

PACS: 62.50.+p, 62.65.+k, 64.10.+h, 64.70.Kb

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

ОТКЛОНЕНИЯ ОТ СООТНОШЕНИЯ КОШИ В ЛЕГКИХ КРИСТАЛЛАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПРИ БОЛЬШИХ ДАВЛЕНИЯХ

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

²Луганский национальный университет им. Т. Шевченко
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

Статья поступила в редакцию 1 октября 2009 года

Исследуются короткодействующие многочастичные силы, обязанные перекрытию электронных оболочек атомов, в рамках модели К.Б. Толпыго. Установлено, что учет трехчастичного взаимодействия в гармоническом приближении изменяет двухчастичное взаимодействие, делая его нецентральной, и обуславливает наличие в уравнениях колебаний кристалла «трехчастичных» слагаемых. Трехчастичные силы, возникающие из-за ортогонализации волновых функций, изменяют ход дисперсионных кривых при всех k , в частности нарушая соотношение Коши. Получено хорошее согласие теоретического и экспериментального отклонений от соотношения Коши для Ar в широком интервале давлений.

Ключевые слова: кристаллы инертных газов, многочастичное взаимодействие, высокое давление, энергия кристалла, короткодействующее отталкивание, соотношение Коши

1. Введение

В предыдущей работе [1] рассматривался кристалл, состоящий из нейтральных атомов, между которыми действуют силы борн-майерского короткодействующего отталкивания и силы притяжения Ван-дер-Ваальса [2,3]. Энергия короткодействующего отталкивания в приближении Хартри–Фока рассчитывается из первых принципов с учетом всего ряда по интегралам перекрытия атомных орбиталей на разных узлах кристалла.

В работе [4] было получено аналитическое выражение для парного и трехчастичного потенциалов отталкивания, оценены параметры парных потенциалов для Ne и Ar с помощью известных на то время функций. Как показали дальнейшие исследования, найденные потенциалы хорошо описывали упругие свойства кристаллов вблизи положения равновесия. Для расчета

атомных свойств при больших давлениях необходимо более точное исследование энергии короткодействующего отталкивания.

В работе [1] получено аналитическое выражение для энергии электронной подсистемы кристалла в базисе атомных орбиталей, точно ортогонализированных на разных узлах кристалла. Дан анализ поведения вкладов двух-, трех- и четырехатомных взаимодействий в энергию кристалла при его сжатии. Эти вклады выражаются через произведения элементов ортогонализующей матрицы и двух-, трех- и четырехцентровые интегралы – матричные элементы от операторов гамильтониана кристалла, вычисленные на атомных орбиталях. В качестве малого параметра для оценки выбран наибольший интеграл перекрытия S волновых функций электронов соседних атомов. В несжатом кристалле $S \ll 1$; с уменьшением межатомного расстояния этот интеграл экспоненциально растет [5], оставаясь, однако, меньше единицы. Проведен *ab initio* расчет трехчастичного взаимодействия. В результате предложенный неэмпирический короткодействующий потенциал (двухчастичный плюс трехчастичный) хорошо согласуется с лучшими эмпирическими потенциалами.

Цель настоящей работы – на основе предложенного неэмпирического короткодействующего потенциала [1] рассмотреть первую и вторую производные межатомного потенциала в интервале сжатия 0.0–0.7, провести сравнение полученных результатов с современным экспериментом.

2. Определение различных модулей и деформаций напряженного кристалла

При изучении упругих свойств напряженного кристалла необходимо использовать теорию конечных деформаций [6,7]. При наличии напряжения различают три вида модулей упругости: коэффициенты разложения свободной энергии $C_{ikl\dots}$ (модули типа Браггера [8]), коэффициенты пропорциональности в законе Гука в напряженном кристалле $B_{ikl\dots}$ (модули Бирча [9]) и коэффициенты распространения звука в напряженном кристалле $A_{ikl\dots}$. Обычно при этом в качестве параметров разложения используется лагранжевый тензор дисторсии $u_{\alpha\beta}$. В качестве параметров деформации удобнее применять величины γ_i . Для одноатомного кристалла они приведены, например, в [10].

Мы рассматриваем только кубические кристаллы, поэтому для нас существует параметр γ_1 , описывающий изменения объема с изменением деформации. Остальные 5 параметров $\gamma_2, \dots, \gamma_6$ описывают сдвиговые деформации ячейки. Производная свободной энергии F по параметрам $\gamma_1\text{--}\gamma_6$ определяет упругие модули типа Фукса [11], физически наглядные при больших деформациях.

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

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

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

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

$$B_{11} = B_{44} + \frac{4}{3}B_{33} = C_{11} - p, \quad (4)$$

$$B_{12} = B_{11} - \frac{2}{3}B_{33} = C_{12} + p, \quad (5)$$

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

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

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

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

Выведем уравнение состояния $p(u)$ при $T = 0$ и выражение для модулей упругости, пригодные при больших гидростатических сжатиях. Выражение для энергии кристалла, полученное в модели Толпыго, имеет вид [12–14]:

$$E = \sum_l \left\{ \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2a} + \boldsymbol{\beta}^l \mathbf{P}^l + \frac{1}{2} \sum_{l' \neq l} K(\mathbf{P}^l, \mathbf{P}^{l'}) + E^{(1)} + E^{(2)} \right\}. \quad (7)$$

В этом выражении \mathbf{P}^l – индуцированный движением ядер дипольный момент атома в узле l (высшими мультиполями пренебрегаем). Слагаемое $\boldsymbol{\beta}^l \mathbf{P}^l$ – обменно-дипольное взаимодействие, третье слагаемое – диполь-дипольное взаимодействие. Первые три слагаемых своим происхождением обязаны флуктуационным деформациям электронных оболочек и описывают эффекты неадиабатичности – электронно-колебательное взаимодействие. Эти слагаемые не вносят вклада в упругие постоянные первого и второго порядков [10] и в данной работе рассматриваться не будут.

Последние два слагаемых имеют смысл энергии короткодействующего отталкивания атомов E_{sr} и дальнедействующего притяжения, обусловленного

многочастичными эффектами [2]. Требование ортогональности волновых функций Ψ_0^l соседних атомов кристалла приводит к появлению слагаемых в потенциальной энергии, зависящих от координат трех ближайших атомов l, l', l'' , тогда энергия короткодействия

$$E_{sr} = \bar{H}_{sr} [\Psi_0^l] = \bar{H} [\phi_\alpha^l] + W_2(\mathbf{r}^{l'}) + W_3(\mathbf{r}^{l'}, \mathbf{r}^{l''}, \mathbf{r}^{l'''}), \quad (8)$$

где ϕ_α^l – волновая функция электрона изолированного атома; слагаемое W_2 описывает парное взаимодействие и пропорционально квадрату интеграла перекрытия $S_{\alpha\beta}^{l''}$ волновых функций ϕ_α^l и $\phi_\beta^{l'}$; W_3 – трехчастичное взаимодействие, имеющее в низшем приближении порядок $(S_{\alpha\beta}^{l''})^3$. В работе [1] было получено следующее выражение для W_3 :

$$W_3 = -\sum_{l'''} (S(r^{l''}))^2 f\left(\left|\mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2}\mathbf{r}^{l''}\right|\right), \quad f(|\mathbf{r}_2|) = \frac{S(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2|}, \quad (9)$$

где $S = S_{zz}^{l''}$ – наибольший из интегралов перекрытия [1].

Следуя работе [15], мы должны теперь разложить выражение (9) по смещениям $\mathbf{u}^l, \mathbf{u}^{l'}$ и $\mathbf{u}^{l''}$, помня, что и f и S зависят только от модулей $\left|\mathbf{r}^{l'} - \frac{\mathbf{r}^l + \mathbf{r}^{l''}}{2}\right|$ и $|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''}|$:

$$S(r^{l''}) = S_0 + S_1 \frac{(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l''})\mathbf{r}^{l''}}{r^{l''}} + S_2 (\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l''})^2 + S_3 \frac{[(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l''})\mathbf{r}^{l''}]^2}{(r^{l''})^2}, \quad (10)$$

$$f = f_0 + f_1 \frac{(2\mathbf{u}^{l'} - \mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l''})(2\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''})}{|2\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''}|} +$$

$$+ f_2 (2\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''})^2 + f_3 \frac{[(2\mathbf{u}^{l'} - \mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l''})(2\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''})]^2}{|2\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''}|^2}, \quad (11)$$

где $S_1, S_2, S_3, f_1, f_2, f_3$ выражаются через первые и вторые производные от интеграла перекрытия $S(r^{l''})$ по модулю аргумента. Выражения для этих функций имеют следующий вид:

$$S_1(r) = \frac{a}{r} \frac{dS(r)}{dr}, \quad S_2(r) = \frac{1}{2r} \frac{dS(r)}{dr}, \quad S_3(r) = \frac{1}{2r^2} \left[\frac{dS^2(r)}{dr^2} - \frac{1}{r} \left(\frac{dS(r)}{dr} \right) \right] \quad (12)$$

(для f_1, f_2, f_3 выражения аналогичны).

В табл. 1 представлены величины S_i, f_i для неона и аргона в зависимости от сжатия.

Таблица 1

Параметры трехчастичного взаимодействия f_i и S_i (а.е.) для Ne и Ar в зависимости от сжатия $\Delta V/V_0$

$\frac{\Delta V}{V_0}$	R	S		S_1	S_2	S_3	f	f_1	f_2	f_3
		$S(R)$	$\frac{a}{R} \frac{dS(R)}{dR}$							
Ne										
0	5.962300	-0.904168	0.654901	0.077669	-0.015070	-0.391969	0.094835	0.011247	-0.000746	
0.1	5.756537	-1.115446	0.801926	0.098505	-0.019729	-0.484070	0.116929	0.014363	-0.000989	
0.2	5.534909	-1.396027	0.995024	0.127118	-0.026368	-0.607365	0.146403	0.018704	-0.001344	
0.3	5.293950	-1.777643	1.254059	0.167503	-0.036119	-0.776821	0.186710	0.024939	-0.001876	
0.4	5.028799	-2.312151	1.610434	0.226445	-0.050986	-1.017446	0.243517	0.034241	-0.002714	
0.5	4.732281	-3.089147	2.115884	0.316160	-0.074688	-1.373641	0.326618	0.048804	-0.004100	
0.6	4.393060	-4.274885	2.859052	0.460193	-0.114460	-1.930762	0.454045	0.073083	-0.006572	
0.7	3.991360	-6.208540	3.996001	0.707929	-0.185677	-2.871698	0.661447	0.117182	-0.011369	
0.8	3.486774	-9.677615	5.776401	1.171436	-0.314573	-4.654929	1.023545	0.207572	-0.021714	
Ar										
0	7.096800	-2.63922	1.505845	0.150039	-0.019538	-0.914933	0.175443	0.017481	-0.00076	
0.1	6.851885	-3.21471	1.826223	0.188464	-0.025370	-1.115831	0.212279	0.021907	-0.00098	
0.2	6.588086	-3.97021	2.235705	0.239961	-0.032862	-1.379027	0.259406	0.027842	-0.00127	
0.3	6.301277	-4.98114	2.764097	0.310177	-0.043522	-1.730749	0.320478	0.035963	-0.00168	
0.4	5.985670	-6.364089	3.451268	0.407710	-0.057798	-2.211769	0.409030	0.048320	-0.00271	
0.5	5.632734	-8.30489	4.346335	0.545618	-0.077462	-2.889373	0.507075	0.063656	-0.00309	
0.6	5.228967	-11.1096	5.493834	0.742924	-0.112605	-3.876759	0.648873	0.087746	-0.00428	
0.7	4.750832	-15.3012	6.880192	1.024038	-0.13019	-5.378068	0.831885	0.123817	-0.00581	
0.8	4.150234	-21.7188	8.032493	1.368557	-0.114714	-7.758604	1.016893	0.173256	-0.00578	

Примечание. $R = a\sqrt{2}$, $RR = a\sqrt{6}$, все f_i и S_i даны как $A \times 10^2$.

Ввиду малости $S(r^{l''})$ в сумме (9) будем сохранять 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 мы получили бы слагаемое порядка $S^2(r^{l''})$).

Дифференцируя (9) по смещению \mathbf{u}^l , находим силу, а после подстановки $\mathbf{u}^l \sim e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}^l}$ – ее фурье-компоненту. После суммирования по l', l'' получим слагаемые двух типов. Первые из них имеют ту же зависимость, что дают парные взаимодействия. Это приведет к некоторым добавкам δH и δG к параметрам H и G . (Если соответствующим образом их переопределить, то 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

$$\delta H = -64a^3 S(r_1) [2S_2(r_1)f(r_2) + 3S_1(r_1)f_2(r_2) - 2S_1(r_1)f_1(r_2)], \quad (13)$$

$$\delta G = -64a^3 [2S(r_1)S_3(r_1)f(r_2) + S_1^2(r_1)f(r_2) + 4S(r_1)S_1(r_1)f_1(r_2) + 9S^2(r_1)f_3(r_2)], \quad (14)$$

где $r_1 = R = a\sqrt{2}$ – расстояние между ближайшими соседями, а $r_2 = a\sqrt{6}/2$.

Помимо этого, (9) приводит к появлению нового слагаемого с новой зависимостью от \mathbf{k} . Выражение (9), в котором сохраняются только нецентральные силы, будет иметь вид

$$V_{nc} = - \sum_{l''} \left\{ \begin{aligned} & \left(S_{003}^{l''} - S_{011}^{l''} \right) \left[\left(\mathbf{r}^{l'} \mathbf{u}^{l''} \right)^2 + \left(\mathbf{r}^{l'} \mathbf{u}^{l''} \right) \left(\mathbf{r}^{l''} \mathbf{u}^{l'} \right) \right] \\ & + \left(S_{003}^{l''} - S_{011}^{l''} \right) \left(\mathbf{r}^{l'} \mathbf{u}^{l'} \right) \left(\mathbf{r}^{l''} \mathbf{u}^{l''} \right) + S_{002}^{l''} \left(\mathbf{r}^{l'} \mathbf{u}^{l''} \right) \\ & + 2S_{003}^{l''} \left[\left(\mathbf{r}^{l'} \mathbf{u}^{l'} \right) \left(\mathbf{r}^{l'} \mathbf{u}^{l''} \right) + \left(\mathbf{r}^{l'} \mathbf{u}^{l'} \right) \left(\mathbf{r}^{l''} \mathbf{u}^{l'} \right) \right] \end{aligned} \right\}, \quad (15)$$

где

$$S_{003}^{l''} = \left[S_0(r^{l''}) \right]^2 \frac{f_3(2\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''})}{|2\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''}|^2}, \quad (16)$$

$$S_{011}^{l''} = \left[S_0(r^{l''}) \right] \frac{S_1(r^{l''}) f_1(2\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''})}{|\mathbf{r}^{l''}| |2\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''}|}, \quad (17)$$

$$S_{002}^{l''} = \left[S_0(r^{l''}) \right]^2 f_2(2\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''}); \quad (18)$$

S_i, f_i определены формулами (10), (11); $S_0 = S$.

После дифференцирования (15) по смещению u^l и суммирования по l, l' получим в компонентах Фурье нецентральную силу

$$F_x = \frac{e^2}{a^3} V_0 p_x (1 - \cos k_1 \cos k_2), \quad (19)$$

$$V_0 = 128 \frac{a^3}{e^2} \left[S(r) \frac{a}{r} \frac{dS(r)}{dr} \right]_{r=a\sqrt{2}} \left[\frac{a}{R} \frac{df\left(\frac{R}{2}\right)}{dR} \right]_{R=a\sqrt{6}}. \quad (20)$$

Разлагая выражение (19) для малых $k \cos k_\alpha$ в ряд, видим, что в упругом модуле C_{11} оно новых членов не даст, а в C_{44} и C_{12} вклады от рассматриваемых трехчастичных сил будут равными по величине, но с противоположными знаками:

$$C_{12} = \frac{e^2}{2a^4} \left[-\frac{V_0}{2} - H + \frac{G}{2} - 2F - 0.86472B \right], \quad (21)$$

$$C_{44} = \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{V_0}{2} + H + \frac{G}{2} + 2F - 0.26247B \right]. \quad (22)$$

Если предположить, что атомы (ионы) решетки взаимодействуют друг с другом посредством парных центральных сил и каждый атом является центром симметрии, между модулями упругости кристалла существуют точные математические соотношения, называемые соотношениями Коши. Для кубических кристаллов они сводятся к одному (см., напр., [16] и ссылки там):

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

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

Тогда соотношение Коши удобнее записать через упругие модули B_{ik} типа Бирча

$$B_{12} - B_{44} = 2p.$$

Данное выражение справедливо при любых значениях давления p .

Однако экспериментально установлено нарушение соотношения Коши для всех типов кристаллов: металлов, полупроводников и изоляторов.

В КИГ энергия связи определяется формулой

$$E_{\text{coh}} = -\frac{Be^2}{6a} 2.1672 + 6a(a\sqrt{2}) + 3a(2a) + U_t, \quad (23)$$

где

$$U_t = -24S^2(a\sqrt{2})f\left(\frac{\sqrt{6}}{2}a\right).$$

Из условия равновесия

$$H + 2F = -0.3612B - \delta H - 2\delta F + 2R_t, \quad R_t = \frac{a^2}{6e^2} \frac{dU_t(a)}{da} > 0 \quad (24)$$

следует, что отклонение от соотношения Коши

$$\delta = C_{12} - C_{44} = B_{12} - B_{44} - 2p = \frac{e^2}{2a^4} [2\delta H + 4\delta F - V_0 - 4R_t], \quad (25)$$

где δH определяется формулой (13).

4. Расчет и обсуждение уравнения состояния и соотношения Коши

В общем случае при конечной температуре T уравнение состояния можно представить в виде (см., напр., [10]):

$$p(T, V) = p_{\text{stat}}(V) + p_e^*(T, V) + p^*(T, V) + p_{zp}(V) + p_{na}(T, V). \quad (26)$$

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

$$p_{\text{stat}} = p_{sr} + p_{lr}, \quad (27)$$

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

$$p_{zp} = -\frac{\partial}{\partial \Omega} \sum_{\mathbf{q}\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{q}\lambda} = \frac{\hbar}{2\Omega N} \sum_{\mathbf{q}\lambda} \omega_{\mathbf{q}\lambda} \gamma_{\mathbf{q}\lambda}, \quad (28)$$

где $\omega_{\mathbf{q}\lambda}$ и $\gamma_{\mathbf{q}\lambda}$ – частота и микроскопический параметр Грюнайзена фонона с волновым вектором \mathbf{q} и поляризацией λ . Как показывают оценки (см. приближенную формулу для γ в [17]), параметр Грюнайзена мал (по сравнению с масштабами изменения давления) и изменяется с объемом как логарифм. Фононные частоты изменяются сильнее, чем $\gamma_{\mathbf{q}\lambda}$, но слабее, чем по линейному закону [10]. Поэтому давление нулевых колебаний незначительно по сравнению с p_{stat} и его относительный вклад уменьшается с ростом сжатия. Это хорошо заметно по сближению изотерм с повышением давления, наблюдаемому экспериментально во многих материалах (см., напр., [17]). Аналогичное поведение имеет давление p_{na} ($T = 0$), но оно еще меньше за счет наличия фононных частот в знаменателях интегралов [10].

Окончательно можно заключить, что при больших сжатиях определяющий вклад вносит статическая решетка при $T = 0$. Для кубического кристалла с учетом трехчастичного взаимодействия уравнение состояния примет вид

$$P = -\frac{dE}{dV} = -k(p)(H + 0.301123D + \delta H - 2R_t(a)), \quad (29)$$

где a – постоянная решетки сжатого кристалла, $H(a)$ – первая производная по постоянной решетки от потенциалов короткодействия V_{sr} , D – безразмерная постоянная Ван-дер-Ваальса. Коэффициент 0.301123 – величина медленно сходящейся решеточной суммы.

В табл. 2 даны параметры двух- и трехчастичного взаимодействий, а также отклонения от соотношения Коши δ для Ne в зависимости от сжатия, рассчитанные с учетом в V_{sr} всех порядков по S ($V_{sr} \sim S^n$) [18] и во втором порядке по S [4]. До сжатий $u \approx 0.3$ величина H примерно одинакова в обоих случаях. При $u \approx 0.7$ учет всех порядков по S уменьшает H на $\sim 30\%$.

Для Ne и остальных КИГ (Ar, Kr, Xe) были выполнены расчеты изотерм при больших сжатиях в работе [18] в двухчастичном приближении.

На рис. 1 приведено уравнение состояния Ne для давления от 100 до 200 GPa, рассчитанное с параметрами из табл. 2, а также полученные недавно экспериментальные значения [19]. Видно, что при больших сжатиях лучшее согласие с экспериментом получается при учете трехчастичного взаимодействия. Если в уравнении состояния трехчастичное взаимодействие идет добавкой к двухчастичному, как это видно из (29), то воспроизвести экспериментальное отклонение от соотношения Коши, в принципе, невозможно на основе парного потенциала.

В гармоническом приближении после разложения потенциала по степеням смещений каждое слагаемое может содержать произведение не более двух смещений атомов, однако результирующая зависимость гармонического потенциала от смещений отлична от полученной в модели парного взаимодействия. В частности, даже гармонические силы оказываются нецентральными, и теория объясняет отклонение от соотношения Коши.

На рис. 2 [20–22] приведены зависимости δ от давления для Ne (a) и Ar (b), рассчитанные нами по формуле (25) с параметрами трехчастичного взаимодействия из табл. 2 и 3.

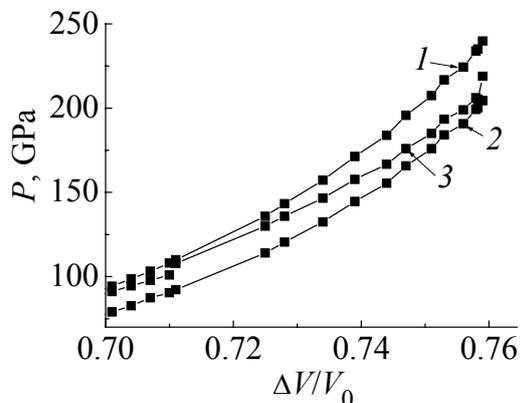


Рис. 1. Уравнение состояния неона для высоких давлений: 1 – наш расчет на основе парного неэмпирического потенциала $V_{sr} \sim S^2$ с учетом первых и вторых соседей (модель M3); 2 – наш расчет с потенциалом $V_{sr} \sim S^n$ с учетом первых и вторых соседей (модель M5), а также трехчастичного взаимодействия W_3 ; 3 – экспериментальные значения из [19]

Таблица 2
Безразмерные параметры двух- и трехчастичного взаимодействий, а также δ Коши для Ne в зависимости от сжатия $\Delta V/V_0$

$\Delta V/V_0$	H		D	G		δH	δG	V_0	R_t	δ , GPa
	$V_{sr}(S^2)$	$V_{sr}(S^H)$		$V_{sr}(S^2)$	$V_{sr}(S^H)$					
0	-1.28	-1.32	4.24	9.190	9.06	-0.0935	0.1961	-0.0539	0.0099	-0.804410
0.1	-1.86	-1.88	5.06	13.33	12.59	-0.1594	0.3289	-0.0903	0.0173	-0.1593957
0.2	-2.83	-2.74	6.16	20.10	17.94	-0.2807	0.569	-0.1561	0.0312	-0.3323223
0.3	-4.53	-4.15	7.69	31.73	26.47	-0.5141	1.0205	-0.2795	0.0587	-0.7367908
0.4	-7.72	-6.60	9.94	52.93	41.00	-0.9865	1.9096	-0.5219	0.1162	-1.7626025
0.5	-14.22	-11.22	13.47	94.47	68.42	-2.0023	3.7589	-1.0239	0.2446	-4.6453648
0.6	-28.98	-21.23	19.54	183.95	128.41	-4.3552	7.8562	-2.1292	0.5565	-13.9139996
0.7	-68.03	-48.20	31.57	403.93	291.26	-10.3038	17.5619	-4.7221	1.3954	-49.7709801
0.8	-199.20	-151.83	62.060	4608.07	897.45	-26.6944	41.3256	-0.9766	3.9294	-

Примечание. Безразмерные параметры H , D , G , δH , δG , V_0 и R_t даны как $A \times 10^2$.

Таблица 3
Отклонение от соотношения Коши δ и параметры двух- и трехчастичного взаимодействий Ag в зависимости от сжатия $\Delta V/V_0$

$\Delta V/V_0$	R	H	D	G	δH	δG	V_0	R_t	δ , GPa
0.1	6.851885	-5.582374	1.404131	44.656547	-3.292772	6.535742	-1.814249	0.3696	-1.668455
0.1	6.851885	-5.582374	1.404131	44.656547	-3.292772	6.535742	-1.814249	0.3696	-1.668455
0.2	6.588086	-8.955458	1.708685	70.181788	-5.531474	10.768162	-2.979543	0.6380	-3.322016
0.3	6.301277	-4.744375	2.134594	113.696893	-9.539361	18.115477	-4.996096	1.1358	-6.951686
0.4	5.985673	-25.157670	2.759899	191.745943	-17.137941	28.476698	-8.719246	2.1047	-15.573965
0.5	5.632734	-45.106671	3.739917	341.464743	-30.718171	53.957790	-14.803079	3.9788	-36.561701
0.6	5.228967	-86.817052	5.424736	656.423865	-56.837191	93.778388	-25.623959	7.8033	-93.871110
0.7	4.750832	-185.990069	8.762134	1413.887871	-104.490585	154.932924	-42.497557	15.4983	-263.906825
0.8	4.150234	-476.027939	17.222464	3666.907840	-171.653747	205.976341	-57.391035	28.5657	-793.691351

Примечание. Безразмерные параметры H , D , G , δH , δG , V_0 и R_t даны как $A \times 10^2$.

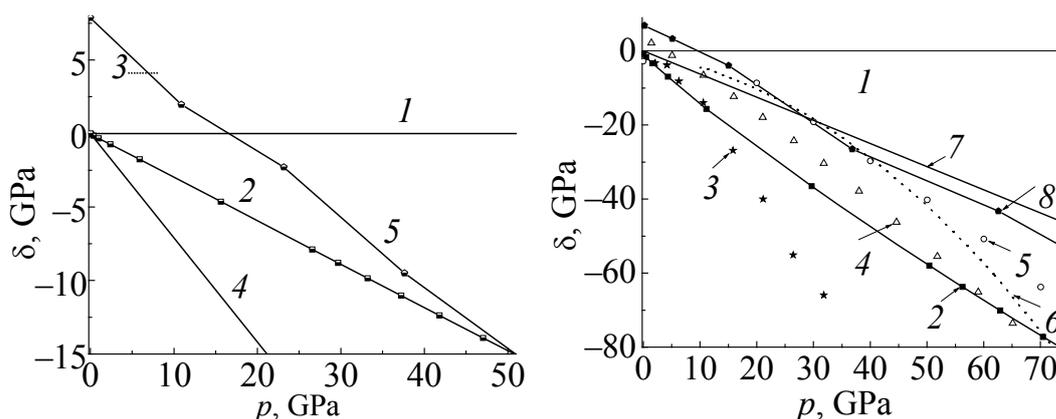


Рис. 2. Зависимости от давления отклонения от соотношения Коши δ для Ne (а) и Ar (б): 1 – теория с учетом парного центрального взаимодействия, 2 – настоящие расчеты с учетом трехчастичного взаимодействия; а: 3 – экспериментальные результаты [20], 4 – расчет методом ЕАМ [21], 5 – *ab initio* расчет в теории функционала плотности [22]; б: 3 и 4 – экспериментальные результаты соответственно [23] и [24]; 5, 6, 7 и 8 – расчеты соответственно [25], [26], [21] и [22]

Провести сравнение теории с экспериментом для Ne затруднительно из-за ограниченности области исследования $5 < p < 7$ GPa, где $\delta \approx 5$ GPa [20]. Результаты *ab initio* расчета в теории функционала плотности [22] близки к нашим в отличие результатов расчета, выполненного методом встроенного атома (embedded atom method – ЕАМ) на основе эмпирического потенциала Букенгэма [21], который дает более отрицательное значение δ .

Как видно из рис. 2,б, результаты нашего расчета δ для Ar достаточно хорошо согласуются с результатами эксперимента [23] и более позднего эксперимента [24] на всем интервале давлений p от 0 до 70 GPa. Расчеты [21,25,26] достаточно хорошо описывают эксперимент [24] и близки к *ab initio* расчетам в DFT [22]. Расчеты [22] лучше, чем наши, согласуются с экспериментальным δ для Ne, но, на наш взгляд, хуже в случае Ar.

Заключение

Представленное в работе исследование многочастичного взаимодействия касается только короткодействующей части адиабатического потенциала. Как уже указывалось ранее [15,27], следует учитывать также трехчастичное дальноедействие Аксильруда–Теллера, взаимное деформирующее действие электронных оболочек атомов в дипольном и квадрупольном приближениях и др. Учет квадрупольного взаимодействия приведет к дополнительному положительному вкладу в δ (см. [28] 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 и рассчитанного нами для Ar в большом интервале давлений. Подчеркнем еще

раз, что величина δ определяется исключительно параметрами трехчастичного взаимодействия, что делает отклонение от соотношения Коши незаметным тестом для проверки *ab initio* расчетов многочастичного взаимодействия.

Таким образом, предложенная простая форма трехчастичного взаимодействия W_3 на основе *ab initio* расчетов короткодействующего отталкивания в рамках метода Хартри–Фока позволяет описывать упругие свойства кристаллов при высоких давлениях в хорошем согласии с экспериментом.

1. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФТВД **20**, № 2, 15 (2010).
2. В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **23**, 1581 (1981).
3. В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФНТ **8**, 94 (1982).
4. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **17**, 102 (1975).
5. В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова, ФТТ **40**, 1464 (1998).
6. F.D. Murnaghan, Finite Deformation of an Elastic Solid, Wiley, New York (1951).
7. D. Wallace, Solid State Phys. **25**, 301 (1970).
8. K. Brugger, Phys. Rev. **A113**, 6 (1964).
9. F. Birch, J. Geophys. Res. **57**, 227 (1952).
10. В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов, Наукова думка, Киев (1990).
11. K. Fuchs, Proc. Roy. Soc. **A153**, 622 (1936).
12. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 1135 (1971).
13. К.Б. Толпыго, ЖЭТФ **30**, 497 (1950).
14. К.Б. Толпыго, УФЖ **4**, 72 (1959).
15. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **16**, 795 (1974).
16. E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, E.E. Horbenko, Phys. Status Solidi **B243**, 2672 (2006).
17. M. Taravillo, V.G. Baonza, J. Nunez, M. Caceres, Phys. Rev. **B54**, 7034 (1996).
18. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **43**, 1292 (2001).
19. A. Dewaele, F. Datchi, P. Loubeyre, and M. Mezouar, Phys. Rev. **B77**, 094106 (2008).
20. H. Shimizu, H. Imaeta, T. Kume, S. Sasaki, Phys. Rev. **B71**, 014108 (2005).
21. E. Pechenic, I. Kelson, G. Makov, Phys. Rev. **B78**, 134109 (2008).
22. T. Tsuchiya, K. Kawamura, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
23. M. Grimsditch, P. Loubeyre, A. Polian, Phys. Rev. **B33**, 7192 (1986).
24. H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, S. Sasaki, Phys. Rev. Lett. **86**, 4568 (2001).
25. T. Iitaka, T. Ebisuzaki, Phys. Rev. **B65**, 012103 (2001).
26. M. Aoki, T. Kurokawa, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 236228 (2007).
27. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, УФЖ **19**, 428 (1974).
28. Е.В. Зароченцев, В.И. Орехов, Е.П. Троицкая, ФТТ **16**, 2249 (1974).

О.П. Троїцька, В.В. Чабаненко, І.В. Жихарев, Є.Є. Горбенко, М.В. Кузовий

ВІДХИЛЕННЯ ВІД СПІВВІДНОШЕННЯ КОШІ В ЛЕГКИХ КРИСТАЛАХ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ ПІД ВПЛИВОМ ВЕЛИКИХ ТИСКІВ

Досліджуються короткодійні багаточасткові сили, що обумовлені перекриттям електронних оболонок атомів, у рамках моделі К.Б. Толпиго. Встановлено, що врахування трьохчасткової взаємодії в гармонійному наближенні змінює парну взаємодію, що робить її нецентральною, та обумовлює наявність в рівняннях коливання кристала «трьохчасткових» доданків. Трьохчасткові сили, що виникають внаслідок ортогоналізації хвильових функцій, змінюють хід дисперсійних кривих при всіх k , зокрема порушуючи співвідношення Коші. Отримано добре узгодження теоретичного та експериментального відхилення від співвідношення Коші для Ar в широкому інтервалі тисків.

Ключові слова: кристали інертних газів, багаточасткова взаємодія, високий тиск, енергія кристала, короткодійне відштовхування, співвідношення Коші

E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, I.V. Zhikharev, Ye.Ye. Gorbenko, N.V. Kuzovoy

DEVIATION FROM CAUCHY RELATION IN LIGHT INERT-GAS CRYSTALS UNDER HIGH PRESSURES

The short-range many-body forces resulting from the overlapping of electron shells of atoms are investigated within the K.B. Tolpygo's model. The three-body interaction taken into account in harmonic approximation makes the two-body interaction noncentral and «three-body» summands appear in the equations of crystal vibration. The three-body forces, resulting from the wave-function orthogonalization, change the run of dispersion curves for every k , thus violating the Cauchy relations. Theoretical and experimental deviations from the Cauchy relation are in a good agreement for Ar in a broad temperature range.

Keywords: rare-gas crystals, many-body interaction, high pressure, crystal's energy, short-range repulsion, Cauchy relation

Fig. 1. The equation of state for neon at high pressures: 1 – our calculation using pairwise nonempiric potential $V_{sr} \sim S^2$ with first and second neighbours taken into account (model M3); 2 – our calculation with potential $V_{sr} \sim S^n$ with first and second neighbours taken into account (model M5), as well as in view of three-body interaction W_3 ; 3 – experimental values [19]

Fig. 2. Pressure dependences of deviation from Cauchy relations δ for Ne (a) and Ar (b): 1 – theory with paired central interaction taken into account, 2 – present calculations with three-body interaction taken into account; a: 3 – experimental results [20], 4 – calculation by EMA method [21], 5 – *ab initio* calculation in the density functional theory [22]; b: 3 and 4 – experimental results [23] and [24], respectively; 5, 6, 7 и 8 – calculations [25], [26], [21] and [22], respectively