

Многочастичное взаимодействие и деформация электронных оболочек атомов в динамике решетки сжатых атомарных кристаллов

Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
пр. Науки, 46, г. Киев, 03028, Украина
E-mail: pilipenko.katerina@mail.ru*

Статья поступила в редакцию 24 ноября 2015 г., опубликована онлайн 23 марта 2016 г.

Динамика решетки сжатых атомарных кристаллов строится на основе неэмпирической версии квантово-механической теории деформируемых и поляризуемых атомов (модель Толпыго) с учетом многочастичного взаимодействия. Параметры трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек атомов, рассчитанные через интегралы перекрытия атомных орбиталей и их производные, имеют один порядок величин, что свидетельствует о необходимости их совместного рассмотрения. Учет эффектов деформации электронных оболочек атомов в дипольном приближении при расчете фононных частот приводит при больших сжатиях к «размягчению» продольных мод в точках L и X для всего ряда кристаллов Ne–Xe и поперечных мод в направлениях Σ и Λ для Xe. Показано, что наблюдаемое отклонение от соотношения Коши $\delta(p)$ для сжатых атомарных кристаллов невозможно воспроизвести адекватно без учета деформации электронных оболочек атомов в квадрупольном приближении. Вклады от трехчастичного и квадрупольного взаимодействий в кристаллах Ne, Kr и Xe в значительной мере компенсируются, что обеспечивает для $\delta(p)$ слабую зависимость от давления. Получено хорошее согласие с имеющимся экспериментом рассчитанных фононных частот, модулей упругости Бирча и Фукса, отклонения от соотношения Коши для всего ряда кристаллов Ne–Xe в широком интервале давлений.

Динаміка ґратки стиснених атомарних кристаллів будується на основі неемпіричної версії квантово-механічної теорії деформованих і поляризованих атомів (модель Толпіго) з урахуванням багаточасткової взаємодії. Параметри трьохчасткової взаємодії і деформації електронних оболонок атомів, що розраховані через інтеграли перекриття атомних орбіталей та їх похідні, мають один порядок величин, що свідчить про необхідність їх спільного розгляду. Врахування ефектів деформації електронних оболонок атомів в дипольному наближенні при розрахунку фононних частот за умови великого стиснення призводить до «розм'якшення» поздовжніх мод в точках L та X для всіх кристалів ряду Ne–Xe і поперечних мод у напрямках Σ та Λ для Xe. Показано, що спостережуване відхилення від співвідношення Коші $\delta(p)$ для стиснених атомарних кристаллів неможливо відтворити адекватно без урахування деформації електронних оболонок атомів в квадрупольному наближенні. Внески від трьохчасткової та квадрупольної взаємодій в кристалах Ne, Kr та Xe значною мірою компенсуються, що забезпечує для $\delta(p)$ слабку залежність від тиску. Отримано гарну згоду з наявним експериментом розрахованих фононних частот, модулів пружності Бірча і Фукса, відхилення від співвідношення Коші для всього ряду кристалів Ne–Xe в широкому інтервалі тисків.

PACS: **62.50.-p** Высокие давления в твердых телах и жидкостях;
62.65.+k Акустические свойства твердых тел;
64.10.+h Общая теория уравнения состояния и фазовое равновесие.

Ключевые слова: атомарные кристаллы, высокое давление, многочастичное взаимодействие, квадрупольная деформация электронных оболочек атомов.

Статья посвящена светлой памяти Кирилла Борисовича Толпыго, 100-летие со дня рождения которого исполняется 3 мая 2016 г.

1. Введение

Адиабатический потенциал U , необходимый для построения динамики кристаллических решеток, может быть рассчитан из первых принципов либо аппроксимирован известной функцией расстояния, т.е. использован метод межатомных модельных (эмпирических) потенциалов.

Самым популярным и простым является потенциал Леннарда–Джонса с двумя подгоночными параметрами — это наименьшее число параметров, с помощью которых можно описать парное взаимодействие в атомарных кристаллах (кристаллах инертных газов (КИГ)) [1]

$$\phi(r) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (1)$$

Значения подгоночных параметров ϵ , σ могут быть определены из экспериментальных данных, полученных при изучении твердой фазы конкретного инертного газа.

В 80-е годы прошлого века наиболее точным из эмпирических парных потенциалов для КИГ был признан многопараметрический потенциал HFD (Hartree–Fock Dispersion) и его разновидности — потенциалы Азиза–Чена, Азиза–Сламана и др. [2–5]. В рамках различных моделей трехчастичного взаимодействия в кристаллах инертных газов удается довольно успешно описать ГЦК–ГПУ переход, уравнение состояния, фононную дисперсию и упругие свойства, включая отрицательное отклонение от соотношения Коши в КИГ в широкой области давлений (см. [6–10] и ссылки там).

В первопринципных методах не используются подгоночные параметры и феноменологические модели, необходимо знание только элементного состава и геометрии кристаллической решетки. Один из таких методов — метод расчета физических свойств кристалла по теории функционала плотности (density-functional theory (DFT)). Как известно, основной переменной DFT является электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$, которая, согласно теореме Хоэнберга–Кона [11], полностью определяет все свойства электронной структуры системы. Этот метод дает хорошие результаты в сложных системах (см., например, обзор [12] и ссылки там).

За последние 10–15 лет отдельно следует выделить *ab initio* расчеты различных свойств сжатых КИГ на основе DFT [11] и приближения локальной плотности (local density approximation (LDA)) для обменно-корреляционного потенциала [13]. Это работы по упругим свойствам, фазовым переходам, электронной структуре и колебательным свойствам КИГ под давлением [14–18].

Авторы работы [15] предполагают, что увеличение плотности заряда в результате сжатия приведет к улучшению приближения LDA, хотя известно, что это приближение плохо описывает системы, связанные такими слабыми силами, как силы Ван дер Ваальса [19]. Как оказалось, упругие свойства в DFT [15] описываются не совсем точно: теоретическая зависимость отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ не соответствует эксперименту в случае Ne, Kr и Xe [20].

Модельные потенциалы в теории «жестких» атомов могут феноменологически учитывать изменение электронных состояний, обусловленное образованием кристалла из изолированных атомов и смещениями ядер, за счет введения большого числа подгоночных параметров (например, оболочечная модель Дика и Оверхаузера [21]). Это изменение более естественно учитывать добавкой примеси возбужденных состояний к Ψ -функции основного состояния электронной подсистемы. Именно таким путем в пионерских работах Толпыго [22–25] было реализовано адиабатическое приближение в щелочно-галлоидных и гомеополярных кристаллах. Впоследствии указанный метод был применен нами к атомарным кристаллам [26]. Рассмотрение деформируемых электронных оболочек ионов учитывает отклик системы электронов кристалла на колебания ядер. Первоначально рассматривалась только «дипольная» деформация атомов, когда изменение состояния каждого атома характеризовалось всего тремя параметрами — составляющими дипольного момента его электронной оболочки \mathbf{P}_s^l . На этой основе изучались спектры многих кристаллов [27–29]. Для объяснения ряда особенностей фононного спектра щелочно-галлоидных кристаллов оказалось необходимым включить и квадрупольную деформацию атомов [30]. Такое рассмотрение было распространено на кристаллы инертных газов [31,32]. Таким образом, для неметаллических кристаллов оказался возможным единый подход, позволяющий реализовать адиабатическое приближение Борна–Оппенгеймера и явно учесть деформацию электронных оболочек атомов при колебании их ядер. Полученный адиабатический потенциал содержал параметры, которые выражались через определенные матричные элементы гамильтониана электронной подсистемы на атомных функциях. Однако в ранних работах эти параметры адиабатического потенциала не вычислялись и могли быть найдены из различных экспериментов.

В серии работ [33–46], выполненных сотрудниками ДонФТИ за последние 10–15 лет, строится неэмпирическая версия модели Толпыго. Эти работы посвящены изучению межатомного взаимодействия и динамиче-

ской теории решетки ГЦК кристаллов, подвергнутых всестороннему сжатию. Исследование опирается на волновую функцию основного состояния электронной подсистемы, которая, в свою очередь, конструируется из функции основного и возбужденного состояний атомов. При этом требуются не сами волновые функции атомов, а взятые от них интегралы. Это позволяет рассчитать ряд характеристик кристаллов из первых принципов в широком интервале давлений, сопоставить некоторые вычисленные параметры с параметрами, определенными ранее из экспериментов при $p = 0$. Поскольку система многоэлектронная, основным методом анализа выбран метод Хартри–Фока. Он четко сформулирован, достаточно точен и не слишком сложен для реализации на современных компьютерах [47].

Данная работа представляет собой обзор работ за последние 5 лет [39–46] по динамике решетки сжатых атомарных криокисталлов в рамках неэмпирической версии квантово-механической модели деформируемых и поляризуемых атомов.

2. Деформация электронных оболочек при колебаниях решетки и адиабатический потенциал кристалла

Следуя работам [26,32], выведем потенциальную энергию решетки U из среднего гамильтониана электронной подсистемы \bar{H} , минимизируя его по параметрам $c_i^l, c_{ij}^{l'}$, описывающим слабую деформацию электронной волновой функции Ψ . Определим слабодеформированное (благодаря межатомному взаимодействию и смещению ядер) «основное» состояние электронов

$$\Psi_0 = Ac \prod_l \Psi^l, \quad \Psi^l = c_0 \Psi_0 + \sum_{i=1} c_i^l \Psi_i^l, \quad (2)$$

l — номер ячейки (атома), Ψ_0^l — основное состояние l -го изолированного атома, Ψ_i^l — его i -е возбужденное со-

стояние, $|c_i^l| \ll 1$, а также систему двойных скоррелированных возбужденных состояний

$$\Psi_{ij}^{l'l''} = Ac \Psi_i^l \Psi_j^{l''} \prod_{l''} \Psi^{l''}. \quad (3)$$

В состоянии (3) атомы l и l'' возбуждены соответственно на i и j уровни, а остальные атомы l'' слабо деформированы, как это описывает функция Ψ_0 (2). Состояние кристалла будем искать в виде суперпозиции состояний (2) и (3):

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \frac{1}{2} \sum_{l'l''} c_{ij}^{l'l''} \Psi_{ij}^{l'l''}. \quad (4)$$

После составления среднего гамильтониана

$$\bar{H} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \quad (5)$$

и подстановки Ψ из (4) минимизируем его по коэффициентам $c_i^l, c_{ij}^{l'l''}$ при произвольных фиксированных смещениях ядер \mathbf{u}^l , произвольных дипольных \mathbf{P}^l и квадрупольных $Q_{\alpha\beta}^l$ моментах всех атомов

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{P}^l &= \sum_i e \int \mathbf{r}_i |\Psi^l|^2 d\tau = \text{const} \\ Q_{\alpha\beta}^l &= \sum_i e \int (3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2) |\Psi^l|^2 d\tau = \text{const} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Выразим относительный минимум $U = \min \bar{H}$ как функцию от всех $\mathbf{u}^l, \mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l$. Тогда уравнения колебаний запишутся как

$$m \ddot{u}_\alpha^l = - \frac{\partial U}{\partial u_\alpha^l}, \quad \frac{\partial U}{\partial P_\alpha^l} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial Q_{\alpha\beta}^l} = 0. \quad (7)$$

Учитывая члены третьего порядка по слабому межатомному взаимодействию $H^{l'l''}$ и деформацию электронных оболочек атома, выражение для U получаем в виде (детали расчета см. в работах [26,32])

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

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 и квадрупольей между собой. Наконец, короткодействующие силы определены формулой

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

Здесь $\sum_{\alpha\beta}^9$ означает, что необходимо перебрать все 9 комбинаций индексов α, β (хотя из 9 компонент $Q_{\alpha\beta}^l$ независимыми являются только 5); $\sum_{l'}^{n.n.}$ — суммирование по ближайшим соседям;

$$\begin{aligned} \mathbf{p}^l &= \frac{1}{\alpha} \sum_i \sum_{l'}^{n.n.} \frac{\langle 0 | \mathbf{P}^l | i \rangle \langle i | \hat{H}_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + \text{к.с.}}{E_i - E_0}, \\ D_{\alpha\beta}^l &= \frac{1}{\beta_{44}} \sum_i \sum_{l'}^{n.n.} \frac{\langle 0 | \hat{Q}_{\alpha\beta}^l | i \rangle \langle i | \hat{H}_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + \text{к.с.}}{E_i - E_0}. \end{aligned} \quad (10)$$

Матричные элементы дипольных и квадрупольных моментов:

$$\langle 0 | \mathbf{P}^l | i \rangle = \int \psi_0^l \mathbf{P}^l \psi_i^l d\tau, \quad \langle 0 | \hat{Q}_{\alpha\beta}^l | i \rangle = \int \psi_0^l \hat{Q}_{\alpha\beta}^l \psi_i^l d\tau. \quad (11)$$

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{e} \left[\frac{a}{\sqrt{2}} \frac{dD_{\zeta\zeta}(r)}{dr} \Big|_{r_0} - D_{\zeta\zeta}(r_0) \right], \quad W = \frac{1}{e} \left[\frac{a}{\sqrt{2}} \frac{dD_{\zeta\zeta}(r)}{dr} \Big|_{r_0} + D_{\zeta\zeta}(r_0) \right], \\ G &= \frac{2a^3}{e^2} \left[\frac{d^2 U_{sr}}{dr^2} \Big|_{r_0} - \frac{1}{r_0} \frac{dU_{sr}}{dr} \Big|_{r_0} \right], \quad H = \frac{4a^3}{e^2} \frac{1}{r_0} \frac{dU_{sr}}{dr} \Big|_{r_0}, \quad B = \frac{6C}{a^5 e^2}, \quad R = \frac{8C'}{a^7 e^2}, \quad S = \frac{10C''}{a^9 e^2}, \\ h &= \frac{2\sqrt{2}\beta(r_0)a^2}{e}, \quad g = \frac{2a^3}{e} \frac{d\beta}{dr} \Big|_{r_0} - \frac{h}{2}, \end{aligned} \quad (12)$$

$r_0 = a\sqrt{2}$ — равновесное расстояние между ближайшими соседями (прочие обозначения см. в [48,49]).

Для большей симметрии введем вместо смещений и квадрупольных моментов величины, имеющие размерности диполей $\mathbf{p}^l = e\mathbf{u}^l$, $q_{\alpha\beta}^l = Q_{\alpha\beta}^l / a$.

Выполняя дифференцирование в (7), подставляя переменные $\mathbf{p}^l, \mathbf{P}^l, q_{\alpha\beta}^l$ в виде плоских волн $\exp\{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t\}$ и суммируя по l' , получаем уравнения для амплитуд $p_\alpha, P_\alpha, q_{\alpha\alpha}$ и $q_{\alpha\beta}$ (см. [40]).

3. Короткодействующее многочастичное взаимодействие, обусловленное перекрытием электронных оболочек атомов

Для определения параметров короткодействия рассмотрим первое слагаемое в (9) на основе метода Хартри–Фока в базисе атомных орбиталей, точно ортогонализированных на разных атомах кристалла [47].

В работе [39] предложен метод представления короткодействующего потенциала отталкивания E_{sr} в виде разложения по степеням малого параметра —

Достаточно сложное выражение для U (8) можно упростить в гармоническом приближении, учитывая сферическую симметрию электронных оболочек атомов [32]. Определим безразмерную дипольную поляризуемость $A = \alpha / a^3$ (a — половина ребра куба). Коэффициенты квадрупольной поляризуемости $\beta_{\alpha\beta\gamma\delta}$ представляют собой тензор 4 ранга. В случае кубических кристаллов он имеет всего две независимые составляющие $\beta_{1111} = -2\beta_{1122}$ и $\beta_{1212} \equiv \beta_{44}$. Для сферически-симметричных атомов они относятся как 4/3 [30]. Введем безразмерную величину $b = (2/a^5)\beta_{44}$. Тензор $D_{\alpha\beta}^l$ в гармоническом приближении, с учетом симметрии окружения, также выражается всего через два независимых параметра, которые обозначим через W и V . $D_{\zeta\zeta}^l$ — диагональная компонента тензора $D_{\alpha\beta}^l$, когда ось x выбрана вдоль направления [110] на ближайшего соседа. Члены короткодействия выражаются через параметры H и G , а слагаемые $\mathbf{p}^l \mathbf{P}^l$ — через параметры g и h :

интеграла перекрытия волновых функций электронов соседних атомов S .

$$\begin{aligned} E_{sr} &= E^{(0)}(S^2) + W_2(S^2) + W_3(S^3) + \\ &+ W_4(S^4) + W_5(S^5) + W_6(S^6), \end{aligned} \quad (13)$$

$$E^{(0)} = \sum_{\mathbf{l}} E_a^{\mathbf{l}} + \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{m}} \langle \mathbf{l} s | V_{en}^{\mathbf{m}} + V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l} s \rangle, \quad (14)$$

где $\varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{l}) = |\mathbf{l} s\rangle$ — волновая функция электрона изолированного атома (атомная орбиталь), центрированная на узле l решетки кристалла в состоянии с номером s ; \mathbf{l} и \mathbf{m} пробегают все N узлов; штрих у знака суммы, здесь и в последующих выражениях, означает $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{l} \neq \mathbf{l}', \mathbf{m} \neq \mathbf{l} \neq \mathbf{l}'$.

Первое слагаемое в (14) представляет сумму энергий изолированных атомов, не зависящую от межатомных расстояний в кристалле. Ее можно включить в начало отсчета энергии. Второе слагаемое в (14) 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 $V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}}$, построенных на атомных орбиталях $|\mathbf{l}s\rangle$. W_2 содержит только двухцентровые интегралы и соответствует двухчастичным взаимодействиям в кристалле:

$$W_2 = -2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \left(\langle \mathbf{l}'s' | V_0^{\mathbf{l}} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{l}} | \mathbf{l}s \rangle - \sum_{\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{m}st \rangle \right), \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{m}st \rangle = \\ & = \int \varphi_{s'}^*(\mathbf{r}-\mathbf{l}) \varphi_{t'}^*(\mathbf{r}'-\mathbf{m}) v_C(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \varphi_s(\mathbf{r}'-\mathbf{m}) \varphi_t(\mathbf{r}-\mathbf{l}) d\tau d\tau', \\ & v_C(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \end{aligned}$$

Слагаемое W_3 — поправка третьей степени по S , содержащая трехцентровые интегралы

$$\begin{aligned} W_3 = & -2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} (I-S)_{s's}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \varepsilon_{\mathbf{l}s} - \\ & -2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \left\langle \mathbf{l}'s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle - \\ & -2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}st \rangle. \quad (16) \end{aligned}$$

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

В выражениях (15) и (16) $P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'}$ — элементы ортогонализирующей матрицы $\mathbf{P} = \mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S})^{-1}$ (\mathbf{I} — единичная матрица). Элементы матрицы \mathbf{S} равны интегралам перекрытия между двумя атомными орбиталями, центрированными на разных узлах

$$S_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} = \langle \mathbf{l}s | \mathbf{l}'s' \rangle = \int \varphi_s^* \varphi_{s'} d\tau.$$

В пределе малых $S \ll 1$ $P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} = S_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} + O(S^2)$, $P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} = -(S^2)_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} + O(S^3)$.

Поправка W_4 четвертой степени по S — смешанного типа. Она содержит одноцентровые, двухцентровые, трехцентровые и четырехцентровые интегралы. Поправка пятой степени $W_5(S^5)$ содержит только трехцентровые интегралы, а поправка шестой степени $W_6(S^6)$ — только двухцентровые. Выражения для $W_4(S^4) - W_6(S^6)$ здесь не приводятся из-за их громоздкости (см. [39]).

Двухцентровые кулоновские интегралы рассчитаны точно на основе таблиц [50]. 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 равносторонний треугольник и для $S \ll 1$, выражение W_3 (16) можно привести к виду

$$W_3 = - \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}''} \left(S(r^{\mathbf{l}\mathbf{l}''}) \right)^2 f(r_1), \quad f(r_1) = \frac{S(r_1)}{r_1}, \quad r_1 = \left| \mathbf{r}^{\mathbf{l}'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{\mathbf{l}''} \right|, \quad (17)$$

где $|\mathbf{r}^{\mathbf{l}\mathbf{l}''}| = r_0$, $S = S_{np_z np_z}^{\mathbf{l}\mathbf{l}''}$ — наибольший из интегралов перекрытия между внешними np -орбиталями электронов. В отличие от парного потенциала $W_2(r^{\mathbf{l}\mathbf{l}'})$ трехчастичный потенциал W_3 зависит не только от $r^{\mathbf{l}\mathbf{l}'}$ и $r^{\mathbf{l}\mathbf{l}''}$, но и от $(\mathbf{r}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \cdot \mathbf{r}^{\mathbf{l}\mathbf{l}''})$.

Как показано в [39], короткодействующие потенциалы (двухчастичный $V_{sr}(S^2) = E^{(0)} + W_2$ и трехчастичный $V_{sr}(S^3) = E^{(0)} + W_2 + W_3$) хорошо согласуются с соответствующими лучшими эмпирическими потенциалами [8] в широком диапазоне сжатия.

4. Уравнения колебаний с учетом трехчастичных сил

По обычным правилам найдем вклад от трехчастичного взаимодействия W_3 в уравнения движения (7) для фурье-компонент $\mathbf{p}(\mathbf{k}) = e\mathbf{u}(\mathbf{k})$ и $\mathbf{P}(\mathbf{k})$ [26]. Разлагая выражение (17) по смещениям $\mathbf{u}^{\mathbf{l}'}$, $\mathbf{u}^{\mathbf{l}''}$ и $\mathbf{u}^{\mathbf{l}}$ и дифференцируя по $\mathbf{u}^{\mathbf{l}'}$, находим нецентральную силу, а потом, подставляя в полученное выражение $e\mathbf{u}^{\mathbf{l}'} = \mathbf{p}e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}'}$, ее фурье-компоненту F_α . После суммирования по l', l'' получим слагаемые, зависящие от волнового вектора \mathbf{k} различным образом. Часть из них имеют ту же зависимость от \mathbf{k} , что и при парном взаимодействии. Это позволяет выразить их в виде некоторых добавок δH и δG к параметрам H и G . (Переопределение последних по схеме $G \rightarrow G + \delta G$ и $H \rightarrow H + \delta H$ приводит к тому, что они уже не могут быть выражены через первую и вторую производные от функции расстояния.) Трехчастичные поправки δH и δG , приводящие к нецентральности парного взаимодействия, имеют вид:

$$\delta H = -\frac{16a^3}{e^2} S(r_0) [2S_2(r_0)f(r_1) + 3S(r_0)f_2(r_1) - 2S_1(r_0)f_1(r_1)], \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \delta G = & -\frac{16a^3}{e^2} \left[2S(r_0)S_3(r_0)f(r_1) + S_1^2(r_0)f(r_1) + \right. \\ & \left. + 4S(r_0)S_1(r_0)f_1(r_1) + 9S^2(r_0)f_3(r_1) \right], \quad (19) \end{aligned}$$

где $r_0 = a\sqrt{2}$, $a r_1 = a\sqrt{6}/2$, S_i и f_i выражаются через первые и вторые производные от интеграла перекрытия $S(r^{\mathbf{l}\mathbf{l}''})$ по модулю аргумента.

Помимо этого учет W_3 (17) приводит в уравнении движения для $p_x(\mathbf{k})$ к появлению нового слагаемого с новой зависимостью от \mathbf{k} .

$$F_x = \frac{e^2}{a^3} V_t P_x (1 - \cos k_1 \cos k_2), \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \Omega^2 p_x = & hP_x \mu(\mathbf{k}) + g \left[P_x v_x(\mathbf{k}) + \sum_{\beta \neq x} P_\beta \tau_{x\beta}(\mathbf{k}) \right] + \\ & + Hp_x \mu(\mathbf{k}) + G \left[p_x v_x(\mathbf{k}) + \sum_{\beta \neq x} p_\beta \tau_{x\beta}(\mathbf{k}) \right] + \\ & + V_t p_x (1 - \cos k_y \cos k_z) + B \sum_{\beta} p_\beta \chi_{x\beta}(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (21)$$

где

$$V_t = 64 \frac{a^3}{e^2} \left[S(r) \frac{a}{r} \frac{dS(r)}{dr} \right]_{r=a\sqrt{2}} \left[\frac{a}{R} \frac{df(R/2)}{dR} \right]_{R=a\sqrt{6}}. \quad (22)$$

Здесь введены безразмерные частоты $\Omega = \omega \sqrt{ma^3 / e^2}$ и следующие функции безразмерного волнового вектора $\mathbf{k} = a\mathbf{K}$:

$$\begin{aligned} \mu(\mathbf{k}) &= 3 - \sum_{\gamma < \beta} \cos k_\gamma \cos k_\beta, \\ v_x(\mathbf{k}) &= 2 - \cos k_x \sum_{\beta \neq x} \cos k_\beta, \\ \tau_{x\beta}(\mathbf{k}) &= \sin k_x \sin k_\beta. \end{aligned} \quad (23)$$

Они возникают при суммировании по ближайшим соседям. Сравнительно дальнедействующие силы Ван дер Ваальса после суммирования по решетке дают функции $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ [48]. Дальнедействующие кулоновские силы после суммирования по решетке дадут функции $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ [27]. Параметры $H = H_0 + \delta H$, $G = G_0 + \delta G$, H_0 и G_0 являются первой и второй производными парного короткодействующего потенциала отталкивания для равновесных расстояний первых соседей.

Как видно, влияние трехчастичного взаимодействия за счет перекрытия электронных оболочек атомов скажется при всех \mathbf{k} , включая величину наклона ветвей при $\mathbf{k} \rightarrow 0$.

В работе [46] рассмотрено трехчастичное взаимодействие, обусловленное взаимной деформацией электронных оболочек атомов в дипольном приближении (второе и четвертое слагаемые в (9)). Зависимость от координат атомов этих слагаемых определяется матричным элементом $\langle 00 | \hat{H}_{sr}'' | i0 \rangle$, поэтому они связаны с деформацией электронных оболочек атомов. Как оказалось, эти трехчастичные силы не дают новой зависимости от \mathbf{k} по сравнению с рассмотренной ранее «парной» деформацией электронных оболочек в дипольном приближении (параметры h , g) и действуют в ту же сторону, уменьшая частоты коротковолновых фононов.

Выражения для квадратов собственных частот в симметричном направлении \mathbf{k} [001] с учетом всех рассмотренных трехчастичных сил приведем в безразмерных переменных Ω и \mathbf{k}^* :

$$\begin{aligned} \Omega_L^2 &= 2(G + H)(1 - \cos k_z) + 2(F + E) \sin^2 k_z + \\ &+ B\chi_{zz} + \left[A_1 - \frac{(2h + 2g)^2}{A^{-1} - \varphi_{zz}} \right] (1 - \cos k_z)^2. \\ \Omega_T^2 &= (G + 2H + V_t)(1 - \cos k_z) + 2F \sin^2 k_z + \\ &+ B\chi_{xx} + \left[B_1 - \frac{(2h + g)^2}{A^{-1} - \varphi_{xx}} \right] (1 - \cos k_z)^2. \end{aligned} \quad (24)$$

Здесь $F = H_0(2a)$, $E = G_0(2a)$ — параметры короткодействующих сил между вторыми соседями. Параметры A_1 , B_1 и др. описывают трехчастичные силы, связанные со взаимной деформацией электронных оболочек атомов в дипольном приближении, и не вносят вклада в упругие модули. Учитывать их вклад в энергию фононов будем в дальнейшем, увеличив параметры g и h на 10% для Ne, 15% для Ar, 25% для Kr и 30% для Xe, подобно тому, какой вклад вносят δG и δH в G_0 и H_0 соответственно.

В работе [46] представлены все необходимые параметры для расчета фононных частот для сжатий от $u = 0$ до $u = 0,7$ ($u = \Delta V / V_0$, $\Delta V = V_0 - V(p)$, $V_0 = V$ при $p = 0$) и соответствующие графики для всего ряда кристаллов Ne–Xe в симметричных направлениях волнового вектора \mathbf{k} . Как оказалось, при $u = p = 0$ вклад трехчастичных сил можно выделить в Kr и Xe, а в Ne и Ar он практически незаметен.

Исследование фононных частот КИГ при различных сжатиях u показало динамическую нестабильность Ne при $u = 0,8$, Ar и Kr при $u = 0,7$, Xe при $u = 0,6$.

На рис. 1 [34,35,46] представлены фононные частоты в симметричных направлениях волнового вектора \mathbf{k} в сжатых кристаллах Ne ($u = 0,7$) и Xe ($u = 0,5$).

Как ожидалось, наибольшее «размягчение» фононных частот получается при учете всех трехчастичных сил, причем для Ne, Ar и Kr «размягчаются» продольные моды в точках X и L . В Xe наряду с указанным «размягчением» наблюдается «размягчение» поперечной моды T_1 в направлении [110] и вырожденной поперечной моды в точке L .

В работе [18] авторы представили *ab initio* исследование динамики ГЦК Xe на основе DFT. Найдено, что для Xe в ГЦК фазе все фононные моды монотонно растут с давлением до 100 ГПа, выше которого поперечные акустические моды в точках X и L начинают «размягчаться». К сожалению, продольные моды при высоких давлениях в [18] не представлены. В [38] мы сравнили наши результаты с расчетами, представленными в работе [18]. Было показано, что значения частот примерно такие же, как в [18]. Однако в отличие от [18] мы показали, что в точках X и L «размягчают-

* Для направлений [111] и [110] см. формулы (34),(35) в [46].

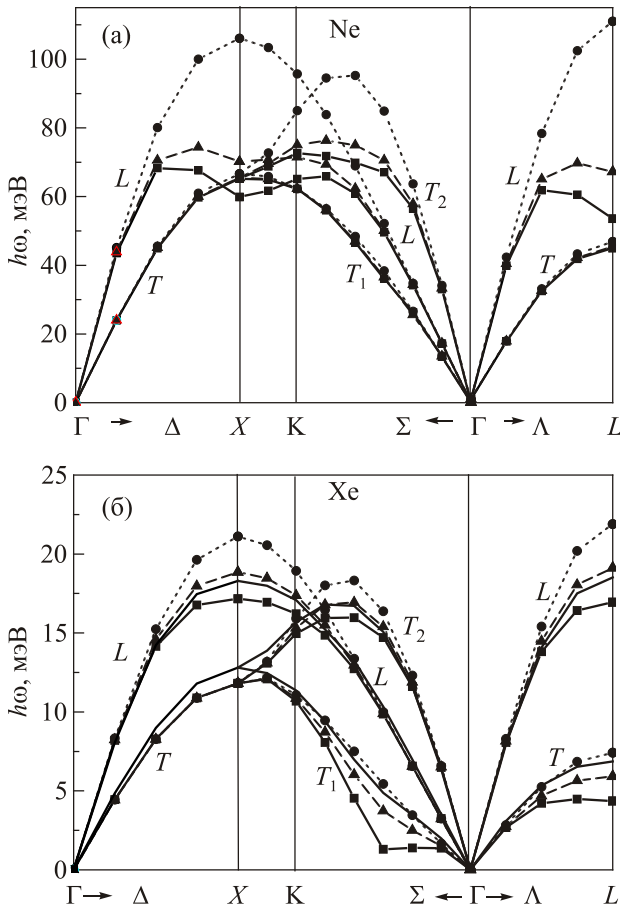


Рис. 1. Фононные дисперсионные кривые в симметричных направлениях волнового вектора \mathbf{k} для Ne (а) при сжатии $u = \Delta V / V_0 = 0,7$ и для Xe (б) при $u = 0,5$. (■) — расчеты работы [46] с учетом всех рассмотренных трехчастичных сил; (▲) — расчеты работы [46] с учетом трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек; (●) — с учетом трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек, но без учета деформации электронных оболочек; (—) — расчеты с учетом деформации электронных оболочек без учета трехчастичных сил [34,35].

ся» продольные моды для всего ряда Ne–Xe. Как видно на рис. 1(б), в случае Xe «размягчаются» поперечные моды в точке L и в направлении Σ (мода T_1), причем при значительно меньшем давлении. Рассмотренные трехчастичные силы увеличивают этот эффект.

5. Модули упругости Бирча с учетом трехчастичных сил в модели деформируемых атомов. Соотношение Коши

Используя метод длинных волн [51], из уравнений колебаний (7) (см. [40] и ссылки там) можно найти выражения для модулей упругости Бирча \mathcal{B}_{ij} , справедливые при любых давлениях [36,52,53] с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек. Дальнействующие трехчастичные силы [54] и вклад

квадрупольного взаимодействия в силы Ван дер Ваальса в сжатых кристаллах при больших давлениях менее важны, поэтому они не включены в дальнейшие выражения.

С учетом этого, модули Бирча \mathcal{B}_{ij} можно записать в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{B}_{11} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[G + H + 2F + 2E - \frac{2}{3}V_q - 0,980677B \right], \\ \mathcal{B}_{12} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G - H - 2F + \frac{1}{3}V_q - \frac{1}{2}V_t - 0,864715B \right], \\ \mathcal{B}_{44} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G + H + 2F - \frac{1}{2}T + \frac{1}{2}V_t - 0,26247B \right]. \end{aligned} \quad (25)$$

Параметры квадрупольного взаимодействия V_q , T имеют вид

$$V_q = \frac{b(2W - U)^2}{1 + 0,32673b}, \quad T = \frac{8bW^2}{1 - 0,0661b}, \quad (26)$$

где W и U выражаются через единственную отличную от нуля компоненту тензора $D_{\alpha\beta}^l$ (12).

Тогда отклонение от соотношения Коши δ , записанное через параметры трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек, примет вид:

$$\begin{aligned} \delta &= \mathcal{B}_{12} - \mathcal{B}_{44} - 2p = \delta_t + \delta_q, \\ \delta_t &= \frac{e^2}{2a^4} [2\delta H - V_t - 4R_t], \quad \delta_q = \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}T + \frac{1}{3}V_q \right], \end{aligned} \quad (27)$$

где $R_t = -\frac{a^2}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da} > 0$.

Из общих соображений трудно оценить величину и знак отклонения от соотношения Коши за счет трехчастичного взаимодействия δ_t , а значит, и общее значение отклонения от соотношения Коши δ (27). Конкретный расчет для каждого кристалла ряда Ne–Xe даст индивидуальную зависимость $\delta(p)$, что позволяет определить природу и соотношение сил, формирующих упругие свойства при высоких давлениях.

В работе [41] на примере Ne рассмотрена модель расчета зависимости параметров квадрупольной деформации V_q, T от сжатия, которая определяется матричным элементом $\langle i0 | H_{sr}^{ll'} | 00 \rangle$.

На основе определения (26) можно положить $T \approx 8V_q$. Тогда в приближении Хартри–Фока отклонение от соотношения Коши за счет квадрупольной деформации электронной оболочки δ_q примет вид

$$\delta_q(p) = \frac{13}{3} \frac{e^2}{2a^4} V_q(p); \quad V_q(p) = A_l V_q^0 \frac{S^2 / |\mathbf{r}^{ll'}|}{S_0^2 / (a_0 \sqrt{2})}, \quad (28)$$

где V_q^0 и S_0 — параметр квадрупольной деформации электронных оболочек и интеграл перекрытия при

$p = 0$ соответственно; A_i — некий коэффициент порядка единицы.

До сих пор теория не содержала подгоночных параметров, так как все параметры двухчастичного и трехчастичного взаимодействий ($H_0, G_0, F, E, \delta H, \delta G, V_t, R_t$) можно рассчитать с достаточной точностью индивидуально для каждого кристалла ряда Ne–Xe. Для квадрупольного параметра V_q мы нашли функциональную зависимость, а начальное значение параметра V_q ($p \approx 0$) предлагаем взять из экспериментального δ_{exp}^0 в первой экспериментальной точке давления ($V_q^0 = V_q^{\text{exp}}(0)$).

В работе [45] рассчитаны параметры V_q в зависимости от сжатия u для всего ряда Ne–Xe при разных A_i . Для дальнейших расчетов выбраны лучшие A_i : $A_i = 0,5$ для Ne, $A_i = 0,1$ для Ar, $A_i = 0,6$ для Kr и $A_i = 0,45$ для Xe.

На рис. 2 [9,15,20,55] представлена зависимость отклонения от соотношения Коши δ от давления для Ne. Учет квадрупольного взаимодействия приводит к правильному отображению функциональной зависимости $\delta(p)$ и улучшает согласие с экспериментальными данными, делая $\delta > 0$. Это существенно отличает наши результаты от результатов других авторов, таких как *ab initio* расчеты в DFT [15] и на основе эмпирических потенциалов EAM (embedded atom method) [9].

Параметры, необходимые для расчета модулей упругости \mathcal{B}_{ij} (25) и отклонения от соотношения Коши δ (27), приведены в [45,56] для ряда кристаллов Ne–Xe в зависимости от сжатия. Параметры V_q и трехчастичные параметры V_t имеют один порядок, однако $|V_t| < V_q$ для Ne и $|V_t| > V_q$ для остальных кристаллов. Относительная роль трехчастичного взаимодействия растет в ряду Ne–Xe и составляет 0,5, 2,6, 4,7 и 7,4% соответственно.

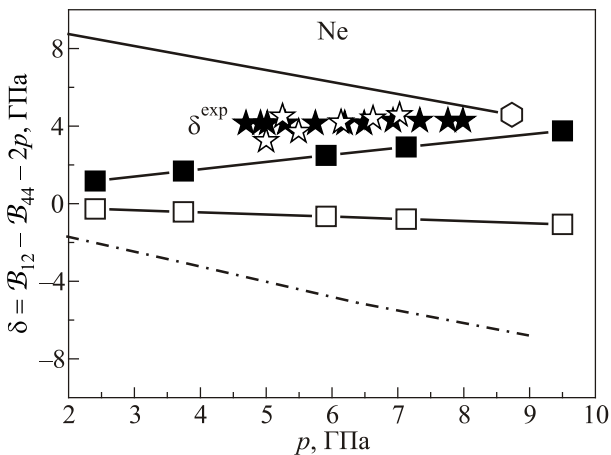


Рис. 2. Зависимость отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ для Ne от давления. (■) — наш расчет с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий; (□) — наш расчет с учетом только трехчастичного взаимодействия; (---) и (○) — расчеты в EAM [9] и в DFT [15] соответственно; (☆) — эксперимент [55]; (★) — среднее экспериментальное значение [20].

В работе [57] вклад трехчастичного взаимодействия в энергию связи для Xe составляет 7% в хорошем согласии с нашими расчетами.

Модули упругости Бирча \mathcal{B}_{ij} (25) можно представить как

$$\mathcal{B}_{ij} = \mathcal{B}_{ij}^0 + \mathcal{B}_{ij}^t + \mathcal{B}_{ij}^q,$$

$$\mathcal{B}_{11}^t = K(p)(\delta G + \delta H), \quad \mathcal{B}_{11}^q = K(p)\left(-\frac{2}{3}V_q\right), \quad K(p) = \frac{e^2}{2a^4},$$

$$\mathcal{B}_{12}^t = K(p)\left[\frac{\delta G}{2} - \frac{V_t}{2} - \delta H\right], \quad \mathcal{B}_{12}^q = K(p)\left(\frac{1}{3}V_q\right),$$

$$\mathcal{B}_{44}^t = K(p)\left[\frac{\delta G}{2} + \frac{V_t}{2} + \delta H\right], \quad \mathcal{B}_{44}^q = -K(p)(4V_q),$$
(29)

где \mathcal{B}_{ij}^0 — рассчитанные нами ранее модули упругости Бирча с парным потенциалом [36].

Как видно из численных значений параметров (см., например, таблицу B1 в работе [45]) и выражения (29), вклады \mathcal{B}_{11}^t и \mathcal{B}_{11}^q в значительной степени компенсируются, модуль $\mathcal{B}_{11} \approx \mathcal{B}_{11}^0$. Основное отличие \mathcal{B}_{12} от \mathcal{B}_{12}^0 определяется вкладом трехчастичного взаимодействия \mathcal{B}_{12}^t , которое положительно. Вклад в сдвиговый модуль \mathcal{B}_{44} за счет квадрупольной деформации электронных оболочек атома $\mathcal{B}_{44}^q < 0$ и значительно больше по величине, чем \mathcal{B}_{44}^t ($|\mathcal{B}_{44}^q| > |\mathcal{B}_{44}^t|$). Данный анализ справедлив для всех давлений. Однако сравнительная величина вкладов $\mathcal{B}_{ij}^t, \mathcal{B}_{ij}^q$ растет в ряду Ne, Ar, Kr, Xe.

Рисунок 3 [58] представляет суммарные вклады трехчастичного и квадрупольного взаимодействий в модули упругости Бирча \mathcal{B}_{ij} на примере Kr. Согласие теории и эксперимента для модулей упругости хорошее.

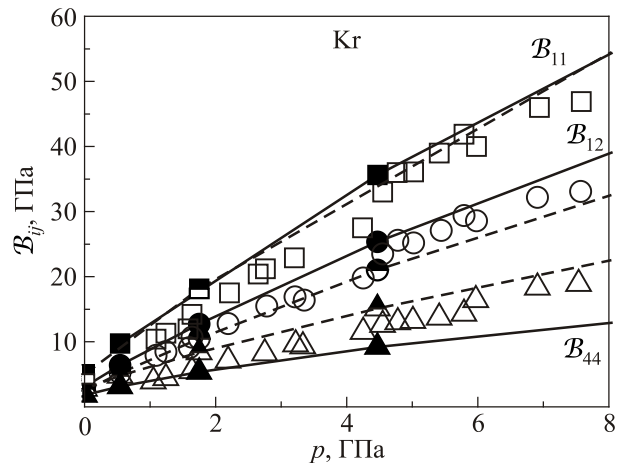


Рис. 3. Барические зависимости модулей упругости Бирча \mathcal{B}_{ij} для Kr. (■), (●), (▲) — настоящий расчет с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий (29); (□), (○), (△) — расчеты \mathcal{B}_{ij}^0 с парным потенциалом [36]; (□), (○), (△) — эксперимент [58].

В работе [43] модули \mathcal{B}_{12} и \mathcal{B}_{44} для Кг и Хе представлены в широком интервале давлений до области металлизации. Учет трехчастичного и квадрупольного взаимодействий приводит к нарушению линейной барической зависимости, характерной для модулей Бирча $\mathcal{B}_{ij}^0(p)$ в Ne, Ar, Кг и Хе. Наши результаты для \mathcal{B}_{12} и результаты других авторов (*ab initio* расчеты в теории функционала плотности [15] и с помощью метода встроенного атома ЕАМ на основе эмпирических потенциалов [9]) хорошо согласуются между собой.

При больших деформациях, таких как всестороннее сжатие, одноосные сжатия и сдвиги, вместо модулей упругости Бирча \mathcal{B}_{ij} удобно использовать модули типа Фукса B_{ij} , представляющие собой производную свободной энергии по параметрам деформации.

На рис. 4 представлен модуль Фукса B_{44} для всего ряда сжатых кристаллов Ne–Хе. Интересно отметить в этом ряду нерегулярную зависимость от атомного веса, характерную для этого модуля. В Хе при сжатиях $u = 0,6$ ($p = 75$ ГПа) сдвиговый модуль Фукса B_{44} , как и модуль Бирча \mathcal{B}_{44} , обращается в нуль благодаря учету квадрупольной деформации электронных оболочек [59]. Это указывает на появление абсолютной неустойчивости и необходимости фазового перехода. Действительно, такой переход был экспериментально обнаружен в [60]. Это переход из ГЦК в ГПУ фазу при 75 ГПа непосредственно перед металлизацией, происходящей при $u = 0,65$ (132 ГПа) [61].

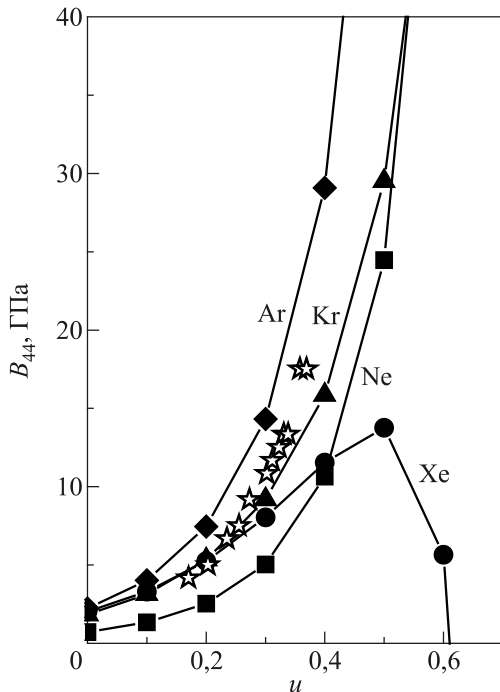


Рис. 4. Зависимость модулей Фукса B_{44} от сжатия u для Ne, Ar, Kr, Хе. (■), (◆), (▲), (●) — настоящий расчет с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий, (☆) — экспериментальное значение B_{44} для Кг [58].

Проведенный анализ, показывает, что достаточно хорошее согласие с экспериментом модулей Бирча \mathcal{B}_{ij} можно получить как с помощью *ab initio* расчетов, так и используя эмпирические потенциалы. Отклонение от соотношения Коши δ не зависит от параметров двухчастичного потенциала. Это делает его незаменимым тестом для проверки роли многочастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек атомов. Поэтому основным критерием правильности построения теории в данном случае может служить адекватное воспроизведение зависимости $\delta(p)$ для всего ряда кристаллов Ne–Хе.

Сводный рис. 5 [9,15,20,55,58,62] представляет зависимость отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ от давления для ряда кристаллов Ne–Хе. Учет только трехчастичного взаимодействия (рис. 5(a)) приводит к соотношению $\delta_t^{\text{Ne}} > \delta_t^{\text{Ar}} > \delta_t^{\text{Kr}} > \delta_t^{\text{Xe}}$, подобно расчетам в DFT [15], и не воспроизводит наблюдаемую на экс-

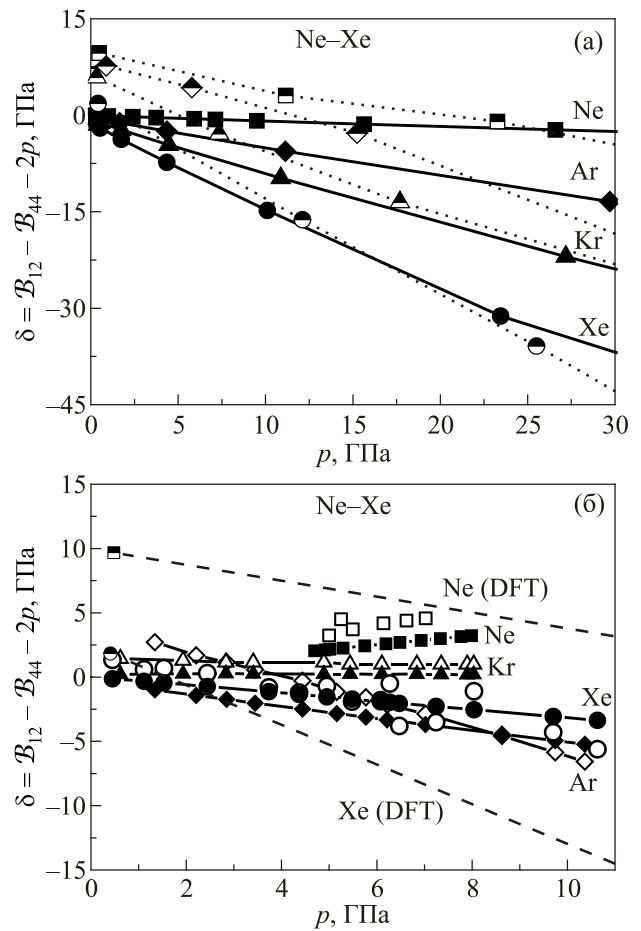


Рис. 5. Зависимость отклонения от соотношения Коши от давления для Ne, Ar, Кг и Хе. (a) (■), (◆), (▲), (●) — расчеты $\delta(p) = \delta_t(p)$ без учета квадрупольного взаимодействия, (□), (◇), (△), (○) — *ab initio* расчеты в DFT [15]; (б) (■), (◆), (▲), (●) — настоящие расчеты $\delta(p) = \delta_t(p) + \delta_q(p)$; (□), (◇), (△), (○) — эксперимент $\delta(p)$ для Ne [55], Ar [62], Кг [58] и Хе [20]; остальные обозначения такие же, как на части (a).

перименте зависимость $\delta^{\text{Ne}} > \delta^{\text{Kr}} > \delta^{\text{Xe}} > \delta^{\text{Ar}}$ [20]. Настоящие расчеты $\delta(p)$ с учетом деформации электронных оболочек (рис 5(б)) показали, что при $p > 0$ барические зависимости $\delta(p)$ для тяжелых кристаллов Kr и Xe занимают промежуточное положение между $\delta(p)$ для легких кристаллов Ne и Ar в согласии с экспериментом [20]. В случае Ar преобладает многочастичное взаимодействие, сжатый кристаллический Ar имеет отрицательное отклонение от соотношения Коши, абсолютная величина которого увеличивается с ростом давления.

Таким образом, для адекватного описания экспериментальной зависимости $\delta(p)$ в кристаллах Ne, Kr и Xe необходимо учитывать также и деформацию электронных оболочек в квадрупольном приближении. Зависимость отклонения от соотношения Коши δ от давления есть результат двух конкурирующих взаимодействий — многочастичного и квадрупольного, проявляющегося в деформации электронных оболочек атомов в квадрупольном приближении при смещениях ядер. В случае Ne, Kr и Xe вклады этих взаимодействий в значительной степени компенсируются, что обеспечивает для $\delta(p)$ слабую зависимость от давления в полном соответствии с экспериментом.

6. Заключение

В 2001 году в работе [62] получено большое отклонение от соотношения Коши δ для Ar в области давлений до 70 ГПа. Эти измерения подтвердили тот факт, что межатомное взаимодействие в ГЦК кристаллах инертных газов не может быть описано в рамках любых моделей двухчастичных потенциалов с центральным взаимодействием атомов [43]. По мнению авторов [63], большое отклонение от соотношения Коши в Ar показывает, что «...вклад нецентральных многочастичных сил становится все более важным при повышении давления, и этот вклад не может быть далее рассмотрен как малая поправка к двухчастичным потенциалам».

В наших исследованиях упругих свойств КИГ под давлением с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек было показано, что эти эффекты вносят небольшой вклад в модули упругости, которые могут быть достаточно хорошо описаны с помощью эффективного парного потенциала [43]. То есть трехчастичное взаимодействие на фоне парного взаимодействия все же остается малым даже при больших давлениях.

Аналогичное поведение наблюдается в фоновых спектрах, представленных в работе [46]. Трехчастичные силы за счет перекрытия электронных оболочек малы как при нулевом, так и при ненулевом давлении, и наиболее заметны в Xe. Кроме того, в той же работе оценивалась роль трехчастичных сил, обусловленных

взаимной деформацией электронных оболочек. Эти эффекты оказались более значительными. Они ярко проявились в «размягчении» фоновых мод во всех кристаллах ряда Ne–Xe при соответствующих сжатиях.

По нашему мнению, строить динамическую теорию кристаллических решеток в модели деформируемых атомов принципиально важно даже при $p = 0$, хотя в этом случае деформация электронных оболочек атомов мала. Малость энергии межатомного взаимодействия для замкнутых сферически симметричных оболочек приводит к тому, что атомы слабо деформируют друг друга. Однако это не даёт основания игнорировать такую деформацию, так как только она и ответственна за связь атомов в кристалле, что видно на примере сил Ван дер Ваальса. Взаимодействие такого рода, как было сказано во Введении, получается также в оболочечной модели [21,64].

Предложенное ранее приближение слабо (дипольно) деформированных атомов приводит к выражениям для адиабатического потенциала, формально эквивалентным выражениям оболочечной модели. В этом смысле оболочечная модель получает квантово-механическое обоснование (как отмечает Cochran в работе [64]). Однако смысл параметров оказывается иным: основное короткодействие осуществляется между недеформированными атомами (члены $\sim \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2$), более слабые силы описываются членами $\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{P}_2$ и $\mathbf{u}_2 \cdot \mathbf{P}_1$, а самые слабые — членами $\mathbf{P}_1 \cdot \mathbf{P}_2$, где \mathbf{u}_i — смещение атома i , а \mathbf{P}_i — его дипольный момент. И такое соотношение действительно получается из сравнения с экспериментом фоновых спектров. Если же учитывается и квадрупольная деформация, то она играет второстепенную роль в сравнении с дипольной и дает меньшие поправки в энергию фононов. В модели же остовов и оболочек квадрупольная деформация вообще не может быть описана.

Общий подход к построению адиабатического потенциала U , предложенный К.Б. Толпыго для ряда Ne–Xe, позволяет выяснить наиболее важные взаимодействия в них, т.е. структуру межатомных потенциалов. Адиабатический потенциал, полученный ранее в предположении парного межатомного взаимодействия [33,36,65], обобщается на случай для n -атомного взаимодействия [39]. В рамках развитой теории многочастичное взаимодействие в короткодействующем потенциале отталкивания и эффекты деформации электроны оболочек атомов в дипольном и квадрупольном приближениях рассчитываются индивидуально для каждого кристалла ряда Ne–Xe в широком интервале давлений.

Таким образом, проведенный количественный анализ результатов расчетов фоновых частот и модулей упругости (см. [43] и ссылки там) напряженного кристалла показал, что межатомный потенциал, полученный в квантово-механической модели деформируемых и поляризуемых атомов (модель Толпыго) с учетом трехчастичного взаимодействия и деформации элек-

тронных оболочек атомов, отражает все существенные черты поведения атомарных кристаллов под давлением.

В заключение подведем итоги и сделаем ряд замечаний.

1. Из сравнения различных экспериментальных данных [20,55,58,62] видно, что измерение упругих модулей очень чувствительно к методике и начальным условиям.

2. Важна правильная интерпретация типов измеряемых упругих модулей под давлением на основе теории конечных деформаций.

3. Линейная барическая зависимость модулей упругости при высоком давлении, характерная для модулей Бирча $\mathcal{B}_{ij}^0(p)$, рассчитанных на основе парного потенциала, нарушается при учете трехчастичного и квадрупольного взаимодействий. Это обеспечивает обращение в нуль сдвигового модуля $\mathcal{B}_{44} = B_{44}$ для Хе при 75 ГПа, что соответствует ГЦК–ГПУ переходу, наблюдаемого экспериментально.

4. Нерегулярная зависимость отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ для сжатых кристаллов ряда Ne–Хе есть результат двух конкурирующих взаимодействий — многочастичного и квадрупольного, проявляющегося в квадрупольной деформации электронных оболочек атомов при смещениях ядер.

5. Адекватное воспроизведение экспериментальной барической зависимости отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ может служить основным критерием правильности построения теории.

6. В эмпирических потенциалах при определении поправки к парному потенциалу за счет трехчастичного взаимодействия следует опираться не на экспериментальный сдвиговый модуль \mathcal{B}_{44} , а на \mathcal{B}_{12} , поскольку именно в этот модуль основную поправку вносит трехчастичное взаимодействие. А в модуль \mathcal{B}_{44} — квадрупольное взаимодействие.

7. *Ab initio* расчеты на основе теории функционала плотности недостаточно точно учитывают деформацию электронных оболочек, а расчеты с помощью эмпирических потенциалов полностью ее игнорируют.

1. Кристаллы, Под общ. ред. академиков АН УССР Б.И. Веркина, А.Ф. Прихотьюко, Наукова Думка, Киев (1983).
2. R.A. Aziz and H.H. Chen, *J. Chem. Phys.* **67**, 5719 (1977).
3. R.A. Aziz and M.J. Slaman, *Chem. Phys.* **130**, 187 (1989).
4. R.A. Aziz and M.J. Slaman, *Mol. Phys.* **58**, 679 (1986).
5. R.A. Aziz and M.J. Slaman, *Mol. Phys.* **57**, 825 (1986).
6. P. Loubeyre, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1857 (1987).
7. P. Loubeyre, *Phys. Rev. B* **37**, 5432 (1988).
8. Yu.A. Freiman and S.M. Tretyak, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 719 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 545 (2007)].
9. E. Pechenic, I. Kelson, and G. Makov, *Phys. Rev. B* **78**, 134109(15) (2008).

10. S. Gupta and S.C. Goyal, *Sci China Ser D-Earth Sci.* **52**, 1599 (2009).
11. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
12. Е.Г. Максимов, В.И. Зиненко, Н.Г. Замков, *УФН* **174**, 1145 (2004).
13. W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
14. I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, and N. Troullier, *Phys. Rev. B* **52**, 15165 (1995).
15. T. Tsuchiya and K. Kawamura, *J. Chem. Phys.* **117**, 5859 (2002).
16. W.A. Caldwell, J.H. Nguyen, B.G. Pfroimmer, F. Mauri, S.G. Louie, and R. Jeanloz, *Science* **277**, 930 (1997).
17. M. Springborg, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 9869 (2000).
18. J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, and B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 075504 (2002).
19. W. Kohn, Y. Meir, and D.E. Makarov, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4153 (1998).
20. S. Sasaki, N. Wada, T. Kumi, and H. Shimizu, *J. Raman Spectroscopy* **40**, 121 (2009).
21. B.G. Dick and A.W. Overhauser, *Phys. Rev.* **112**, 90 (1958).
22. К.Б. Толпыго, *ЖЭТФ* **20**, 497 (1950).
23. К.Б. Толпыго, *УФЖ* **4**, 72 (1959).
24. К.Б. Толпыго, *ФТТ* **3**, 943 (1961).
25. К.Б. Толпыго, *УФЖ* **2**, 242 (1957).
26. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, *ФТТ* **13**, 1135 (1971) [*Sov. Phys. Solid State* **13**, 939 (1971)].
27. И.Г. Заславская, К.Б. Толпыго, *УФЖ* **1**, 226 (1956).
28. З.А. Демиденко, Т.И. Кучер, К.Б. Толпыго, *ФТТ* **3**, 2482 (1961).
29. З.А. Демиденко, К.Б. Толпыго, *ФТТ* **3**, 3435 (1961).
30. К.В. Толпыго, *Phys. Status Solidi B* **56**, 591 (1973).
31. О.Н. Болонин, автореф. дисс... канд. физ.-мат. наук, Донецк (1977).
32. О.Н. Болонин, К.Б. Толпыго, *ФТТ* **15**, 1674 (1973) [*Sov. Phys. Solid State* **15**, 1124 (1973)].
33. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, *ФТТ* **43**, 1292 (2001) [*Phys. Solid State* **43**, 1345 (2001)].
34. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, *ФТТ* **47**, 1683 (2005) [*Phys. Solid State* **47**, 1748 (2005)].
35. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, *ФТТ* **48**, 695 (2006) [*Phys. Solid State* **48**, 741 (2006)].
36. E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, and E.E. Horbenko, *Phys. Status Solidi B* **243**, 2672 (2006).
37. E.E. Horbenko, E.P. Troitskaya, and Val.V. Chabanenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 752 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 573 (2007)].
38. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, *ФТТ* **49**, 2055 (2007) [*Phys. Solid State* **49**, 2154 (2007)].
39. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, *ФТТ* **53**, 1555 (2011) [*Phys. Solid State* **53**, 1634 (2011)].
40. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, *ФТТ* **54**, 1179 (2012) [*Phys. Solid State* **54**, 1254 (2012)].

41. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, *ФТТ* **55**, 347 (2013) [*Phys. Solid State* **55**, 389 (2013)].
42. Ie.Ie. Gorbenko, I.V. Zhikharev, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, and E.A. Pilipenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 716 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 556 (2013)].
43. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.А. Пилипенко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко. *ФТТ* **55**, 2218 (2013) [*Phys. Solid State* **55**, 2335 (2013)].
44. V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, Ie.Ie. Gorbenko, and E.A. Pilipenko, *Phys. Status Solidi B* **251**, 774 (2014).
45. V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Ie.Ie. Gorbenko, E.A. Pilipenko, and V.V. Chabanenko, *Phys. Status Solidi B* **252**, 709 (2015).
46. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, *ФТТ* **57**, 114 (2015) [*Phys. Solid State* **57**, 119 (2015)].
47. 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).
48. М.А. Белоголовский, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, *ФТТ* **13**, 2109 (1971) [*Phys. Solid State* **13**, 1765 (1971)].
49. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, *ФТТ* **14**, 2867 (1972) [*Phys. Solid State* **14**, 2480 (1972)].
50. F. Clementi and C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Table* **14**, 3–4, 177 (1974).
51. M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford (1954).
52. D. Wallace, *Solid State Phys.* **25**, 301 (1970).
53. F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1974).
54. В.М. Axilrod and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **11**, 299 (1943).
55. H. Shimizu, H. Imaeda, T. Kume, and S. Sasaki, *Phys. Rev. B* **71**, 014108 (2005).
56. Е.П. Троицкая, Е.А. Пилипенко, *ФТВД* **24**, 7 (2014).
57. K. Rosciszewski, B. Paulus, and P. Fulde, *Phys. Rev. B* **60**, 7905 (1999).
58. H. Shimizu, N. Saitoh, and S. Sasaki, *Phys. Rev. B* **57**, 230 (1998).
59. К.О. Пилипенко, *автореф. дис... канд. фіз.-мат. наук*, ФТІНТ НАН України ім. Б.І. Веркіна, Харків (2015).
60. A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.W. Finger, D.F. Lox, R.J. Hemley, and C.S. Zha, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2670 (1987).
61. K.F. Goettel, J.H. Eggert, J.F. Silvera, and W.C. Moss, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 665 (1989).
62. H.S. Shimizu, H. Tashiro, and S. Sasaki, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 20, 4568 (2001).
63. T. Iitaka and T. Ebisuzaki, *Phys. Rev. B* **65**, 012103 (2001).
64. W. Cochran, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **253**, 260 (1959).
65. Е.Е. Горбенко, *дисс. канд. фіз.-мат. наук*, Донецький фізико-технічний інститут ім. А.А. Галкіна НАН України, Донецьк (2008).

Many-body interaction and deformation of the atomic electron shells in the lattice dynamics of compressed atomic cryocrystals

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

The lattice dynamics of compressed atomic cryocrystals is based on the *ab initio* version of the quantum-mechanical model of deformable and polarizable atoms (the *Tolpygo model*) taking into account the many-body interaction. Parameters of the three-body interaction and deformation of the atomic electron shells, calculated by the overlap integrals of atomic orbitals and their derivatives, have the same magnitude order and show the necessity of their mutual consideration. Accounting the deformation effects of the atomic electron shells in the dipole approximation in phonon frequencies calculations at high compressions lead to softening of longitudinal modes at *L* and *X* points for the entire series of Ne–Xe crystals and transverse modes in Σ and *L* directions for solid Xe. It was shown that the observed deviation from the Cauchy relation $\delta(p)$ for compressed atomic cryocrystals cannot be adequately reproduced without considering the deformation of the atomic electron shells in the quadrupole approximation. Three-body and quadrupole interactions contributions in Ne, Kr and Xe crystals are mutually compensated, providing a weakly pressure-dependence of the $\delta(p)$ parameter. We have obtained a good agreement of the calculated phonon frequencies, the Birch and Fuchs elastic moduli, and the deviation from the Cauchy relation for the entire series of Ne–Xe crystals with the available experimental data over a wide range of pressure.

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

Keywords: atomic cryocrystals, high pressure, many-body interaction, quadrupole deformation of the atomic electron shells.