

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

Е.П. Троицкая, Е.А. Пилипенко

АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В МОДЕЛИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ АТОМОВ

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

Статья поступила в редакцию 26 сентября 2013 года

*Развита неэмпирическая версия квантово-механической модели деформируемых и поляризуемых атомов (модель К.Б. Толпыго) с учетом многочастичного взаимодействия для исследования упругих свойств кристаллов инертных газов (КИГ) Ne, Ar, Kr, Xe в широком интервале давлений. Показано, что наблюдаемое отклонение от соотношения Коши $\delta(p)$ для Ne, Kr, Xe невозможно воспроизвести адекватно, учитывая только многочастичное взаимодействие. Индивидуальная зависимость $\delta(p)$ для каждого из кристаллов есть результат двух конкурирующих взаимодействий – многочастичного и квадрупольного, проявляющегося в квадрупольной деформации электронных оболочек атомов при смещениях ядер. Вклады от этих взаимодействий в Ne, Kr и Xe с хорошей точностью компенсируются, что обеспечивает для δ величину, слабо зависящую от давления. В случае Ar преобладает многочастичное взаимодействие, сжатый Ar имеет отрицательное отклонение от соотношения Коши, абсолютная величина которого растет с повышением давления. Учет квадрупольного взаимодействия особенно важен в тяжелых кристаллах инертных газов Kr и Xe. Представленные *ab initio* рассчитанные зависимости упругих модулей Бирча $V_{ij}(p)$ и $\delta(p)$ хорошо согласуются с экспериментом.*

Ключевые слова: кристаллы инертных газов, деформация электронных оболочек, квадрупольное взаимодействие, многочастичное взаимодействие, высокое давление, короткодействующее отталкивание, соотношение Коши

Неемпірична версія квантово-механічної моделі атомів, що можуть деформуватися й поляризуватися (модель К.Б. Толпыго) з урахуванням багаточасткової взаємодії розвивається для дослідження пружних властивостей кристалів інертних газів (КИГ) Ne, Ar, Kr і Xe у широкому інтервалі тиску. Показано, що відхилення від співвідношення Коші $\delta(p)$, яке спостерігається в Ne, Kr і Xe, неможливо адекватно відтворити з урахуванням тільки багаточасткової взаємодії. Індивідуальна залежність $\delta(p)$ для кожного з кристалів являє собою результат двох конкуруючих взаємодій – багаточасткової та квадрупольної, що проявляється в деформації електронних оболонок атомів при зсувах ядер. Внески від цих взаємодій у Ne, Kr і Xe з хорошою точністю компенсуються, що забезпечує для δ величину, яка слабо залежить від тиску. У разі Ar переважає багаточасткова

взаємодія, стиснений Ar має негативне відхилення від співвідношення Коші, абсолютна величина якого збільшується з ростом тиску. Урахування квадрупольної деформації особливо важливе у важких кристалах інертних газів Kr і Xe. Представлені ab initio розрахунки залежностей пружних модулів Бірча $B_{ij}(p)$ і $\delta(p)$ добре узгоджуються з експериментальними даними.

Ключові слова: кристали інертних газів, деформація електронних оболонок, квадрупольна взаємодія, багаточасткова взаємодія, високий тиск, короткодіюче відштовхування, співвідношення Коші

1. Введение

Всестороннее исследование свойств кристаллов при всевозрастающих давлениях вызывает большой интерес, начиная с конца прошлого века, что связано с открывшимися возможностями в экспериментальной технике. В 1975 г. впервые были получены статические давления ~ 1 Mbar [1], а в 1992 – 5.6 Mbar [2], что превышает давление в центре Земли (3.5 Mbar). Особый интерес вызывает исследование упругих свойств сжатых атомарных кристаллов – КИГ, поскольку они находят широкое применение как среды, передающие давление в экспериментальных установках, а также являются удобными объектами для разработки и отладки новых расчетных методов.

При экспериментальном изучении свойств вещества в условиях сверхвысоких давлений возникает ряд специфических проблем, требующих теории, разработанной специально для данных условий. К таким проблемам относится учет многочастичного и электрон-фононного взаимодействий в динамике решетки.

Теория динамики решетки, развитая К.Б. Толпыго на основе «первых принципов» [3–6], успешно применяется для описания свойств щелочно-галогидных кристаллов, полупроводников и диэлектриков [7–13]. Наиболее существенным в подходе К.Б. Толпыго является выход за одноэлектронное приближение при построении адиабатического потенциала. А именно, рассмотрение деформируемых электронных оболочек ионов учитывает отклик системы электронов кристалла на колебания ядер. Рассмотрение дипольных моментов оболочек позволило сделать вывод, что не только в ионных, но и в молекулярных кристаллах определенную роль для устойчивости фононов играют дальнедействующие силы (типа диполь-дипольных). Таким образом, для неметаллических кристаллов оказался возможным единый подход, позволяющий реализовать адиабатическое приближение Борна–Оппенгеймера и явно учесть деформацию электронных оболочек атомов при колебании ядер.

Серия работ [14–31], выполненная сотрудниками ДонФТИ за последние 10–12 лет, посвящена изучению межатомного взаимодействия и динамической теории решетки ГЦК-кристаллов, подвергнутых всестороннему сжатию. Исследование опирается на знание волновой функции основного состояния электронной подсистемы, которая, в свою очередь, конструируется из функции основного и возбужденного состояний атомов. При этом требуются не сами волновые функции, 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 опытов при $p = 0$. При этом также получено взаимодействие элементарных электронных возбуждений с колебаниями решетки (электрон-фононное взаимодействие в дипольном и квадрупольном приближении). Поскольку система многоэлектронная, основным методом анализа выбран метод Хартри–Фока. Он четко сформулирован, достаточно точен и не слишком сложен для реализации на современных компьютерах [32].

В данном обзоре цикла работ «Квадрупольное взаимодействие в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов» [26–31] на основании общей теории, представленной в [28,29], и модели, разработанной в [30,31], проведено количественное исследование упругих свойств КИГ при больших давлениях. Анализируются соотношения Коши в широком интервале давлений для всего ряда Ne–Xe.

2. Адиабатический потенциал кристалла в модели деформируемых атомов

Следуя работам [7,12,33], выведем потенциальную энергию решетки U из среднего гамильтониана электронной подсистемы \bar{H} , минимизируя его по параметрам, описывающим слабую деформацию электронной волновой функции Ψ . Выражение для U получим в виде (детали расчета и обозначения см. в работах [7,12])

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

Первые четыре члена описывают деформацию электронных оболочек (α и β_{44} – коэффициенты дипольной и квадрупольной поляризуемостей); следующие три члена дают силы Ван-дер-Ваальса; K – кулоновское (в классическом смысле) взаимодействие всех диполей \mathbf{P}^l и квадруполей $Q_{\alpha\beta}^l$ между собой. Наконец, короткодействующие силы определены формулой

$$\begin{aligned} \sum_{l'}^{n,n} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) &= \sum_{l'} \langle \psi_0^l \psi_0^{l'} | \hat{H}_{sr}^{ll'} | \psi_0^l \psi_0^{l'} \rangle + \alpha (\boldsymbol{\beta}^l)^2 + \\ &+ \sum_{\alpha\beta}^9 \beta_{44} (D_{\alpha\beta}^l)^2 - 2 \left(\sum_i \frac{1}{E_i^l - E_0^l} \sum_{l'} \langle \psi_0^l \psi_0^{l'} | \hat{H}_{sr}^{ll'} | \psi_i^l \psi_0^{l'} \rangle \right)^2. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\sum_{\alpha\beta}^9$ означает, что нужно перебрать все 9 комбинаций индексов α, β ;

$\sum_{l'}^{n.n.}$ – суммирование по ближайшим соседям; ψ_0^l, E_0^l и ψ_i^l, E_i^l – волновые

функции и энергии основного и i -го возбужденного состояний l -атома; $\hat{H}_{sr}^{ll'}$ – короткодействующая часть взаимодействия атомов l и l' ;

$$\langle \psi_i^l \psi_0^{l'} | \hat{H}_{sr}^{ll'} | \psi_0^l \psi_0^{l'} \rangle = \int \psi_i^l(\mathbf{r}...) \psi_0^{l'}(\mathbf{r}'...) \hat{H}_{sr}^{ll'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left(1 - \frac{1}{2} \hat{P}_{12}\right) \psi_0^l(\mathbf{r}...) \psi_0^{l'}(\mathbf{r}'...) d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (3)$$

где \hat{P}_{12} – оператор перестановки электронов \mathbf{r}, \mathbf{r}' .

Рассмотрим первое слагаемое в (2). Следует отметить, что волновые функции атомов $\psi_0^l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2...)$ многоэлектронные, но в одноэлектронном приближении их можно представить в виде соответствующих детерминантов, построенных на ψ -функциях электронов изолированного атома и удовлетворяющих уравнению Хартри–Фока (приближение Хартри–Фока).

Выражение для короткодействующей энергии электронов кристалла E_{sr} (2) можно записать в виде разложения по степеням интеграла перекрытия $S = S_{ss'}^{ll'} = \langle ls | l's' \rangle$ [27]:

$$E_{sr} = \frac{1}{2} \sum_{ll'}^{n.n.} U_{sr} \left(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}| \right) = E^{(0)} + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 + W_6. \quad (4)$$

Здесь

$$E^{(0)} = \sum_{\mathbf{l}} E_a^{\mathbf{l}} + \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s | V_{en}^{\mathbf{m}} + V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle, \quad (5)$$

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

Первое слагаемое в (5) представляет сумму энергий изолированных атомов, не зависящую от межатомных расстояний в кристалле. Ее можно включить в начало отсчета энергии. Второе слагаемое 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 $|\mathbf{l}s\rangle$. Слагаемое W_2 – ортогонализационная поправка, квадратичная по S :

$$W_2 = -2 \sum_{ll'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{ll'} \langle \mathbf{l}'s' | V_0^{\mathbf{l}'} + V_{ex}^{\mathbf{l}'} | \mathbf{l}s \rangle - \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{m}s \mathbf{l}t \rangle, \quad (6)$$

где

$$\langle \mathbf{l}s'mt' | v_C | \mathbf{m}slt \rangle = \int \varphi_{s'}^*(\mathbf{r}-\mathbf{l})\varphi_{t'}^*(\mathbf{r}'-\mathbf{m})v_C(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\varphi_s(\mathbf{r}'-\mathbf{m})\varphi_t(\mathbf{r}-\mathbf{l})d\tau d\tau',$$

$$v_C(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}.$$

Разложение элементов ортогонализирующей матрицы $\mathbf{P} = \mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S})^{-1}$ по степеням матрицы интегралов перекрытия \mathbf{S} пропорционально S и S^2 .

Поправка W_2 соответствует двухчастичным взаимодействиям в кристалле. Слагаемое W_3 – поправка третьей степени по S , содержащая трехцентровые интегралы, соответствует трехчастичным взаимодействиям:

$$W_3 = -2 \sum_{\Pi'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\Pi'} (I-S)_{s's}^{\Pi'} \varepsilon_{\mathbf{l}s} - 2 \sum_{\Pi'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\Pi'} \left\langle \mathbf{l}s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle -$$

$$- 2 \sum_{\Pi' \mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\Pi'} P_{tt'}^{\mathbf{l}'\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s'mt' | v_C | \mathbf{l}s't \rangle. \quad (7)$$

Аналогично для W_4, W_5, W_6 (см. подробнее [27]).

В работе [27] получена приближенная форма трехчастичного взаимодействия в случае, когда атомы l, l', l'' образуют равносторонний треугольник:

$$W_3 = - \sum_{ll''} \left(S(\mathbf{r}^{ll''}) \right)^2 f \left(\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right| \right), \quad f \left(\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right| \right) = \frac{S \left(\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right| \right)}{\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right|}, \quad (8)$$

где $S = S_{np_z np_z}^{ll''}$ – наибольший из интегралов перекрытия между внешними p -орбиталями электронов.

Как показано в работах [26,27], наш парный потенциал $V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^2)$, рассчитанный с точностью S^2 , достаточно хорошо согласуется с короткодействующей частью лучшего парного эмпирического потенциала Азиза–Слэймана U_p [34,35]. Рассчитанный нами трехчастичный потенциал $W_3(S^3)$ (8) и трехчастичный потенциал Слетера–Кирквуда $|U_t|$ [36,37], а также соответствующие суммы хорошо согласуются между собой.

3. Модули упругости Бирча и соотношение Коши в модели деформируемых атомов

Используя метод длинных волн [38], из уравнений колебаний (см. [29] и ссылки там) можно найти выражения для модулей упругости Бирча B_{ij} , справедливые при любых давлениях [39,40,21] с учетом трехчастичных сил

и деформации электронных оболочек. Дальнейшие трехчастичные силы [41] и вклад квадрупольного взаимодействия в силы Ван-дер-Ваальса в сжатых кристаллах при больших давлениях менее важны, поэтому они в дальнейших выражениях не приведены.

Тогда модули B_{ij} можно записать в виде

$$\begin{aligned} B_{11} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[G + H + 2F + 2E - \frac{2}{3}V_q - 0.980677B \right]; \\ B_{12} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G - H - 2F + \frac{1}{3}V_q - \frac{1}{2}V_t - 0.864715B \right]; \\ B_{44} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G + H + 2F - \frac{1}{2}T + \frac{1}{2}V_t - 0.26247B \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь введены следующие безразмерные параметры короткодействующих сил между ближайшими соседями:

$$\begin{aligned} H &= H_0 + \delta H = \frac{4a^3}{e^2} \frac{1}{r_0} \left. \frac{dV_{sr}}{dr} \right|_{r_0} + \delta H; \\ G &= G_0 + \delta G = \frac{2a^3}{e^2} \left[\left. \frac{d^2V_{sr}}{dr^2} \right|_{r_0} - \frac{1}{r_0} \left. \frac{dV_{sr}}{dr} \right|_{r_0} \right] + \delta G; \end{aligned} \quad (10)$$

F, E – параметры короткодействующих сил между вторыми соседями; B – параметр Ван-дер-Ваальса. Трехчастичные поправки δH и δG , приводящие к нецентральности парного взаимодействия, получены на основе выражения для W_3 (8) [27].

Параметр трехчастичного взаимодействия

$$V_t = 64 \frac{a^3}{e^2} \left[S(r) \frac{a}{r_0} \frac{dS(r_0)}{dr_0} \right]_{r_0=a\sqrt{2}} \left[\frac{a}{R} \frac{df(r_1)}{dR} \right]_{R=a\sqrt{6}}, \quad (11)$$

где $r_0 = a\sqrt{2}$ – расстояние между ближайшими соседями, а $r_1 = a\sqrt{6}/2$, e – заряд электрона; V_q, T – параметры квадрупольного взаимодействия [29].

Тогда отклонение от соотношения Коши, записанное через модули Бирча, не будет содержать параметры парного взаимодействия (H_0, G_0, B):

$$\begin{aligned} \delta &= B_{12} - B_{44} - 2p = \frac{e^2}{2a^4} \left[2\delta H - V_t + \frac{1}{2}T + \frac{1}{3}V_q - 4R_t \right]; \\ \delta_t &= \frac{e^2}{2a^4} [2\delta H - V_t - 4R_t], \quad R_t = -\frac{a^2}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da} > 0, \end{aligned} \quad (12)$$

δ_t – отклонение от соотношения Коши только за счет трехчастичного взаимодействия. Из общих соображений трудно оценить величину и знак δ_t , а

значит, и общее значение отклонения от соотношения Коши δ . Конкретный расчет для каждого кристалла ряда Ne–Xe даст индивидуальную зависимость $\delta(p)$. Это позволит определить природу и соотношение сил, формирующих упругие свойства при высоких давлениях.

Параметры, необходимые для расчета модулей упругости B_{ij} (9) и отклонения от соотношения Коши δ (12), приведены в таблице для ряда Ne–Xe в зависимости от сжатия $u = \Delta V/V_0$ ($\Delta V = V_0 - V(p)$, где V_0 – объем при $p = 0$). Как видно из таблицы, 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, 7.4% соответственно. В работе [42] вклад трехчастичного взаимодействия в энергию связи для Xe составляет 7% – т.е. находится в хорошем согласии с нашими расчетами.

Модули упругости Бирча B_{ij} (11) можно представить как

$$\begin{aligned} B_{ij} &= B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q, \\ B_{11}^t &= K(p)(\delta G + \delta H), \quad B_{11}^q = K(p)\left(-\frac{2}{3}V_q\right), \quad K(p) = \frac{e^2}{2a^4}, \\ B_{12}^t &= K(p)\left[\frac{\delta G}{2} - \frac{V_t}{2} - \delta H\right], \quad B_{12}^q = K(p)\left(\frac{1}{3}V_q\right), \\ B_{44}^t &= K(p)\left[\frac{\delta G}{2} + \frac{V_t}{2} + \delta H\right], \quad B_{44}^q = -K(p)(4V_q), \end{aligned} \quad (13)$$

где B_{ij}^0 – рассчитанные нами ранее модули упругости Бирча с парным потенциалом в моделях M1, M3 и M5 [21]. В модели M5 короткодействующая часть потенциала отталкивания рассчитана по точной формуле для W_2 (6) $V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^n)$, в других моделях M3 и M1 W_2 рассчитывается в приближении S^2 . Кроме того, в моделях M3 и M5 переопределена константа Ван-дер-Ваальса $C \rightarrow C(1 - Ae^{-\beta r})$ и учтены в расчетах короткодействующих сил «вторые» соседи [21]. В самой простой модели M1 $A = \beta = 0$ и учтены только первые соседи.

Как видно из таблицы и выражения (13), вклады B_{11}^t и B_{11}^q в значительной степени компенсируются, модуль $B_{11} \approx B_{11}^0$. Основное отличие B_{12} от B_{12}^0 определяется вкладом трехчастичного взаимодействия B_{12}^t , которое положительно. Вклад в сдвиговый модуль B_{44} за счет квадрупольной деформации электронных оболочек атома $B_{44}^q < 0$ и значительно больше по величине, чем B_{44}^t ($|B_{44}^q| > |B_{44}^t|$). Данный анализ справедлив для всех КИГ при любых давлениях. Однако сравнительная величина вкладов B_{ij}^t , B_{ij}^q растет в ряду Ne, Ar, Kr, Xe.

Таблица
Безразмерные параметры парного короткодействия H_0, G_0, F, E (модель МЗ), трехчастичного $\delta G, \delta H, R_t, V_t$ и квадрупольного V_q взаимодействий в зависимости от сжатия u

u	p	$K(p)$	H_0	G_0	F	E	δG	δH	R_t	V_t	V_q
	ГПа										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ne: $V_q^0 = V_q^{\text{exp}} = 0.012$ ($p = 4.6954$ GPa), $A = 0.5$											
0	0.126	46.885	-1.280	9.190	-0.130	1.000	0.050	-0.024	0.010	-0.028	0.092
0.1	0.396	53.957	-1.860	13.330	-0.200	1.464	0.084	-0.041	0.018	-0.046	0.145
0.2	0.998	63.132	-2.830	20.100	-0.300	2.210	0.146	-0.072	0.032	-0.080	0.237
0.3	2.402	75.435	-4.530	31.730	-0.480	3.510	0.261	-0.132	0.060	-0.143	0.401
0.4	5.911	92.648	-7.720	52.930	-0.830	5.920	0.487	-0.252	0.119	-0.266	0.713
0.5	15.644	118.143	-14.22	94.470	-1.540	10.850	0.957	-0.510	0.250	-0.521	1.350
0.55	26.589	135.963	-20.00	130.189	-2.195	15.299	1.371	-0.745	0.372	-0.745	1.914
0.6	47.049	159.083	-28.98	183.950	-3.240	22.330	1.995	-1.107	0.567	-1.082	2.781
0.65	87.680	190.084	-43.47	267.700	-5.005	34.054	2.954	-1.682	0.884	-1.596	4.159
0.7	174.86	233.457	-68.03	403.930	-8.190	54.940	4.448	-2.613	1.417	-2.392	6.444
0.72	236.06	255.952	-82.533	482.004	-10.180	67.809	5.262	-3.137	1.725	-2.823	7.768
0.74	324.01	282.534	-101.09	579.892	-12.830	84.842	6.237	-3.780	2.110	-3.339	9.437
0.76	453.33	314.355	-125.13	704.132	-16.432	107.79	7.402	-4.571	2.594	-3.953	11.563
Ar: $V_q^0 = V_q^{\text{exp}} = 0.0286$ ($p = 1.338466$ GPa), $A = 0.1$											
0	0.016	23.197	-4.700	38.580	-0.030	0.420	1.012	-0.503	0.221	-0.564	0.141
0.1	0.507	26.696	-7.360	57.600	-0.070	0.820	1.633	-0.823	0.370	-0.907	0.216

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0.2	1.650	31.236	-11.810	88.130	-0.150	1.650	2.692	-1.384	0.638	-1.491	0.343
0.3	4.358	37.323	-19.540	139.190	-0.320	3.390	4.528	-2.385	1.136	-2.498	0.563
0.4	11.127	45.839	-33.790	229.370	-0.750	7.380	7.763	-4.226	2.091	-4.270	0.968
0.5	29.705	58.454	-61.980	400.800	-1.880	17.290	13.490	-7.680	3.979	-7.402	1.751
0.55	50.404	67.270	-86.504	545.728	-3.108	27.480	17.798	-10.435	5.556	-9.758	2.410
0.6	88.875	78.709	-123.97	762.540	-5.300	45.130	23.397	-14.217	7.807	-12.819	3.376
0.65	165.051	94.047	-183.67	1100.93	-9.442	77.316	30.441	-19.352	11.012	-16.680	4.824
0.7	328.948	115.507	-284.19	1658.95	-17.790	140.00	38.778	-26.128	15.501	-21.254	7.048
0.72	444.701	126.637	-343.65	1984.54	-23.387	181.07	42.178	-29.306	17.720	-23.173	8.258
0.74	612.168	139.789	-419.99	2399.33	-31.176	237.44	45.489	-32.700	20.185	-25.031	9.718
Kr: $V_q^0 = V_q^{\text{exp}} = 0.029$ ($p = 0.6163$ GPa), $A = 0.6$											
0	0.003	18.138	-6.700	55.500	-0.004	0.320	2.616	-1.297	0.579	-1.437	1.102
0.1	0.543	20.874	-10.500	80.840	-0.030	0.760	4.064	-2.063	0.946	-2.234	1.687
0.2	1.749	24.423	-16.640	119.350	-0.110	1.710	6.387	-3.336	1.579	-3.512	2.650
0.3	4.468	29.183	-26.830	179.630	-0.300	3.770	10.154	-5.484	2.693	-5.582	4.286
0.4	10.870	35.842	-44.420	277.880	-0.790	8.400	14.549	-9.136	4.680	-8.913	7.181
0.5	27.190	45.705	-76.560	447.440	-2.080	19.036	26.125	-15.562	8.368	-14.388	12.551
0.55	44.313	52.598	-102.69	579.961	-3.441	30.030	32.861	-20.279	11.225	-18.108	16.909
0.6	74.576	61.543	-140.40	766.380	-5.790	47.560	40.886	-26.341	15.068	-22.546	23.108
0.65	131.174	73.536	-196.82	1038.48	-10.026	77.446	49.822	-33.878	20.132	-27.491	32.088
0.7	245.234	90.315	-285.25	1455.30	-18.020	130.91	58.363	-42.708	26.543	-32.329	45.340
0.72	322.076	99.018	-334.89	1685.91	-23.106	163.73	60.996	-46.353	29.412	-33.883	52.331

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Xe: $V_q^0 = V_q^{\text{exp}} = 0.05$ ($p = 0.451$ GPa), $A = 0.45$											
0	-0.034	13.104	-9.690	82.620	-0.130	0.490	6.155	-3.051	1.401	-3.300	1.569
0.1	0.527	15.080	-15.300	118.300	-0.140	0.160	9.072	-4.767	2.246	-5.042	2.354
0.2	1.740	17.645	-24.100	169.400	-0.110	0.810	13.801	-7.433	3.619	-7.628	3.618
0.3	4.349	21.083	-38.100	243.110	-0.050	3.370	21.103	-11.744	5.938	-11.611	5.717
0.4	10.096	25.894	-60.490	349.730	-0.600	9.760	32.117	-18.717	9.889	-17.656	9.330
0.5	23.454	33.020	-97.140	505.280	-2.3400	26.010	47.859	-29.790	16.601	-26.377	15.813
0.55	36.372	38.000	-123.85	609.135	-4.2780	42.335	49.701	-34.064	19.896	-28.337	20.783
0.6	57.653	44.462	-158.80	737.480	-7.7600	69.540	67.202	-45.939	27.434	-37.010	27.981
0.65	94.445	53.126	-205.19	901.036	-14.180	116.29	75.048	-55.249	34.473	-41.554	37.874
0.7	162.717	65.249	-268.50	1124.15	-26.500	200.17	78.433	-63.609	41.848	-43.522	51.829

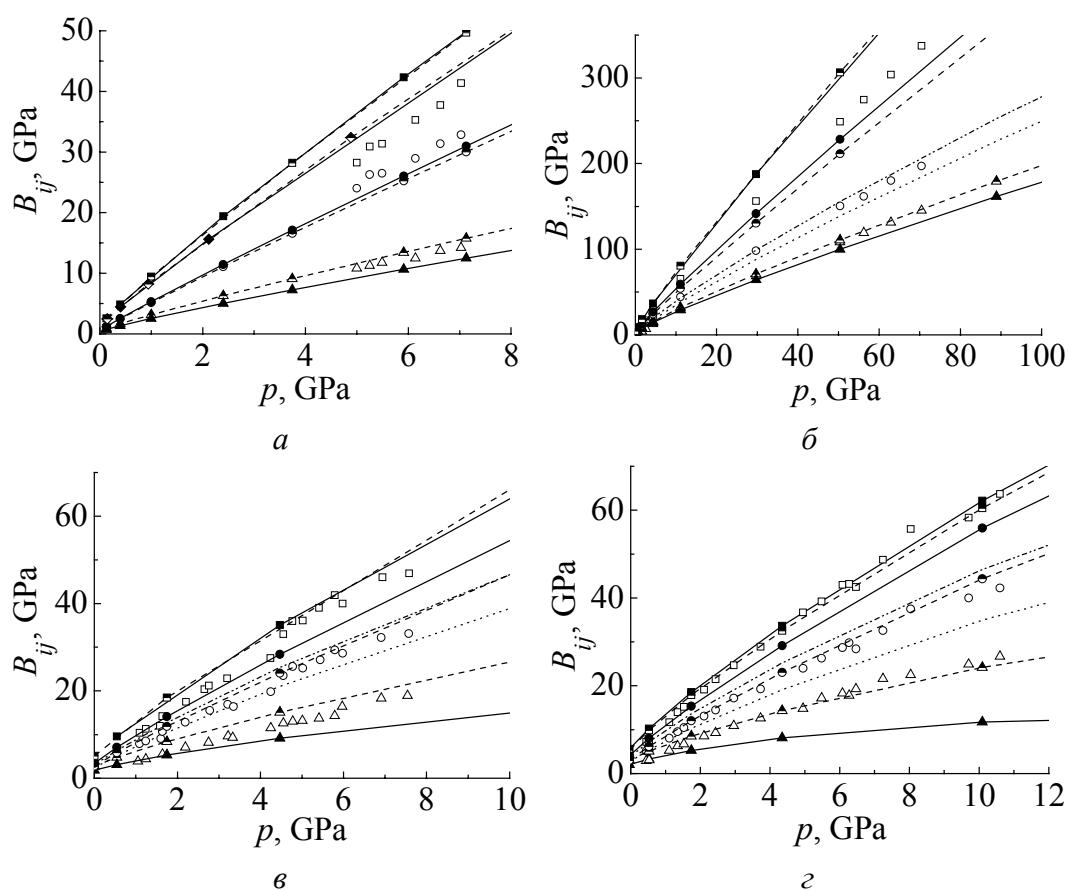


Рис. 1. Барические зависимости модулей упругости Бирча Ne (а), Ar (б), Kr (в), Xe (з): --□-- – расчеты $B_{11}^0(M3)$ в модели M3 [21]; –■– – настоящий расчет B_{11} с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий ($B_{11} = B_{11}^0 + B_{11}^t + B_{11}^q$); □ – эксперимент Ne [45], Ar [44], Kr [43] и Xe [46]; --○--, –●–, ○ и --△--, –▲–, △ – то же для B_{12} и B_{44} соответственно; –◆– – расчет $B_{11}^0(M5)$ в модели M5 [21]; –◆– – расчет B_{11} в модели M5 с учетом B_{11}^t и B_{11}^q ; ... – расчеты $B_{12}^0(M1)$ в модели M1; -.-.- – расчет B_{12} в модели M1 с учетом B_{12}^t и B_{12}^q

На рис. 1 показаны модули упругости Бирча для Ne (а), Ar (б), Kr (в), Xe (з). Согласие теории и эксперимента [43–46] для модулей упругости зависит от модели расчета B_{ij}^0 . Модель M1 лучше всего подходит в качестве базовой для расчета B_{12}^0 в кристаллах Ar, Kr, Xe. Учет добавок B_{12}^t и B_{12}^q улучшает согласие теории и эксперимента.

В работе [47] модули B_{12} и B_{44} для Kr и Xe представлены в широком интервале давлений до области металлизации. Наши результаты для B_{12} и результаты других авторов (*ab initio* расчеты в теории функционала плотности (density functional theory – DFT) [48] и с помощью метода встроенного атома (embedded atom method – EAM) на основе эмпирических потенциалов [49]) хорошо согласуются между собой. Расчет в модели EAM ложится в интер-

вал между нашими результатами, полученными в моделях М1 и М3. Наши расчеты B_{44} с учетом деформации электронных оболочек B_{44}^q и трехчастичного взаимодействия B_{44}^t для Kr и Xe ложатся ниже, чем расчеты B_{44} в DFT и эмпирической модели ЕАМ с учетом только трехчастичного взаимодействия. Однако именно учет B_{44}^q в Xe обеспечивает $B_{44} \leq 0$ при 75 GPa, что соответствует переходу Xe из ГЦК- в ГПУ-фазу.

Проведенный анализ показывает, что достаточно хорошее согласие с экспериментом модулей B_{ij} можно получить как с помощью *ab initio* расчетов, так и используя эмпирические потенциалы [49]. Более того, наши расчеты B_{ij}^0 в модели М3 на основе парного потенциала [21] также хорошо согласуются с экспериментальными B_{ij} . В 2009 г. вышла статья Сасаки и др. [46], которая завершила цикл особо точных измерений упругих свойств КИГ под давлением [43–45]. Авторы [44] получили большое отклонение от соотношения Коши δ для Ag в области давлений до 70 GPa. 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. Основным критерием правильности построения теории в данном случае может служить адекватное воспроизведение зависимости $\delta(p)$ для всего ряда кристаллов Ne–Xe.

4. Соотношение Коши в сжатых кристаллах ряда Ne–Xe

Как правило, для кристаллов с любым типом химической связи (металлы, диэлектрики, полупроводники) основной причиной нарушения соотношения Коши считается многочастичное взаимодействие. Сделаны многочисленные попытки прийти к согласию с экспериментом для теоретической величины δ , рассчитанной в рамках феноменологического, а также микроскопического описания непарных сил (см., напр., [48–53] и ссылки там).

В работе [46] авторы подводят итоги и обсуждают, насколько хорошо теория, существующая на сегодняшний момент, описывает эксперимент по отклонению от соотношения Коши $\delta(p)$ в КИГ. В эксперименте для δ последовательность $\delta_{\text{Ne}} > \delta_{\text{Ar}} > \delta_{\text{Kr}} > \delta_{\text{Xe}}$ наблюдается только при нулевом давлении. С ростом давления, как показал эксперимент [46], наблюдается индивидуальная зависимость δ от давления, а именно $\delta_{\text{Ne}} > \delta_{\text{Kr}} > \delta_{\text{Xe}} > \delta_{\text{Ar}}$ при $p \geq 10$ GPa. Сасаки и др. [46] отмечают, что *ab initio* расчеты в DFT [48] даже качественно не воспроизводят отклонение от соотношения Коши $\delta(p)$. Эти расчеты для δ демонстрируют отрицательную зависимость от давления для всех КИГ (Ne, Ar, Kr, Xe) с коэффициентом, прямо пропорциональным атомному весу.

Это связано с тем, что, помимо многочастичных взаимодействий, к нарушению соотношения Коши, как впервые показал Херпин [54], приводят и взаимодействия, связанные с деформацией электронных оболочек атомов.

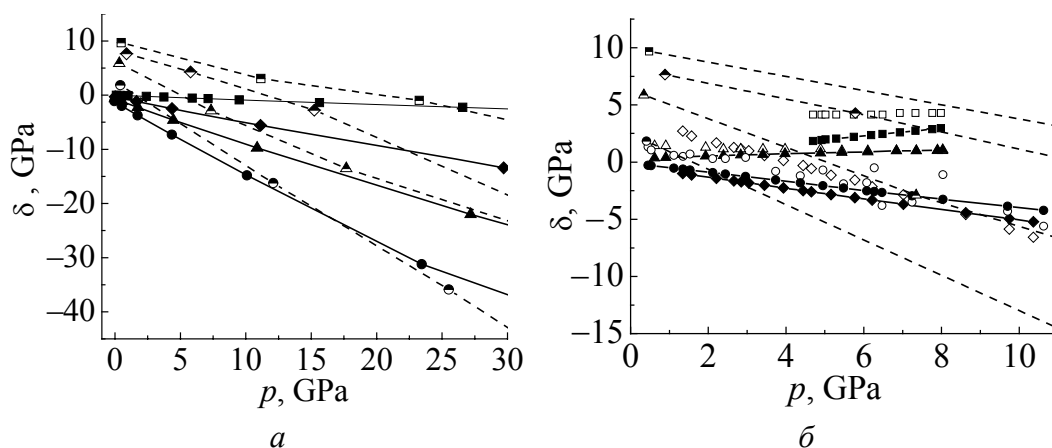


Рис. 2. Зависимость отклонения от соотношения Коши $\delta = B_{12} - B_{44} - 2p$ от давления для Ne, Ar, Kr и Xe: *a*: \blacksquare —, \blacklozenge —, \blacktriangle —, \bullet — — настоящие расчеты $\delta(p) = \delta_t(p)$ с учетом только трехчастичного взаимодействия ($\delta_q = 0$); \square —, \diamond —, \triangle —, \circ — — *ab initio* расчеты в DFT [48]; *б*: \blacksquare —, \blacklozenge —, \blacktriangle —, \bullet — — настоящий расчет с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий ($\delta(p) = \delta_t(p) + \delta_q(p)$); \square , \diamond , \triangle , \circ — эксперимент $\delta(p)$ для Ne [46], Ar [44], Kr [43] и Xe [46] соответственно. Остальные обозначения, как на рис. 2,*a*

Как видно из рис. 2,*a*, для $\delta(p)$ ряда Ne–Xe учет только трехчастичного взаимодействия приводит к соотношению $\delta_t^{\text{Ne}} > \delta_t^{\text{Ar}} > \delta_t^{\text{Kr}} > \delta_t^{\text{Xe}}$ подобно расчетам в DFT [48] и не воспроизводит наблюдаемую зависимость $\delta_{\text{Ne}} > \delta_{\text{Kr}} > \delta_{\text{Xe}} > \delta_{\text{Ar}}$ [46]. В случае Ar преобладает многочастичное взаимодействие, сжатый Ar имеет отрицательное отклонение от соотношения Коши, абсолютная величина которого растет с повышением давления [27,55]. Настоящие расчеты 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 [47]. Это связано с тем, что для адекватного описания экспериментальной зависимости $\delta(p)$ в Ne, Kr и Xe (см. рис. 2,*б*) 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 электрон-фононного, проявляющегося в деформации электронных оболочек атомов 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.

5. Заключение

Представленные результаты (см. также [21]) расчетов барических зависимостей модулей Бирча B_{ij} показывают, что для их адекватного описания достаточно использовать эффективный полуэмпирический парный потенциал (B_{ij}^0 в модели M3). В настоящей работе проведено *ab initio* исследование

многочастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале отгаливирования. Как показал расчет $B_{12}(p)$ для Ag, Kr и Xe на основе модели M1 (без подгоночных параметров), мы успешно можем использовать неэмпирический парный потенциал $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$ (5), (6) и предложенный здесь неэмпирический трехчастичный потенциал W_3 (8) вместо эффективного полуэмпирического парного потенциала [21]. Простая форма для трехчастичного потенциала, полученная на основе расчета точного выражения W_3 (7) [27], позволяет индивидуально рассчитывать параметры трехчастичного взаимодействия через интегралы перекрытия атомных орбиталей внешних p -электронов в широком интервале давлений. Любые воздействия, не меняющие структуры волновых функций электрона в атоме, проявляются в кристалле только через изменение расстояния $I - I'$ и перекрытие атомных орбиталей. В этом смысле величины $S_{s's}^{II}$ являются единственными управляющими параметрами теории. Из них часто существенны только $S_{s's}^{II}$ для ближайших соседей и только для верхних валентных зон. Таким образом, набор величин $S_{s's}^{II}$ однозначно определяет все свойства изоляторов: и электронные спектры (через матрицы \mathcal{P} и \mathbf{P} [56]), и адиабатический потенциал (через матрицу \mathbf{P} [32]). Задача о расчете свойств изоляторов разбивается на два этапа: вычисление набора $S_{s's}^{II}$ и расчет при заданных $S_{s's}^{II}$ спектров, термодинамики и кинетики.

Количественный анализ вкладов трехчастичного δ_t и квадрупольного δ_q взаимодействий в отклонение от соотношения Коши показал важность учета деформации электронных оболочек не только для тяжелых КИГ – Kr и Xe, но и для легкого Ne [31]. Более того, в Ne $\delta_q > |\delta_t|$, что обеспечивает положительное δ в отличие от Xe, у которого $\delta_q < |\delta_t|$, что приводит к суммарному отрицательному δ в согласии с экспериментом [46].

Подчеркнем, что δ не зависит от параметров двухчастичного потенциала. Это делает его незаменимым тестом для проверки роли многочастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек.

В заключение отметим, что полученные в настоящей работе параметры с уверенностью можно использовать в дальнейших расчетах динамической матрицы для определения энергии фононов, термодинамических величин и других свойств КИГ при высоком давлении.

Работа посвящена 100-летию со дня рождения академика А.А. Галкина, основателя и первого директора Донецкого физико-технического института НАНУ.

1. H.K. Mao, P.M. Bell, Science **191**, 851 (1976).
2. A.L. Ruoff, H. Xia, Q. Xia, Rev. Sci. Instrum. **63**, 4342 (1992).

3. К.Б. Толыго, ЖЭТФ **20**, 497 (1950).
4. К.Б. Толыго, УФЖ **4**, 72 (1959).
5. К.Б. Толыго, ФТТ **3**, 943 (1961).
6. К.Б. Толыго, УФЖ **2**, 242 (1957).
7. К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 1135 (1971).
8. И.Г. Заславская, К.Б. Толыго, УФЖ **1**, 226 (1956).
9. З.А. Демиденко, Т.И. Кучер, К.Б. Толыго, ФТТ **3**, 2482 (1961).
10. З.А. Демиденко, К.Б. Толыго, ФТТ **3**, 3435 (1961).
11. К.В. Tolrugo, Phys. Status Solidi **B56**, 591 (1973).
12. О.Н. Болонин, К.Б. Толыго, ФТТ **15**, 1674 (1973).
13. О.Н. Болонин, Автореф. ... дис. канд. физ.-мат. наук, Донецк (1977).
14. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **43**, 1292 (2001).
15. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **14**, № 3, 7 (2004).
16. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **15**, № 2, 7 (2005).
17. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **47**, 1683 (2005).
18. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **15**, № 3, 7 (2005).
19. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **16**, № 1, 25 (2006).
20. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **48**, 695 (2006).
21. E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, and E.E. Horbenko, Phys. Status Solidi **B243**, 2672 (2006).
22. Е.Е. Horbenko, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, Fiz. Niz. Temp. **33**, 752 (2007).
23. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **17**, № 2, 26 (2007).
24. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **17**, № 3, 14 (2007).
25. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **49**, 2055 (2007).
26. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФТВД **20**, № 2, 15 (2010).
27. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, ФТТ **53**, 1555 (2011).
28. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФТВД **21**, № 4, 7 (2011).
29. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФТТ **54**, 1172 (2012).
30. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФТВД **22**, № 2, 37 (2012).
31. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФТТ **55**, 347 (2013).
32. 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).
33. V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, I.V. Zhikharev, E.E. Gorbenko, E.A. Pilipenko, arXiv:1203.3040.
34. R.A. Aziz and M.J. Slaman, Chem. Phys. **130**, 187 (1989).
35. M.M. Neuman and M. Zoppi, Phys. Rev. **62**, 41 (2000).
36. L.F. Silvera and V.V. Goldman, J. Chem. Phys. **69**, 4209 (1978).
37. Yu.A. Freiman and S.M. Tretyak, ФНТ **33**, 719 (2007) [Low Temp. Phys. **33**, 545 (2007)].

38. *M. Born, K. Huang*, Dynamical theory of crystal lattices, Clarendon, Oxford (1954).
39. *D. Wallace*, Solid State Phys. **25**, 301 (1970).
40. *F. Birch*, Phys. Rev. **71**, 809 (1974).
41. *B.M. Axilrod, E. Teller, H. Stoff*, J. Chem. Phys. **11**, 299 (1943).
42. *K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll*, Phys. Rev. **B60**, 7905 (1999).
43. *H. Shimizu, N. Saitoh, and S. Sasaki*, Phys. Rev. **B57**, 230 (1998).
44. *H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, and S. Sasaki*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4568 (2001).
45. *H. Shimizu, H. Imaeda, T. Kume, and S. Sasaki*, Phys. Rev. **B71**, 014108 (2005).
46. *S. Sasaki, N. Wada, T. Kumi, and H. Shimizu*, J. Raman Spectroscopy **40**, 121 (2009).
47. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.А. Пилипенко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **55**, 2218 (2013).
48. *T. Tsuchiya and K. Kawamura*, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
49. *E. Pechenic. I. Kelson, G. Makov*, Phys. Rev. **B78**, 134109 (2008).
50. *V.G. Bar'yakhtar, E.V. Zarochentsev, and E.P. Troitskaya*, Theory of Adiabatic Potential and Atomic Properties of Simple Metals, Gordon & Breach, London (1999).
51. *M. Aoki and T. Kurokawa*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 236228 (2007).
52. *T. Iitaka and T. Ebisuzaki*, Phys. Rev. **B65**, 012103 (2001).
53. *F. Ocelli, M. Krisch, P. Loubeyre, F. Sette, R. Le Toullec, C. Masciovecchio, J.P. Rueff*, Phys. Rev. **B63**, 224306 (2001).
54. *A. Herpin*, J. Phys. Rad. **14**, 611 (1953).
55. *Е.Е. Горбенко, И.В. Жихарев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Н.В. Кузовой*, ФНТ **37**, 558 (2011).
56. *В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова*, ФТТ **40**, 1464 (1998).

E.P. Troitskaya, E.A. Pilipenko

ADIABATIC POTENTIAL AND ELASTIC PROPERTIES OF RARE-GAS CRYSTALS UNDER PRESSURE IN THE MODEL OF DEFORMABLE ATOMS

Nonempirical version of the quantum-mechanical model of deformable and polarizable atoms (K.B. Tolpygo model) taking into account the many-body interaction has been developed for the purpose of the investigating the elastic properties of rare-gas crystals Ne, Ar, Kr, Xe over a wide pressure range. It has been shown that the observed deviation from the Cauchy relation $\delta(p)$ for Ne, Kr, and Xe cannot be adequately reproduced when considering only the many-body interaction. The individual dependence $\delta(p)$ for each of the rare-gas crystals is the result of two competitive interactions, namely, the many-body one and the quadrupole interaction, which manifests itself in quadrupole deformation of the electron shells of the atoms due to nuclei displacements. The contributions of these interactions in Ne, Kr and Xe are compensated with good accuracy, which provides a weakly pressure-dependent value for the parameter δ . In the case of Ar, the many-body interaction dominates, compressed Ar has a negative deviation from the Cauchy relation, and the absolute value of this deviation increases with increasing pressure. The inclusion of the quadrupole deformation in analysis is particularly important for heavy rare-gas crystals Kr and Xe. The represented *ab initio* calculated dependences of Birch elastic moduli B_{ij} and $\delta(p)$ are in good agreement with the experiment.

Keywords: rare-gas crystals, deformation of electron shells, quadrupole interaction, many-body interactions, high pressure, short-range repulsion, Cauchy relation

Fig. 1. Pressure dependences of Birch elastic moduli for Ne (*a*), Ar (*b*), Kr (*c*), Xe (*d*): --■-- are calculations of $B_{11}^0(M3)$ in the M3 model [21]; -■- are calculations of B_{11} in this work with inclusion of the three-body and quadrupole interactions ($B_{11} = B_{11}^0(M3) + B_{11}^t + B_{11}^q$); □ – are experiments for Ne [45], Ar [44], Kr [43] and Xe [46];]; --●--, -●-, ○ and --▲--, -▲-, Δ – are the same for B_{12} and B_{44} , respectively; -◆- is the calculation $B_{11}^0(M5)$ in the M5 model [21]; -◆- is the calculation of B_{11} in the M5 model with inclusion of B_{11}^t and B_{11}^q ; ... – is the calculation $B_{12}^0(M1)$ in the M1 model; -...- is the calculation of B_{12} in the M1 model with inclusion of B_{12}^t and B_{12}^q

Fig. 2. Pressure dependences of the deviations from the Cauchy relation $\delta = B_{12} - B_{44} - 2p$ for Ne, Ar, Kr and Xe: *a*: -■-, -◆-, -▲-, -●- – are calculations $\delta(p) = \delta_t(p)$ without taking into account the quadrupole interaction ($\delta_q = 0$); --■--, -◆--, --▲--, --●-- are *ab initio* calculations in DFT [48]; *b*: -■-, -◆-, -▲-, -●- – are present calculations of δ with inclusion of the three-body and quadrupole interactions ($\delta(p) = \delta_t(p) + \delta_q(p)$); □, ◇, Δ, ○ – are experiments for Ne [46], Ar [44], Kr [43] and Xe [46], respectively. The other notations are as in the Fig. 2,*a*