's'} P_{ss'}^{\mathbf{l}'} \left\langle \mathbf{l}'s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}} (\mathbf{v}_0^{\mathbf{m}} + \mathbf{v}_{ex}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle - 2 \sum_{\mathbf{l}'} \sum_{s's'}' P_{ss'}^{\mathbf{l}'} \left\langle \mathbf{l}'s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'} V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}} \right| \mathbf{l}s \right\rangle. \end{aligned} \quad (3)$$

Ортогонализационная поправка в (1), квадратичная по \mathbf{P} , имеет вид

$$\Delta E(\mathbf{P}^2) = 2 \sum_{\mathbf{l}''\mathbf{m}\mathbf{m}'} \sum_{s's't'} P_{ss'}^{\mathbf{l}''} P_{t't}^{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \{ 2 \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}'t' | v_C | \mathbf{m}t \mathbf{l}s \rangle - \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}'t' | v_C | \mathbf{l} \mathbf{s} \mathbf{m}t \rangle \}, \quad v_C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (4)$$

Исследуем поведение различных слагаемых в (2)–(4) при сжатии кристалла. Следуя [10], малым параметром для оценок выберем модуль наибольшего интеграла перекрытия S волновых функций электронов соседних атомов. Разложение элементов матрицы

$\mathbf{P} = \mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S})^{-1}$ по степеням матрицы интегралов перекрытия S имеет вид

$$P_{ss'}^{\mathbf{l}'} = S_{ss'}^{\mathbf{l}'} + O(S^2), \quad P_{ss'}^{\mathbf{l}''} = -(S^2)_{ss'}^{\mathbf{l}''} + O(S^3). \quad (5)$$

Тогда выражение для энергии E_{sr} (1) электронов кристалла можно записать в виде разложения по степеням интеграла перекрытия S :

$$E_{sr} = E^{(0)} + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 + W_6. \quad (6)$$

Здесь W_2 — ортогонализационная поправка, квадратичная по S :

$$W_2 = -2 \sum_{\Pi'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\Pi'} \left\langle \mathbf{l}'s' \left| V_0^{\mathbf{l}'} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{l}'} \right| \mathbf{l}s \right\rangle - \sum_{\Pi'm} \sum_{ss'tt'} P_{ss'tt'}^{\Pi'm} \langle \mathbf{l}s'mt' | v_C | \mathbf{m}slt \rangle, \quad (7)$$

где

$$\langle \mathbf{l}smt | v_C | \mathbf{m}slt \rangle = \int \varphi_s^*(\mathbf{r}-\mathbf{l}) \varphi_t^*(\mathbf{r}'-\mathbf{m}) v_C(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \varphi_s(\mathbf{r}-\mathbf{m}) \varphi_t(\mathbf{r}-\mathbf{l}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}',$$

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

$$W_3 = -2 \sum_{\Pi'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\Pi'} (I-S)_{s's}^{\Pi'} \varepsilon_{\mathbf{l}s} -$$

$$-2 \sum_{\Pi'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\Pi'} \left\langle \mathbf{l}'s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'} (V_0^{\mathbf{l}'} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{l}'}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle -$$

$$-2 \sum_{\Pi'm} \sum_{ss'tt'} P_{ss'tt'}^{\Pi'm} \langle \mathbf{l}'s'mt' | v_C | \mathbf{l}s't \rangle. \quad (8)$$

Аналогично для W_4, W_5, W_6 (см. подробнее в [11]).

3. Простая форма неэмпирического короткодействующего трехчастичного межатомного потенциала

Выражение (8) в пределе малых $S \ll 1$ переходит в выражение W_3 , впервые полученное в [10]. Следуя работе [10], получим приближенную формулу трехчастичного взаимодействия в случае, когда атомы l, l', l'' образуют равносторонний треугольник:

$$W_3 = \frac{1}{2} \sum_{ll'l''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \left[S_{\alpha\beta}^{ll'} S_{\alpha\gamma}^{ll''} S_{\beta\gamma}^{l'l''} \left(\varepsilon_\gamma + \frac{8}{|\mathbf{r}^{ll''}|} + \frac{2}{|\mathbf{r}^{l'l''} - \frac{1}{2}\mathbf{r}^{ll''}|} \right) + S_{\alpha\beta}^{ll'} S_{\alpha\gamma}^{ll''} \left(-\frac{5}{6} \langle l'\beta l''\gamma | v_C | l'\beta l''\gamma \rangle - \langle l'\beta l''\gamma | v_C | l'\gamma l''\beta \rangle \right) - 4 S_{\alpha\beta}^{ll'} \langle l'\beta | V_0^{\mathbf{l}''} | l\alpha \rangle \right]. \quad (9)$$

Используя рассчитанные на основе таблиц [14] двухчастичные интегралы (в выражении (9) учитываются только $2p$ -электроны, $\alpha = \beta = \gamma = z$, ось Oz направлена на ближайший атом [10,11] и трехчастичный по приближенной форме [15]), приведем W_3 к форме, полученной в работе [16] с определенным видом $f(\mathbf{r}^l, \mathbf{r}^{l'}, \mathbf{r}^{l''})$:

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

$$f \left(\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2}\mathbf{r}^{ll''} \right| \right) = \frac{S \left(\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2}\mathbf{r}^{ll''} \right| \right)}{\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2}\mathbf{r}^{ll''} \right|}, \quad (10)$$

где $S = S_{zz}^{ll'}$ — наибольший из интегралов перекрытия.

Заметим, что более тщательный анализ интегралов, входящих в W_3 (9), на основе проведенных расчетов [15] позволил уточнить зависимость $W_3 \sim |S|^3 / d$ (W_3 — трехчастичное взаимодействие, d — межатомное расстояние) в отличие от $W_3 \sim |S|^3$ [10], что существенно для исследования свойств сжатых кристаллов.

На рис. 1 [5,6,17,18] приведены рассчитанные нами короткодействующие потенциалы: двухчастичный V_{sr} и трехчастичный W_3 , а также лучшие эмпирические потенциалы в зависимости от межатомного расстояния $d = a\sqrt{2}$, где a — половина ребра куба (см. [5] и ссылки там).

Как видно на рисунке, парный потенциал $V_{sr}(S^2)$, рассчитанный нами на атомных орбиталях, ортогонализированных на разных узлах с точностью S^2 (на рисунке обозначен цифрой 1), достаточно хорошо согласуется с лучшим парным эмпирическим потенциалом Азиза–Слэймана [6,17] (на рис. 1 цифра 6). Рассчитанный нами суммарный потенциал $V_{sr}(S^2) + W_3$ (кривая 4) и суммарный эмпирический потенциал (кривая 8) еще лучше согласуются между собой.

4. Уравнение колебаний и модули упругости с учетом трехчастичных сил. Соотношение Коши

Ввиду малости $S(r^{ll'})$ будем сохранять в сумме (10) только слагаемые, в которых l, l', l'' — ближайшие соседи (сохранение слагаемых, где l, l' — вторые соседи, не имеет смысла, так как в сравнении с двухчастичным взаимодействием вторых соседей получили бы

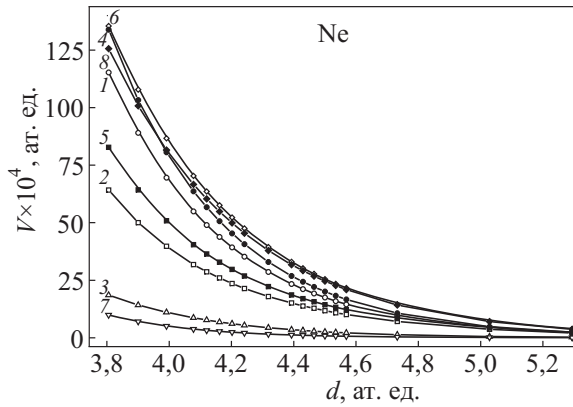


Рис. 1. Межатомные короткодействующие потенциалы Ne: 1 — рассчитанный нами парный потенциал $V_{sr}(S^2)$, в приближении S^2 ; 2 — расчет $V_{sr}(S^n)$ с учетом всего ряда по $S(7)$; 3 — рассчитанный нами трехчастичный потенциал W_3 (10); 4 и 5 — суммарные потенциалы $V_{sr}(S^2) + W_3$ и $V_{sr}(S^n) + W_3$ соответственно; 6 — короткодействующая часть парного потенциала Азиза–Слэймана U_p [6,17]; 7 — короткодействующая часть трехчастичного потенциала Слэтера–Кирквуда $|U_{tr}| = A \exp[-\alpha_{tr}(3a\sqrt{2})] \times (1 + 3 \cos^3 \frac{\pi}{3})$ [18]; 8 — суммарный потенциал $U_p - |U_{tr}|$.

слагаемое порядка $S^2(r^{ll'})$. Дифференцируя (10) по смещению u^l , находим силу, а потом, подставляя $u^l \sim e^{ikr^l}$, — ее фурье-компоненту F_α . После суммирования по l', l'' получим слагаемые двух типов. Первые из них имеют ту же зависимость, что и обусловленную парным взаимодействием. Это приведет к некоторым добавкам δH и δG к параметрам H и G . Если переопределить их соответствующим образом, то они уже не могут быть выражены через первую и вторую производные от парного потенциала [10]. Трехчастичные поправки δH и δG , приводящие к нецентральности парного взаимодействия, имеют вид

$$\delta H = -64a^3 S(r_1) \times [2S_2(r_1)f_2(r_2) + 3S(r_1)f_2(r_2) - 2S_1(r_1)f_1(r_2)], \quad (11)$$

$$\delta G = -64a^3 [2S(r_1)S_3(r_1)f_2(r_2) + S_1^2(r_1)f_2(r_2) + 4S(r_1)S_1(r_1)f_1(r_2) + 9S^2(r_1)f_3(r_2)], \quad (12)$$

где $r_1 = a\sqrt{2}$ — расстояние между ближайшими соседями; $r_2 = a\sqrt{6}/2$; S_1, S_2 — функции от первой производной S , а S_3 — от второй производной S , аналогично f_1, f_2 и f_3 [15].

Помимо этого, (10) приводит к появлению нового слагаемого с новой зависимостью от \mathbf{k} :

$$F_x = \frac{e^2}{a^3} V_0 p_x (1 - \cos k_1 \cos k_2), \quad (13)$$

$$V_0 = 128 \frac{a^3}{e^2} \left[S(r) \frac{a}{r} \frac{dS(r)}{dr} \right]_{r=a\sqrt{2}} \left[\frac{a}{R} \frac{dS(R/2)}{dR} \right]_{R=a\sqrt{6}} \quad (14)$$

Разлагая выражение (12) для малых k в ряд, видим, что в упругом модуле типа Браггера C_{11} новых членов оно не даст, а в C_{44} и C_{12} вклады рассматриваемых трехчастичных сил будут равны по величине, но с противоположными знаками. Поэтому

$$C_{12} = \frac{e^2}{2a^4} \left[-\frac{V_0}{2} - H + \frac{G}{2} - 0,86472B \right], \quad (15)$$

$$C_{44} = \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{V_0}{2} + H + \frac{G}{2} - 0,26247B \right]. \quad (16)$$

Модули C_{12} и C_{44} удобно записать через модули типа Бирча $C_{12} = B_{12} - p$ и $C_{44} = B_{44} + p$. На рис. 2 представлены сдвиговые модули упругости Бирча B_{12} и B_{44} для ГЦК Ag. Модуль B_{12} довольно хорошо описывается

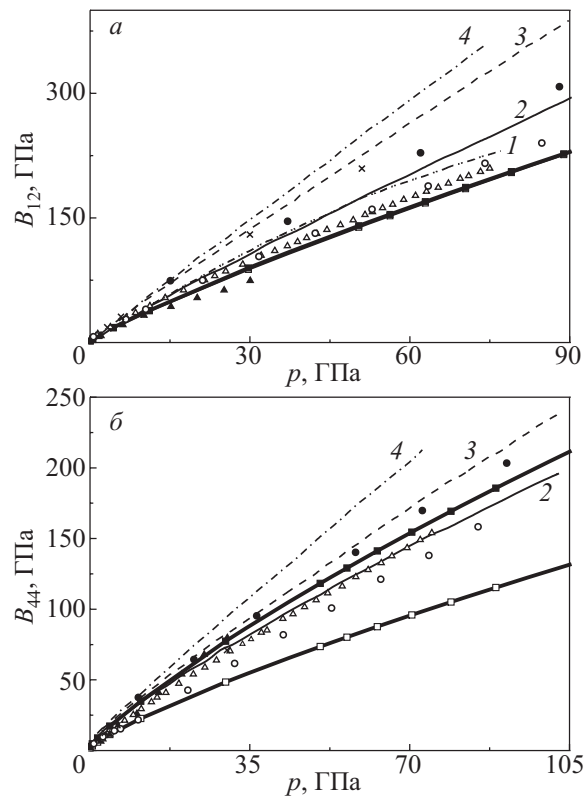


Рис. 2. Зависимости от давления сдвиговых модулей упругости B_{12} (а) и B_{44} (б) для Ag: \square — теория с учетом парного центрального взаимодействия $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$ (7); \blacksquare — настоящие расчеты с учетом трехчастичного взаимодействия W_3 (10); \circ [20] и \bullet [23] — расчеты в DFT; кривые 1 [21] и 2 [9] — расчеты в многочастичных моделях; линии 3, 4 [9] и \times [24] — расчеты с парными потенциалами Букингема, Леннарда-Джонса и Азиза-Чена соответственно; \blacktriangle [24] и Δ [19] — экспериментальные результаты.

как парным, так и трехчастичным взаимодействием (см. рис. 2,а). Видно, что B_{12} , рассчитанный нами, находится в хорошем согласии с экспериментом [19] и другими расчетами (например, [20]). Как видно на рис. 2,б, трехчастичный вклад существенно улучшает согласие с экспериментом рассчитанного нами сдвигового модуля B_{44} . Наши расчеты близки также и к первопринципным расчетам в DFT (density functional theory), которые хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Из расчетов с помощью полуэмпирических потенциалов наиболее близкими к эксперименту являются EDO (environment-dependent overlap) [21] и EAM (embedded atom method) [9].

Из условия равновесия

$$H = -0,3612B - \delta H + 2R_t, \quad R_t = \frac{a^2}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da} > 0 \quad (17)$$

следует, что отклонение от соотношения Коши δ имеет вид

$$\delta = C_{12} - C_{44} = \frac{e^2}{2a^4} [2\delta H - V_0 - 4R_t], \quad (18)$$

где δH определяется формулой (11).

На рис. 3 [9,22,23] приведено δ для Ne, рассчитанное нами по формуле (18) с параметрами трехчастично-

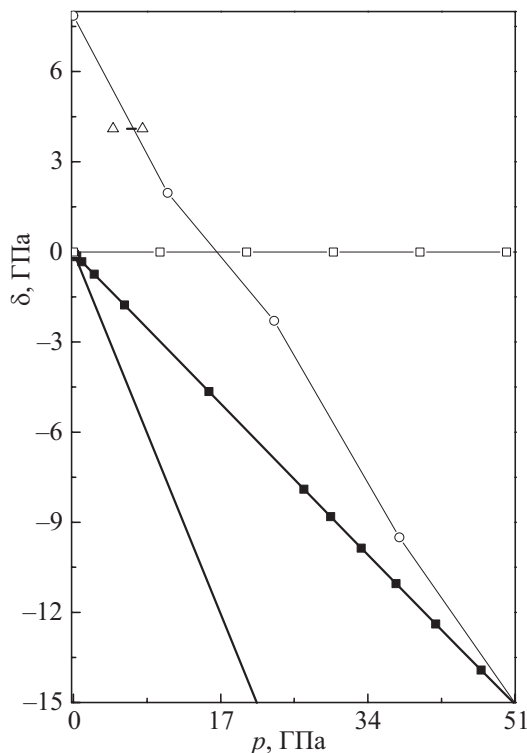


Рис. 3. Зависимость от давления отклонения от соотношения Коши δ для Ne: \square — теория с учетом парного центрального взаимодействия; \blacksquare — настоящие расчеты с учетом трехчастичного взаимодействия (18); Δ — экспериментальные результаты [22]; сплошная линия — расчет методом EAM [9] и \circ — расчет в DFT [23].

го взаимодействия из [15]. Провести сравнение теории с экспериментом для Ne затруднительно из-за ограниченности области исследования $5 \text{ ГПа} < p < 7 \text{ ГПа}$, где $\delta \approx 5 \text{ ГПа}$ [22]. *Ab initio* расчеты в DFT [23] близки к нашим в отличие от теории [9]. Расчет [9], выполненный методом EAM на основе эмпирического потенциала Букенгэма, дает большую отрицательную величину δ .

На рис. 4 [19–21,24] приведено δ для Ag, рассчитанное нами по формуле (18) с параметрами трехчастичного взаимодействия из [15]. Как видно на рис. 4, результаты нашего расчета δ для Ag достаточно хорошо согласуются как с результатами эксперимента [24], так и с результатами более позднего эксперимента [19] во всем интервале давлений p от 0 до 70 ГПа. Расчеты [9,20,21] достаточно хорошо описывают эксперимент [19] и близки к *ab initio* расчетам в DFT [23]. Расчеты [23] лучше, чем наши, согласуются с экспериментальным δ для Ne, но, на наш взгляд, хуже в случае Ag.

5. Заключение

Представленное в работе исследование многочастичного взаимодействия касается только короткодействующей части адиабатического потенциала. Как указывалось ранее [16,25], следует учитывать также трехчастичное дальнее действие Аксилеруда–Теллера,

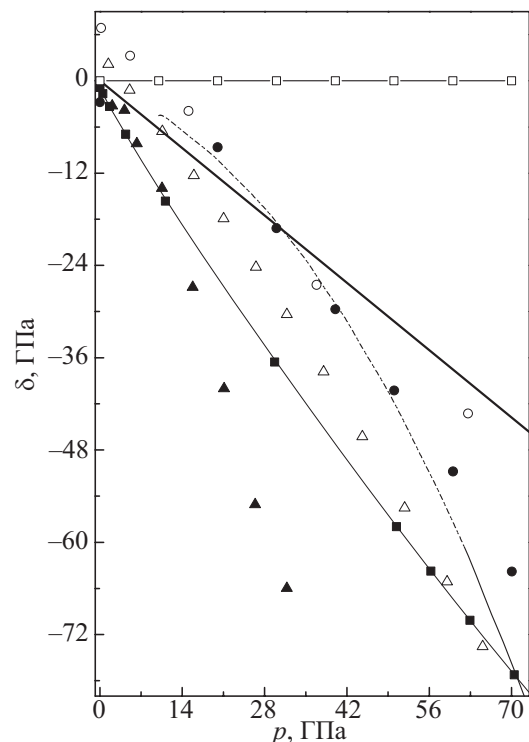


Рис. 4. Зависимость от давления отклонения от соотношения Коши δ для Ag: \square — теория с учетом парного центрального взаимодействия; \blacksquare — настоящие расчеты с учетом трехчастичного взаимодействия (18); Δ и \blacktriangle — экспериментальные результаты [19] и [24]; \circ , — — —, сплошная линия и \bullet — расчеты [23], [21], [9] и [20] соответственно.

взаимное деформирующее действие электронных оболочек атомов в дипольном и квадрупольном приближениях и др. Учет квадрупольного взаимодействия приведет к дополнительному положительному вкладу в δ (см. [26] и ссылки там), который будет иметь существенное значение в тяжелых кристаллах инертных газов (Kr, Xe). В случае легких кристаллов, таких как Ne и Ar, достаточно проведенного рассмотрения короткодействующего отталкивания, о чем свидетельствует хорошее согласие экспериментального отклонения от соотношения Коши δ , рассчитанного нами для Ar, а также сдвиговых модулей в большом интервале давлений. Подчеркнем еще раз, что δ определяется исключительно параметрами трехчастичного взаимодействия, что делает его незаменимым тестом для проверки *ab initio* расчетов многочастичного взаимодействия.

Таким образом, предложенная простая форма трехчастичного взаимодействия W_3 короткодействующего отталкивания в рамках метода Хартри–Фока, рассчитанная из первых принципов, не содержит подгоночных или вариационных параметров. Полученные нами трехчастичный W_3 и парный W_2 потенциалы (см. [27] и ссылки там) позволяют описывать упругие свойства кристаллов при высоких давлениях в хорошем согласии с экспериментом.

1. M. Ross, H.K. Mao, P.M. Ball, and J.A. Xu, *J. Chem. Phys.* **85**, 1028 (1986).
2. R.J. Hemley and N.W. Ashcroft, *Phys. Today* **51**, 26 (1998).
3. P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, and L.R. Smith, *J. Phys.: Condens. Matter.* **1**, 1941 (1989).
4. J. Nama and K. Suito, *J. Phys.: Condens. Matter.* **8**, 67 (1996).
5. Yu.A. Freiman and S.M. Tretyak, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 719 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 545 (2007)].
6. R.A. Aziz and M.J. Slaman, *Chem. Phys.* **130**, 187 (1989).
7. P. Loubeyre, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1857 (1987).
8. P. Loubeyre, *Phys. Rev.* **B37**, 5432 (1988).
9. E. Pechenic, I. Kelson, and G. Makov, *Phys. Rev.* **B78**, 134109 (2008).
10. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, *ФТТ* **17**, 102 (1975).
11. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, *ФТВД* **20**, №2, 15 (2010).
12. В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова, *ФТТ* **40**, 1464 (1998).
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*, Наукова думка, Киев (1991).
14. F. Clementi and C. Roetti, *Roothan–Hartree–Fock Atomic Wave Functions. At. Data Nucl. Data Table* **14**, 3 (1974).
15. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой, *ФТВД* **20**, №3, 19 (2010).
16. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, *ФТТ* **16**, 795 (1974).
17. M.M. Neuman and M. Zoppi, *Phys. Rev.* **62**, 41 (2000).
18. L.F. Silvera and V.V. Goldman, *J. Chem. Phys.* **69**, 4209 (1978).
19. H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, and S. Sasaki, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4568 (2001).
20. T. Iitaka and T. Ebisuzaki, *Phys. Rev.* **B65**, 012103 (2001).
21. M. Aoki and T. Kurokawa, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 236228 (2007).
22. H. Shimizu, H. Imaeta, T. Kume, and S. Sasaki, *Phys. Rev.* **B71**, 014108 (2005).
23. T. Tsuchiya and K. Kawamura, *J. Chem. Phys.* **117**, 5859 (2002).
24. M. Grimsditch, P. Loubeyre, and A. Polian, *Phys. Rev.* **B33**, 7192 (1986).
25. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, *УФЖ* **19**, 3 (1974).
26. Е.В. Зароченцев, В.И. Орехов, Е.П. Троицкая, *ФТТ* **16**, 2249 (1974).
27. E.V. Zaroquentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, and E.E. Horbenko, *Phys. Status Solidi* **B243**, 2672 (2006).

Ab initio calculations of three-body interaction in cryocrystals under pressure

Ie.Ie. Horbenko, I.V. Zhikharev, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, and N.V. Kuzovoi

Short-range many-body forces obliged to the overlapping of electron shells of atoms are investigated. The requirement for the wave functions neighbor atoms of crystal to be orthogonal adds summands to the potential energy, which depend on coordinates of three, four, etc. nearest atoms. An expression has been derived in the Hartree–Fock approximation for the electron subsystem energy of the crystal, in the basis of atomic orbitals strictly orthogonalized at different crystal sites. The short-range three-body potential is calculated from the first principles, a simple form of the potential is proposed. The three-body forces, originating from the wave-function orthogonalization, change the run of dispersion curves for every \mathbf{k} , violating, in particular, the Cauchy relation. Theoretical and experimental deviation from the Cauchy relation is in good agreement for Ar in a wide pressure range.

PACS: **62.50.–p** High-pressure and shock wave effects in solids and liquids;
62.65.+k Acoustical properties of solids;
64.10.+h General theory of equations of state and phase equilibria;
64.30.+t Equations of state of specific substances.

Keywords: rare-gas crystals, high pressure, many-body interaction, equation of state, elastic moduli, Cauchy relation.