

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б. І. ВЕРКІНА

Пилипенко Катерина Олександрівна



УДК 538.9; 539.89

**БАГАТОЧАСТКОВА ВЗАЄМОДІЯ ТА ПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ
СТИСНЕНИХ АТОМАРНИХ КРІОКРИСТАЛІВ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків - 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Донецькому фізико-технічному інституті ім. О.О. Галкіна Національної академії наук України, м. Київ.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Троїцька Олена Петрівна,
Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України, м. Київ, старший науковий співробітник відділу теорії магнетизму та фазових переходів.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Сиркін Євген Соломонович,
Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, м. Харків, провідний науковий співробітник відділу теоретичної фізики;

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Білоголовський Михайло Олександрович,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, м. Київ, завідувач лабораторії динаміки електронних процесів у гібридних структурах.

Захист відбудеться «29» вересня 2015 року о 15.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.174.03 при Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, проспект Леніна, 47.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, проспект Леніна, 47.

Автореферат розісланий «26» серпня 2015 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03



О.І. Юзефович

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Починаючи з кінця минулого століття великий інтерес в галузі фізики твердого тіла викликають всебічні експериментальні та теоретичні дослідження властивостей кристалів за умови надвисокого тиску. У 1992 році із застосуванням діамантових ковадл було отримано статичний тиск 5 Мбар, що вперше перевищував тиск в центрі Землі (3,5 Мбар). Знання пружних і структурних властивостей твердих речовин в надрах Землі потрібно для вирішення важливих завдань в геофізиці. Особливо важливим є відношення швидкості сейсмічної хвилі до швидкості пружної хвилі, розрахованої для типових порід. Таке порівняння є прямим і найбільш простим способом отримання інформації про будову тієї частини Землі, яка недоступна для безпосереднього спостереження.

Область мегабарного тиску цікава тим, що змінення енергії кристалу при стисненні можна порівняти з його енергією зв'язку. При збільшенні тиску, що діє на тверде тіло, міжатомна взаємодія збільшується, у ряді випадків радикально змінюючи фізичні та хімічні властивості матеріалу.

Важливість задачі теоретичного опису стану речовини із перших принципів при надвисокому тиску безсумнівна, оскільки тільки при сумісному використанні експериментальних і теоретичних досягнень можна зрозуміти як будову речовини, так і хід процесів, що в ній протікають.

Серед великої різноманітності твердих тіл вже давно увагу дослідників привертають кріокристали, як модельні об'єкти, що дозволяють вивчати принципові особливості кристалічного стану у найбільш рафінованому вигляді. Атомарні кріокристали (кристали інертних газів – Ne, Ar, Kr та Xe), будучи простими за структурою, є зручними об'єктами для вивчення ряду фундаментальних проблем фізики твердого тіла, які стосуються динаміки решітки, багатоелектронних ефектів, фазових перетворень, наук про Землю та планети. Кріокристали використовуються для розробки та вдосконалення нових розрахункових методів.

Особливий інтерес викликає дослідження пружних властивостей стиснених кристалів інертних газів (КІГ), оскільки вони широко застосовуються в якості середовищ, які передають тиск в експериментальних установках.

При експериментальному дослідженні властивостей речовини під дією надвисокого тиску виникає ряд специфічних проблем, що вимагають вдосконаленої теорії, яка б враховувала багаточасткову взаємодію та деформацію електронних оболонок атомів при дослідженні пружних властивостей. Дана дисертаційна робота вирішує деякі важливі аспекти цих проблем. А саме, на основі розрахунків із перших принципів кристалічних ґраток КІГ з атомами, що можуть деформуватися та поляризуватися досліджуються багаточасткова взаємодія між атомами та деформація електронних оболонок атомів в квадрупольному наближенні при зміщеннях ядер. Це дає можливість зрозуміти природу і співвідношення сил, які формують пружні властивості атомарних кріокристалів за умови високого тиску.

Все вищесказане свідчить про актуальність для фізики твердого тіла розроблення теорії з перших принципів, яка дозволяє послідовно, в рамках єдиної схеми, кількісно та в задовільному узгодженні з експериментом описувати велику

сукупність різних властивостей кристалів певного типу в широкому інтервалі тисків.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано у відділі теорії магнетизму та фазових переходів Донецького фізико-технічного інституту ім. О.О. Галкіна НАН України згідно з відомчими тематичними програмами Національної академії наук України: «Мультимасштабні ефекти тиску в формуванні наноструктурного стану і фізичних та механічних властивостей твердих тіл», (номер державної реєстрації 0107U002078, термін виконання 2007-2011 рр.); «Електронні і магнітні властивості нано- і мезоскопічних складних систем», (номер державної реєстрації 0109U004917, термін виконання 2009 – 2014 рр.); «Багаторівнева самоорганізація субмікро- і наноструктур твердого тіла під тиском», (номер державної реєстрації 0109U006004, термін виконання 2010 – 2014 рр.); «Спінові стани та квазічасткові збудження в складних системах зі зниженою розмірністю» (номер державної реєстрації 114U006064, термін виконання 2014 - 2018 рр.).

Метою дисертаційної роботи є виявлення ролі трьохчасткової взаємодії та деформації електронних оболонок атома квадрупольного типу у формуванні пружних властивостей атомарних кріокристалів при всебічному стисненні.

Для досягнення поставленої мети необхідно розв'язати наступні **завдання**:

- Отримати адіабатичний потенціал міжатомної взаємодії для кріокристалів із урахуванням квадрупольної деформації електронних оболонок атомів, параметри якої виражаються через матричні елементи гамільтоніана, розрахованого на одноелектронних хвильових функціях атомів кристалу в основному та збудженому станах.
- Обчислити окремі доданки адіабатичного потенціалу міжатомної взаємодії та на основі методу Хартрі-Фока розрахувати короткодіючий трьохчастковий потенціал відштовхування.
- Обчислити та порівняти з експериментом модулі пружності Бірча і Фукса, відхилення від співвідношення Коші та коефіцієнт пружної анізотропії Зенера атомарних кріокристалів в широкому інтервалі тиску.

Об'єктом дослідження в роботі є пружні властивості стиснених кристалів неону, аргону, криптону та ксенону.

Предметом дослідження – багаточасткова взаємодія й квадрупольна деформація електронних оболонок атомів та їх роль у формуванні пружних властивостей стиснених атомарних кріокристалів.

Методи дослідження. В дисертаційній роботі для розв'язання поставлених завдань використано квантово-механічну модель К.Б. Толпиго для кристалічних ґраток із атомів, що можуть деформуватися та поляризуватися.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше в рамках квантово-механічної теорії атомів, що можуть деформуватися та поляризуватися (модель К. Б. Толпиго) розраховані пружні властивості кристалів інертних газів в широкому інтервалі тиску з урахуванням багаточасткової взаємодії в короткодіючому потенціалі відштовхування та деформації електронних оболонок в квадрупольному наближенні.

– Вперше проведено дослідження з перших принципів внеску багаточасткової взаємодії, обумовленої перекриттям електронних оболонок атомів, у короткодіючий потенціал відштовхування, який можна представити у вигляді розкладу по степеням малого параметру – інтеграла перекриття хвильових функцій електронів ізольованих сусідніх атомів (атомних орбіталей).

– На основі *ab initio* розрахунків запропоновано просту форму трьохчасткового короткодіючого потенціалу відштовхування в рамках методу Хартрі-Фока, яка не має ні варіаційних, ні добіркових параметрів.

– В адіабатичному потенціалі, крім багаточасткової взаємодії, кількісно розглянуто деформацію електронних оболонок атома квадрупольного типу. Показано, що параметри трьохчасткової взаємодії та квадрупольної деформації електронних оболонок атома мають один порядок величин, що свідчить про необхідність їх сумісного врахування.

– Вперше, в рамках розвинутої теорії з урахуванням багаточасткової взаємодії та квадрупольної деформації електронних оболонок атомів для всього ряду стиснутих КІГ розраховано пружні модулі, які знаходяться в хорошому узгодженні з експериментом.

– Вперше показано, що для кожного з кристалів у ряду Ne-Хе індивідуальна залежність відхилення від співвідношення Коші є результатом двох конкуруючих взаємодій – багаточасткової та квадрупольної, що проявляється в деформації електронних оболонок атомів квадрупольного типу при зміщеннях ядер.

Практичне значення отриманих результатів. Одержані в роботі результати можуть бути використані для розвитку фундаментальних уявлень про природу й співвідношення сил, що формують пружні властивості стиснених атомарних кріоцисталів. Параметри трьохчасткової та квадрупольної взаємодій, перевірені на пружних властивостях, можна застосовувати для розрахунку динамічних та термодинамічних властивостей кристалів інертних газів, а важливість їх урахування встановлена на прикладі обертання в нуль модулю зсуву в кристалі ксенону. Вказана інформація є досить цінною, оскільки одержані результати можна використовувати для обчислення та аналізу властивостей стиснених кристалів з різним типом хімічного зв'язку.

Особистий внесок здобувача полягає в безпосередній участі на всіх етапах проведення досліджень: постановці задачі, визначенні способів розв'язання поставлених задач, аналізуванні й оформленні у вигляді графіків отриманих результатів, написанні статей.

Всі наукові роботи [1-7] виконано дисертантом спільно з науковим керівником Троїцькою О. П. та іншими співавторами. Автором на основі аналітичних виразів розроблено комплекс програм й виконано всі необхідні розрахунки кулонівських інтегралів [1, 3, 6]. Дисертантом в роботах [1, 3, 6] дано обґрунтування моделі для визначення внесків трьохчасткових сил та деформації електронних оболонок атомів при формуванні пружних властивостей кристалів ряду Ne-Хе. Автором розраховані пружні модулі типу Бирча й Фукса, відхилення від співвідношення Коші та коефіцієнт пружної анізотропії Зенера для атомарних кріоцисталів в широкому інтервалі тиску [2-7]. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначним.

Апробація результатів дисертації. Основні результати представленої дисертації апробовані на наступних конференціях:

1. International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”. Kharkiv, Ukraine, 7-11 June, 2010.
2. Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики „Еврика-2011”. Львів, Україна, 18-20 травня, 2011.
3. International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”. Kharkiv, Ukraine, 6-10 June, 2011.
4. International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”. Kharkiv, Ukraine, 14-18 May, 2012.
5. 9th International Conference in cryocrystals and quantum crystals. Odessa, Ukraine, 2-8 september, 2012.
6. 12 Международная конференция «Высокие давления – 2012. Фундаментальные и прикладные аспекты». г. Судак, Крым, Украина, 23-27 сентября, 2012 г.
7. IV International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics - 2013”. Kharkov, Ukraine, 3-7 June, 2013.
8. V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”. Kharkiv, Ukraine, 2-6 June, 2014.

Матеріали дисертації також регулярно докладалися на семінарах відділу і щорічних звітних сесіях ДонФТІ ім. О.О. Галкіна НАН України.

Публікації. Результати дисертаційної роботи викладено в 15 друкованих роботах, які включають 7 статей в спеціалізованих наукових журналах та 8 публікацій у матеріалах міжнародних й вітчизняних конференцій.

Структура роботи. Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку цитованої літератури, який містить 108 найменувань, 1 додатка. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 125 сторінок, включаючи 16 рисунків та 9 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

Вступ присвячено обґрунтуванню актуальності проблеми, якої стосується тема дисертацій, сформульовано мету, вказані об’єкти і методи дослідження; наведені основні результати, які отримані в роботі, їх наукова новизна і практичне значення, а також особистий внесок дисертанта; наведено відомості про апробацію отриманих результатів й структуру дисертації.

В **першому розділі** «Методи розрахунку в динамічній теорії кристалічних ґраток» розглядаються феноменологічні потенціали та *ab initio* теорії, які застосовуються для розрахунку пружних властивостей криокристалів.

Метод адіабатичного наближення дозволяє ввести поняття міжатомного потенціалу взаємодії, що грає основну роль при вивченні властивостей кристалів. Традиційний шлях розвитку теорії в цьому випадку – створення емпіричних потенціалів, короткий огляд яких наводиться на початку першого розділу. Найвідомішим є потенціал Леннард-Джонса з двома добірковими параметрами – це

найменше число параметрів, використання яких дозволяє адекватно описати парну взаємодію.

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

Значення добіркових параметрів ϵ , σ можуть бути визначені з експериментальних даних, одержаних при вивченні твердої фази конкретної речовини (*Криокристаллы // Под общ. ред. академиком АН УССР Б.И. Веркина, А.Ф. Прихотько – Киев: Наукова думка, 1983. – 528 с.*).

У 80 х роках найбільш точним з емпіричних парних потенціалів визнано багато параметричний потенціал ДХФ (дисперсія Хартрі-Фока) і його різновиди – потенціали Азіза-Чена, Азіза-Сламана та ін. В рамках цих потенціалів і різних моделей трьохчасткової взаємодії в кристалах інертних газів вдається, досить успішно, описати перехід між гранецентрованою кубічною (ГЦК) і гексагональною щільно упакованою (ГЦУ) решітками, рівняння стану, фононну дисперсію та пружні властивості, включаючи від'ємне відхилення від співвідношення Коші у широкому інтервалі тиску.

Далі в розділі розглянуто неемпіричні методи, а саме метод розрахунків властивостей кристалів на основі теорії функціонала густини (ТФГ) і квантово-механічну теорію іонів, що можуть деформуватися та поляризуватися (модель К.Б. Толпиго). Неемпіричними або *ab initio* називаються методи розрахунків фізичних властивостей кристалів, в яких не використовуються емпіричні потенціали. Розрахунки ґрунтуються на використанні законів квантової механіки та статистичної фізики.

Моделльні потенціали в теорії «жорстких» атомів можуть феноменологічно враховувати зміну електронних станів, обумовлену утворенням кристалу з ізолюваних атомів та зміщенням ядер, за рахунок введення великої кількості добіркових параметрів. Цю зміну більш природно враховувати добавкою домішки збуджених станів до Ψ -функції основного стану електронної підсистеми. Саме таким шляхом в роботах К. Б. Толпиго було реалізовано адіабатичне наближення. Розгляд деформованих електронних оболонок іонів враховує відгук системи електронів в атомах на зміщення ядер. Таким чином, для неметалевих кристалів виявився можливим єдиний підхід, який дозволяє реалізувати адіабатичне наближення Борна-Оппенгеймера та явно врахувати деформацію електронних оболонок атомів при зміщеннях їх ядер.

В результаті для КІГ було отримано вираз для середньої потенціальної енергії $U = \min \bar{H}$ в адіабатичному наближенні при врахуванні деформації електронних оболонок атомів, яка містить спотворення ψ функцій валентних електронів при зміщеннях їх ядер.

В класичній версії теорії К.Б.Толпиго для розрахунку властивостей криокристалів при нормальному тиску силові параметри, виражені через першу і другу похідну короткодійного потенціалу $E_{sr}(\mathbf{r}^{II})$, параметри деформації

електронних оболонок, а також параметр Ван-дер-Ваальса C визначались за фононними дисперсійними кривими з експерименту за умови нульового тиску.

При високих тисках сили Борн-Майерського короткодійного відштовхування (визначені електронною структурою атомів кристала) великі в порівнянні з силами притягання (обумовленими типом хімічного зв'язку). Тому основну увагу в дисертації направлено на обчислення неемпіричного багаточасткового потенціалу відштовхування та врахування деформації електронних оболонок атома. На закінчення цього розділу приведено основні означення типів модулів пружності стиснених кристалів й таблиця, в якій представлено зведений список теоретичних та експериментальних досліджень з дисертаційної теми за останні 15 років.

У **другому розділі** будується *ab initio* теорія багаточасткової взаємодії в короткодійному потенціалі відштовхування для атомарних кріоцисталів. Потенціальна енергія короткодії, обумовлена перекриттям і деформацією електронних оболонок атомів кристалу в дипольному наближенні, має вигляд:

$$E_{sr} = \frac{1}{2} \sum_{l'}^{n.n} U_{sr}(r^{l'}) = \frac{1}{2} \sum_l \left\{ \sum_{l'}^{n.n} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + \alpha \left(\sum_{l'}^{n.n} \beta^{ll'} \right)^2 - 2 \sum_i \Delta_i^{-1} \left(\sum_{l'}^{n.n} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle \right)^2 \right\}, \quad (2)$$

$$\text{де } \beta^{ll'} = \frac{2}{\alpha} \sum_i \Delta_i^{-1} \langle 0 | \hat{\mathbf{P}}^l | i \rangle \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle. \quad (3)$$

$\sum_{l'}^{n.n}$ – підсумовування по найближчим сусідам; $H_{sr}^{ll'}$ – гамільтоніан взаємодії атомів l та l' за вирахуванням диполь-дипольних сил; α – коефіцієнт поляризації; $\Delta_i = E_i - E_0$ – різниця енергій в збудженому та основному станах; $\hat{\mathbf{P}}_l$ – оператор дипольного моменту l -го атома; $\langle 00 | H_{sr}^{ll'} | 00 \rangle$ – матричний елемент, взятий на хвильових функціях основного стану атомів в кристалі. Він дорівнює

$$\langle 00 | \hat{H}_{sr}^{ll'} | 00 \rangle = \int \psi_0^l(\mathbf{r} \dots) \psi_0^{l'}(\mathbf{r}' \dots) \hat{H}_{sr}^{ll'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left(1 - \frac{1}{2} \hat{P}_{12} \right) \psi_0^l(\mathbf{r} \dots) \psi_0^{l'}(\mathbf{r}' \dots) d\tau d\tau', \quad (4)$$

де \hat{P}_{12} – оператор перестановлення електронів \mathbf{r}, \mathbf{r}' .

Два останніх доданки в (2), обумовлені деформацією електронних оболонок в дипольному наближенні, не дають внеску в пружні модулі та досліджуватись в роботі не будуть. Розглянемо перший доданок в наближенні Хартрі-Фока в базисі атомних орбіталей, точно ортогоналізованих на різних атомах кристалу.

У дисертації запропоновано метод представлення короткодійного потенціалу відштовхування E_{sr} у вигляді розкладу по степенях малого параметра – інтеграла перекриття хвильових функцій електронів сусідніх атомів S .

$$E_{sr} = E^{(0)}(S^2) + W_2(S^2) + W_3(S^3) + W_4(S^4) + W_5(S^5) + W_6(S^6). \quad (5)$$

Тут перше $E^{(0)}$ й друге W_2 доданки містять тільки двохцентрові інтеграли та відповідають двохчастковим взаємодіям в кристалі. Доданок W_3 – поправка третього степеня по S , який вміщує трьохцентрові інтеграли

$$W_3 = -2 \sum_{\Pi'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\Pi'} (I - S)_{s's}^{I1} \varepsilon_{1s} - 2 \sum_{\Pi'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\Pi'} \left\langle \mathbf{l}'s' \left| \sum_{\substack{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle$$

$$- 2 \sum_{\Pi' \mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'tt'}^{\Pi'} P_{tt'}^{1\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}s't \rangle, \quad v_C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$
(6)

де $\varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{l}) = |\mathbf{l}s\rangle$ – хвильова функція електрону ізольованого атому (атомна орбіталь), центрована на вузлі \mathbf{l} ґратки кристалу в стані з номером s (\mathbf{l} і \mathbf{m} пробігають всі N вузлів. Штрих біля знака суми означає $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{l} \neq \mathbf{l}', \mathbf{m} \neq \mathbf{l} \neq \mathbf{l}'$); ε_{1s} – енергія Хартрі-Фоковської орбіталі $\varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{l})$; $V_0^{\mathbf{m}}$ – потенціал нейтрального ізольованого атома; $V_{ex}^{\mathbf{m}}$ – потенціал обмінної міжатомної взаємодії.

У виразі (6) $P_{ss'}^{\Pi'}$ – елементи ортогоналізуючої матриці $\mathbf{P} = \mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S})^{-1}$ (\mathbf{I} – одинична матриця). Елементи матриці \mathbf{S} дорівнюють інтегралам перекриття між двома атомними орбіталями, центрованими на різних вузлах $S_{ss'}^{\Pi'} = \int \varphi_s^{*l} \varphi_{s'}^{l'} d\tau$. В межах малих $S \ll 1$ $P_{ss'}^{\Pi'} = S_{ss'}^{\Pi'} + O(S^2)$, $P_{ss}^{\Pi'} = -(S^2)_{ss}^{\Pi'} + O(S^3)$.

Поправка четвертого степеня по S – W_4 – змішаного типу. Вона складається з одноцентрових, двохцентрових, трьохцентрових та чотирьохцентрових інтегралів. Поправка п'ятого степеня $W_5(S^5)$ складається тільки з трьохцентрових інтегралів, а поправка шостого степеня $W_6(S^6)$ – тільки з двохцентрових.

Двохцентрові кулонівські інтеграли були розраховані точно на основі таблиць (*Clementi F. Roothan-Hartree-Fock atomic wave functions/ F. Clementi, C. Roetti // At. Data Nucl. Data Table. – 1974. – Vol. 14, N. 3-4. – P. 177-478.*). Знайдені при цьому закономірності було використано для апроксимації трьох- і чотирьохцентрових інтегралів добутками відповідних інтегралів перекриття.

Тоді для випадку, коли атоми l, l', l'' утворюють рівносторонній трикутник та для $S \ll 1$ вираз W_3 можна привести до простої форми, а саме

$$W_3 = - \sum_{\Pi' l''} \left(S(r^{l''}) \right)^2 f(r_1), \quad f(r_1) = \frac{S(r_1)}{r_1}, \quad r_1 = \left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{l''} \right|,$$
(7)

де $S = S_{np_z np_z}^{l''}$ – найбільший з інтегралів перекриття між зовнішніми np -орбіталями електронів. У відмінності від парного потенціалу $W_2(r^{l''})$ трьохчастковий потенціал W_3 залежить не тільки від $r^{l''}$ и $r^{l''}$, але і від $(\mathbf{r}^{l''} \cdot \mathbf{r}^{l''})$.

Як показано в дисертації, наші короткодіючі потенціали (двохчастковий $U_{sr}(S^2) = E^{(0)} + W_2$ та трьохчастковий $U_{sr}(S^3) = E^{(0)} + W_2 + W_3$) добре узгоджуються з відповідними кращими емпіричними потенціалами в широкій області стиснення

(Freiman Yu. A. *Many-body interactions and high-pressure equations of state in rare-gas/ Yu. A. Freiman, S.M. Tretyak // ФНТ.– 2007. – Т. 33, №. 6/7. – С. 719-727).*

Згідно звичайним правилам знайдемо внесок від трьохчасткової взаємодії W_3 в рівняння руху $m\ddot{u}_\alpha^l = -\frac{\partial U}{\partial u_\alpha^l}$, $\frac{\partial U}{\partial P_\alpha^l} = 0$ для Фур'є компонент $\mathbf{p}(\mathbf{k}) = e\mathbf{u}(\mathbf{k})$ (\mathbf{u}^l – зміщення атома l). Розкладаючи вираз (7) по зміщенням \mathbf{u}^l , $\mathbf{u}^{l'}$, $\mathbf{u}^{l''}$ та диференціюючи по \mathbf{u}^l , знаходимо нецентральну силу, а потім, підставляючи в одержаний вираз $e\mathbf{u}^l = \mathbf{p}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, її Фур'є компоненту. Після підсумування по l' , l'' ми одержимо доданки, які залежать від хвильового вектора \mathbf{k} . Частина з цих доданків мають ту ж залежність, що і при парної взаємодії. Це призведе до деяких добавок δH і δG до параметрів H і G , що призводять до нецентральності парної взаємодії (якщо відповідним чином їх перевизначити $G \rightarrow G_0 + \delta G$ та $H \rightarrow H_0 + \delta H$, то вони вже не можуть бути виражені через першу і другу похідні від функції відстані).

Після диференціювання по зміщенню \mathbf{u}^l та підсумування по l' , l'' ми одержимо в компонентах Фур'є нецентральну силу

$$F_x = \frac{e^2}{a^3} V_t p_x (1 - \cos k_y \cos k_z), \quad (8)$$

$$\text{де } V_t = \frac{64a^3}{e^2} \left[S(r) \frac{a}{r} \frac{dS(r)}{dr} \right]_{r_0=a\sqrt{2}} \left[\frac{a}{R} \frac{df(R/2)}{dR} \right]_{R=a\sqrt{6}}. \quad (9)$$

Використовуючи метод довгих хвиль з рівняння коливань можна знайти вирази для модулів пружності Бірча B_{ij} , справедливих при будь-яких тисках, з урахуванням розглянутих трьохчасткових сил. Далекодіючі трьохчасткові сили в кристалах при великих тисках менш важливі, тому вони в подальших виразах не наведені.

Тоді модулі B_{ij} можна записати у вигляді

$$B_{ij} = B_{ij}^0 + B_{ij}^t, \quad B_{11}^t = K(p)(\delta G + \delta H), \quad K(p) = \frac{e^2}{2a^4}, \quad (10)$$

$$B_{12}^t = K(p) \left[\frac{\delta G}{2} - \frac{V_t}{2} - \delta H \right], \quad B_{44}^t = K(p) \left[\frac{\delta G}{2} + \frac{V_t}{2} + \delta H \right],$$

де B_{ij}^0 – розраховані раніше модулі пружності Бірча з парним потенціалом; a – параметр ґратки, що дорівнює половині ребра кубу.

Як видно з виразу (10), в пружному модулі B_{11} нових членів з трьохчастковим параметром V_t не з'явилося, а в B_{12} та B_{44} внески від розглянутих трьохчасткових сил рівні за величиною, але протилежні за знаком.

На рис. 1 показані модулі пружності Бірча для кристалічного Ag. Згода теорії та експерименту для модулів пружності гарна та залежить від наближень, зроблених при розрахунку парного потенціалу. В дисертації проаналізовані різні моделі парного потенціалу (розрахунок $W_2(S^n)$ враховуючи весь ряд по S , включення

других сусідів і т.д.) та вибрані кращі. Врахування добавки B'_{12} покращує згоду теорії та експерименту.

Модулі B_{12} та B_{44} в дисертації розраховані в широкому інтервалі тиску до області металізації $p_m = 510$ ГПа (*First-principles study of solid Ar and Kr under high compression/ J.Kwon et al.// Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52, N. 21. – P. 15165-15169*). Наші результати для B_{12} і результати інших авторів (*ab initio* розрахунки в ТФГ та розрахунок, виконаний методом вбудованого атома (МВА)) добре узгоджуються між собою.

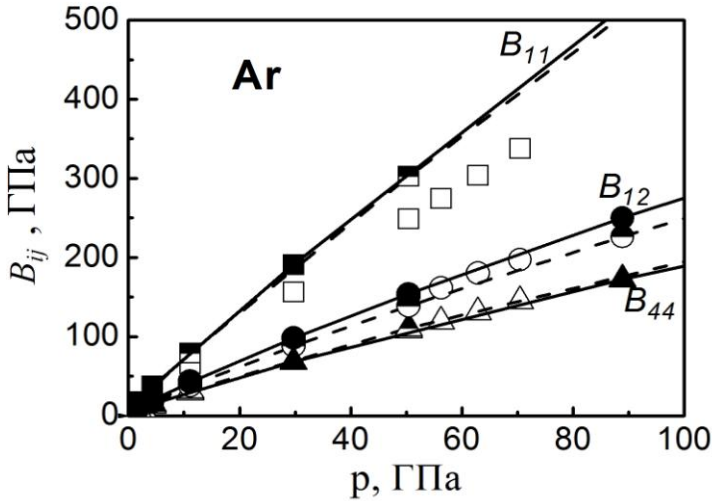


Рис.1. Баричні залежності модулів пружності Бірча B_{ij} для Ar. Заповнені символи – наш розрахунок з урахуванням трьохчасткової взаємодії $B_{ij} = B_{ij}^0 + B'_{ij}$; напівзаповнені символи – розрахунки B_{ij}^0 з парним потенціалом; пусті символи – експеримент (*High-pressure elastic properties of solid argon to 70 GPa/ H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, S. Sasaki// Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol. 86, N. 20. – P. 4568-4571*).

Відхилення від співвідношення Коші записане через модулі Бірча, не буде містити параметри парної взаємодії

$$\delta = C_{12} - C_{44} = B_{12} - B_{44} - 2p = \frac{e^2}{2a^4} [2\delta H - V_t - 4R_t], \quad R_t = -\frac{a^2}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da} > 0. \quad (11)$$

На рис.2 приведена барична залежність відхилення від співвідношення Коші $\delta(p)$ для кристалічного Ar (11).

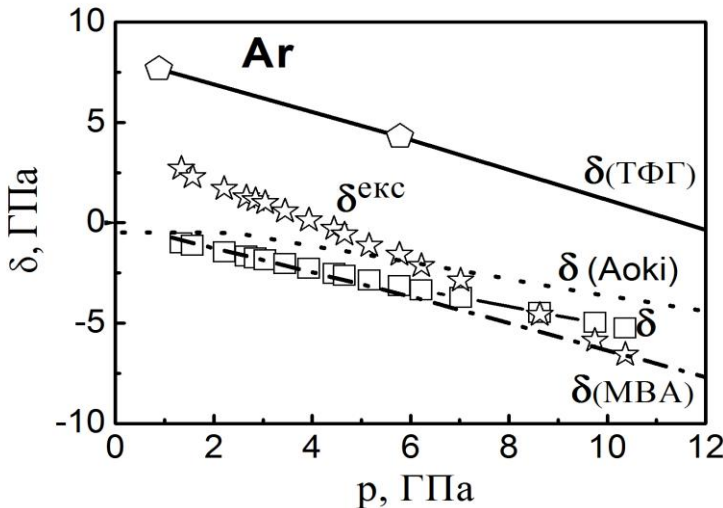


Рис.2. Барична залежність відхилення від співвідношення Коші $\delta(p)$ для Ar. Пустий квадрат – наш розрахунок з урахуванням трьохчасткової взаємодії (11); штрихпунктирна лінія – розрахунки в МВА та пустий п'ятикутник – *ab initio* розрахунки в ТФГ. Пунктирна лінія – результат, отриманий М.Аокі. Зірочки – експеримент.

Як бачимо на рис.2, результати нашого розрахунку δ для Ag достатньо гарно узгоджуються як з результатами експерименту, так і з результатами розрахунків МВА і М.Аокі (Aoki M. *A simple environment-dependent overlap potential and Cauchy violation in solid argon*/ M. Aoki, T. Kurokawa // *J.Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – Vol.19.– 236228) на всьому інтервалі тиску. Розрахунки ТФГ, на наш погляд, гірше інших робіт узгоджується з експериментальним δ .

Представлені результати показують, що у випадку кристалічного Ag достатньо проведеного розгляду з урахуванням трьохчасткової взаємодії в короткодійному потенціалі відштовхування. Врахування взаємної деформуючої дії електронних оболонок атомів в квадрупольному наближенні, як буде показано в наступному розділі, призведе до додатного внеску в δ , який буде мати суттєве значення не тільки для важких кристалів інертних газів (Kr, Xe), але й для легкого Ne.

В **третьому розділі** потенціальна енергія решітки U з урахуванням деформації електронних оболонок в дипольному та квадрупольному наближенні отримана із середнього гамільтоніана електронної підсистеми \bar{H} у вигляді

$$U = \min \bar{H} = \text{const} + \sum_l \left\{ \begin{aligned} & \left[\frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^9 \frac{1}{2\beta_{44}} (Q_{\alpha\beta}^l)^2 + \boldsymbol{\beta}^l \cdot \mathbf{P}^l + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}^l Q_{\alpha\beta}^l - \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \sum_{l'} \left[\frac{C}{|\mathbf{r}^{ll'}|^6} + \frac{C'}{|\mathbf{r}^{ll'}|^8} + \frac{C''}{|\mathbf{r}^{ll'}|^{10}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{l'} K(\mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l, \mathbf{P}^{l'}, Q_{\alpha\beta}^{l'}) + \frac{1}{2} \sum_{l'}^{n,n} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) \right] \end{aligned} \right\}. \quad (12)$$

Перші 4 члена описують деформацію електронних оболонок (α і β_{44} – коефіцієнти дипольної та квадрупольної поляризованості). Наступні три члена дають сили Ван-дер-Ваальса. K – кулонівська (в класичному сенсі) взаємодія всіх диполів \mathbf{P}^l та квадруполів $Q_{\alpha\beta}^l$ між собою. Останній доданок – короткодійні сили.

Досить складний вираз для U (12) можна спростити, враховуючи сферичну симетрію. Тоді, в гармонічному наближенні, вирази для модулів пружності Бірча з врахуванням трьохчасткових сил і квадрупольної деформації електронних оболонок, приймуть вигляд

$$\begin{aligned} B_{11} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[G + H + 2F + 2E - \frac{2}{3}V_q - 0.980677B \right]; & H &= H_0 + \delta H; \\ B_{12} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G - H - 2F + \frac{1}{3}V_q - \frac{1}{2}V_t - 0.864715B \right]; & G &= G_0 + \delta G; & B &= \frac{6C}{a^5 e^2}; \\ B_{44} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G + H + 2F - \frac{1}{2}T + \frac{1}{2}V_t - 0.26247B \right]; & F &= H_0(2a); & E &= G_0(2a). \end{aligned} \quad (13)$$

H_0, G_0 – безрозмірні параметри між найближчими сусідами, котрі є перша та друга похідна від парного короткодійного потенціалу відштовхування $U_{sr} = E^{(0)} + W_2$ (5). Трьохчасткові поправки δH і δG так само, як і трьохчастковий параметр V_t ,

розраховуються з W_3 (7) та виражаються через інтеграл перекриття $S(r^{II'})$ та його похідні по модулю аргументу. F, E – параметри парних короткодійчих сил між другими сусідами; C – параметр Ван-дер-Ваальса.

Параметри квадрупольної деформації електронних оболонок V_q, T та безрозмірна поляризованість b мають вигляд

$$V_q = \frac{b(2W - U)^2}{1 + 0.32673 \cdot b}; \quad T = \frac{8bW^2}{1 - 0.0661 \cdot b}; \quad b = \frac{2\beta_{44}}{a^5}, \quad (14)$$

де W і U виражаються через єдину, відмінну від нуля, компоненту тензора $D_{\alpha\beta}^l$

$$D_{\alpha\beta}^l = \beta_{44}^{-1} \sum_i^{n.n.} \sum_{l'} \Delta_i^{-1} \langle 0 | \hat{Q}_{\alpha\beta}^l | i \rangle \langle i | 0 | \hat{H}_{sr}^{II'} | 00 \rangle + c.c. \quad (15)$$

Тоді відхилення від співвідношення Коші δ , записане через параметри трьохчасткової взаємодії та деформації електронних оболонок, прийме вигляд:

$$\delta = B_{12} - B_{44} - 2p = \delta_t + \delta_q; \quad \delta_t = \frac{e^2}{2a^4} [2\delta H - V_t - 4R_t]; \quad \delta_q = \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}T + \frac{1}{3}V_q \right]. \quad (16)$$

Із загальних міркувань важко оцінити величину і знак δ_t , а значить і загальне значення відхилення від співвідношення Коші δ (16). Конкретний розрахунок для кожного кристала в ряду Ne-Xe дасть індивідуальну залежність $\delta(p)$, що дозволить визначити природу і співвідношення сил, які формують пружні властивості при високих тисках.

В дисертації, на прикладі Ne, розглянуто модель розрахунку залежності параметрів квадрупольної деформації V_q, T від стиснення, яка визначається матричним елементом $\langle i | 0 | H_{sr}^{II'} | 00 \rangle$.

На основі визначення (14) можна покласти $T \approx 8V_q$. Тоді в наближенні Хартрі-Фока відхилення від співвідношення Коші, за рахунок квадрупольної деформації електронних оболонок δ_q , прийме вигляд

$$\delta_q(p) = \frac{13}{3} \frac{e^2}{2a^4} V_q(p); \quad V_q(p) = A_i V_q^0 \frac{S^2 / |\mathbf{r}^{II'}|}{S_0^2 / (a_0 \sqrt{2})}, \quad (17)$$

де V_q^0 і S_0 – параметр квадрупольної деформації електронних оболонок атомів та інтеграл перекриття при $p = 0$, відповідно; A_i – деякий коефіцієнт порядку одиниці.

Дотепер теорія не містила добіркових параметрів, так як всі параметри двохчасткової та трьохчасткової взаємодій ($H_0, G_0, F, E, \delta H, \delta G, V_t, R_t$) ми могли розраховувати, з достатньою точністю, індивідуально для кожного кристала в ряду Ne-Xe. Для параметра квадрупольної деформації електронних оболонок V_q ми

знайшли функціональну залежність, а початкове значення параметра V_q ($p \approx 0$) ми пропонуємо взяти з експериментального $\delta_{екс}^0$, в першій експериментальній точці тиску ($V_q^0 = V_q^{екс}(0)$).

В дисертації розраховані параметри V_q в залежності від стиснення $u = \Delta V / V_0$ ($\Delta V = V_0 - V(p)$, де V_0 – об'єм за умови $p = 0$) для кожного кристала в ряду Ne-Хе при різних A_i . Для подальших розрахунків обрані кращі A_i : $A_i = 0.5$ для Ne, $A_i = 0.1$ для Ar, $A_i = 0.6$ для Kr та $A_i = 0.45$ для Хе.

Розраховані в дисертації модулі пружності Бірча для кристалічного Ne добре узгоджуються з експериментом, як і у випадку Ar. Для зсувних модулів B_{12} і B_{44} врахування B'_{12} та B^q_{44} трохи покращує результат. Для модуля B_{11} ці вклади практично не помітні.

На рис.3 представлена барична залежність відхилення від співвідношення Коші δ для Ne. Врахування квадрупольної взаємодії призводить до правильного відображення функціональної залежності $\delta(p)$ та покращує згоду з експериментальними даними, роблячи $\delta > 0$. Це суттєво відрізняє наші результати від результатів інших авторів, таких як *ab initio* розрахунки в ТФГ і на основі емпіричних потенціалів МВА.

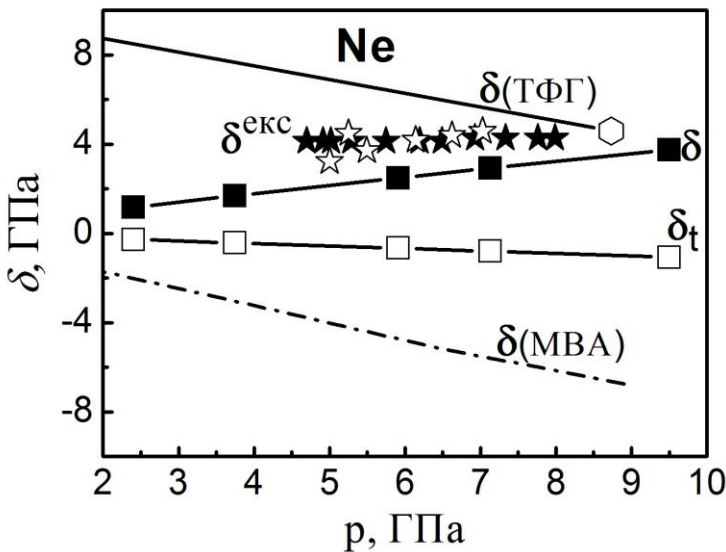


Рис.3. Барична залежність відхилення від співвідношення Коші $\delta(p)$ для Ne. Заповнений квадрат – наш розрахунок з врахуванням трьохчасткової та квадрупольної взаємодій; пусті зірочки – експеримент; заповнені зірочки – середнє експериментальне значення. Решта позначень такі ж, як на рис.2.

Проведене в третьому розділі дисертації *ab initio* дослідження пружних властивостей ГЦК-Ne у широкому інтервалі стиснення до області металізації ($u = 0.77$) дозволило обґрунтувати застосування наближень для розрахунку параметрів квадрупольної деформації електронних оболонок атомів. Близькість наших розрахунків V_q при різноманітних A_i до $V_q^{екс}$ демонструє стійкість моделі та контрольованість зроблених наближень.

В четвертому розділі основну увагу виділено модулям пружності Бірча для важких кристалів інертних газів Kr та Хе. Проведено дослідження модулів

пружності типа Фукса, коефіцієнта пружної анізотропії Зенера і відхилення від співвідношення Коші для всього ряду атомарних кристалів під тиском.

В попередньому розділі були отримані вирази для модулів пружності Бірча B_{ij} (13). Додамо в (10) внески від деформації електронних оболонок квадрупольного типу, згідно виразу (13).

$$B_{ij} = B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q. \quad (18)$$

У важких кристалах Kr та Xe, як і в Ne, внески B_{11}^t і B_{11}^q значною мірою компенсуються, модуль $B_{11} \approx B_{11}^0$. Основна відмінність B_{12} від B_{12}^0 визначається внеском трьохчасткової взаємодії B_{12}^t , який додатний. Вклад в зсувний модуль B_{44} за рахунок квадрупольної деформації електронних оболонок атома $B_{44}^q < 0$ і значно більше за величиною, чим B_{44}^t ($|B_{44}^q| > |B_{44}^t|$). Даний аналіз справедливий для усіх КІГ при будь-яких значеннях тиску. Однак порівняльна величина внесків B_{ij}^t , B_{ij}^q зростає в ряду Ne, Ar, Kr, Xe.

Найбільш наочно сумарні внески трьохчасткової та квадрупольної взаємодій в модулі пружності B_{ij} представлені на рис. 4 для Kr. Згода теорії та експерименту для модулів пружності добра.

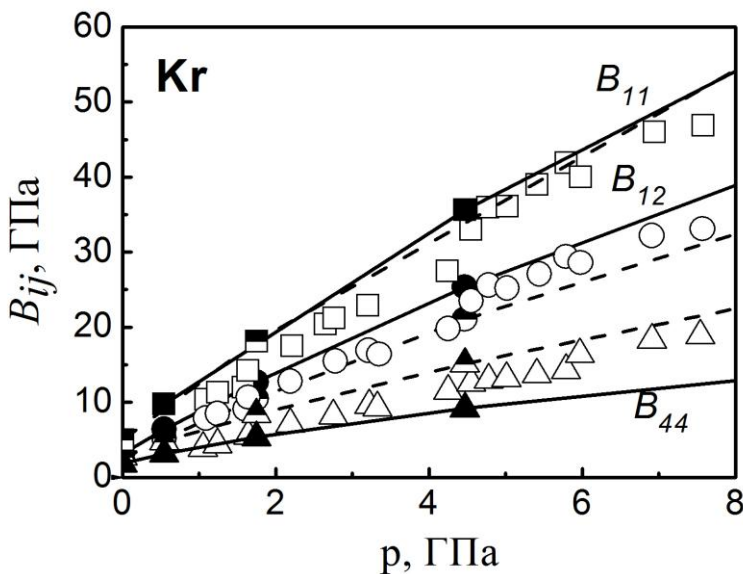


Рис.4. Баричні залежності модулів пружності Бірча B_{ij} для Kr. Заповнені символи – наш розрахунок з урахуванням трьохчасткової та квадрупольної взаємодій (18); напівзаповнені символи – розрахунки B_{ij}^0 з парним потенціалом; пусті символи – експеримент 1998 р..

При великих значеннях тиску врахування трьохчасткової та квадрупольної взаємодій призводить до порушень лінійної баричної залежності, що характерно для модулів Бірча $B_{ij}^0(p)$ в Ne, Ar, Kr і Xe.

В дисертації показано, що параметри трьохчасткової та квадрупольної взаємодій мають один порядок, однак, $|V_t| < V_q$ для Ne і $|V_t| > V_q$ для інших кристалів. Це свідчить про необхідність сумісного врахування цих взаємодій. Відносна роль трьохчасткової взаємодії росте в ряду кристалів Ne-Xe і складає 0.5%, 2.6%, 4.7%, 7.4%, відповідно.

При великих деформаціях, таких як всебічне стиснення, одноосні стиснення і зсуви, замість модулів пружності Бірча зручно використовувати модулі типу Фукса.

В дисертації приведені результати розрахунків модулів пружності Фукса B_{11} , B_{33} , B_{44} з урахуванням трьохчасткової та квадрупольної взаємодій в залежності від значення стиснення u для кристалів інертних газів. Згода теоретичних величин B_{ij} з експериментальними добра.

На рис.5 представлено модуль Фукса B_{44} для всього ряду стиснених кристалів Ne-Xe. Цікаво відмітити в цьому ряді нерегулярну залежність від атомної ваги, що характерно для цього модуля. В Хе при стисненні $u = 0.6$ ($p = 75$ ГПа) модуль зсуву Фукса B_{44} , як і модуль Бірча B_{44} , наближається до нуля завдяки врахуванню квадрупольної деформації електронних оболонок атомів. Це вказує на появу абсолютної нестійкості та фазовий перехід, а саме перехід з ГЦК- в ГЦУ-фазу при 75 ГПа, безпосередньо перед металізацією, що виникає при $u = 0.65$ (132 ГПа) (*Optical evidence for the metallization of xenon at 132(5) GPa/ K.F. Goettel et al.// Phys. Rev. Lett. – 1989. – Vol. 62 – P. 665-668.*).

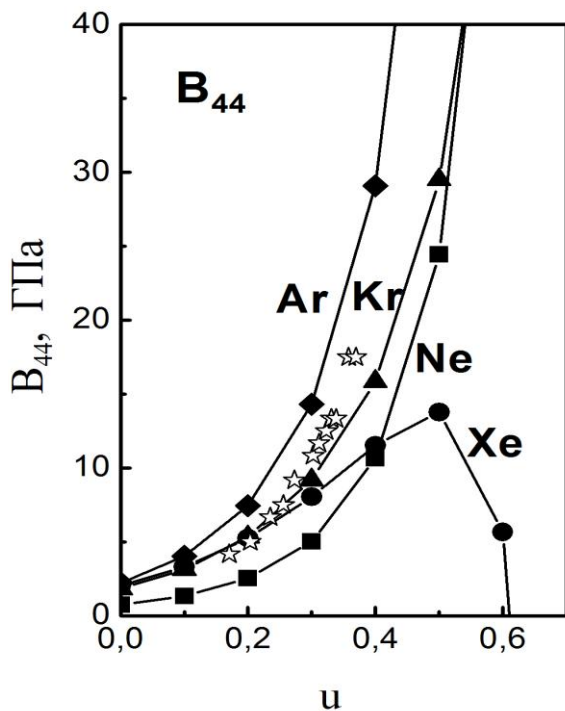


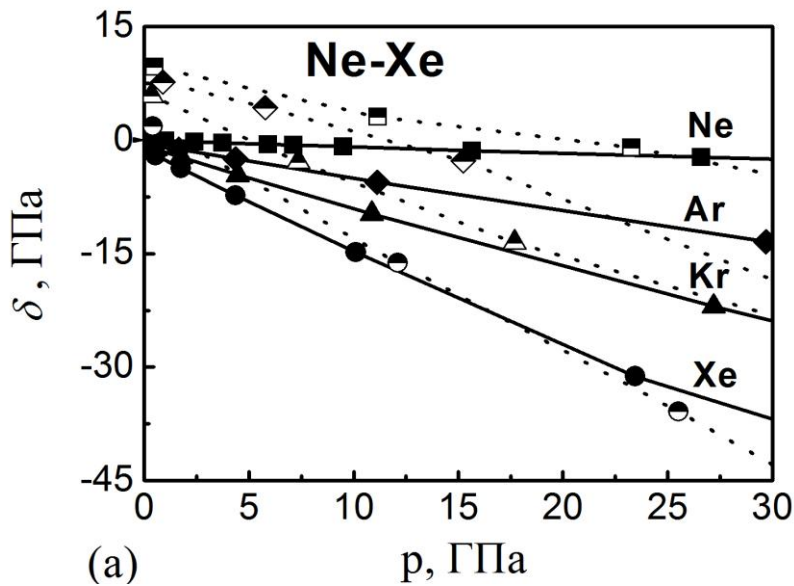
Рис.5. Залежність модулів Фукса B_{44} від стиснення u для Ne, Ar, Kr та Xe. Заповнені символи – наш розрахунок з урахуванням трьохчасткової та квадрупольної взаємодій, зірочки – експериментальне значення B_{44} для Kr.

Важливою характеристикою кристала є анізотропія. Коефіцієнт пружної анізотропії Зенера A_z для кристалів з кубічною симетрією визначається як відношення двох модулів зсуву Фукса $A_z = B_{44} / B_{33}$. Якщо матеріал ізотропний, то $A_z = 1$. Як показано в дисертації, починаючи зі стиснення $u = 0.6$ в легких кристалах Ne та Ar, $u = 0.4$ в Kr і $u = 0.5$ в Xe спостерігається зменшення A_z і спрямування його до $A_z = 1$, що відповідає експерименту.

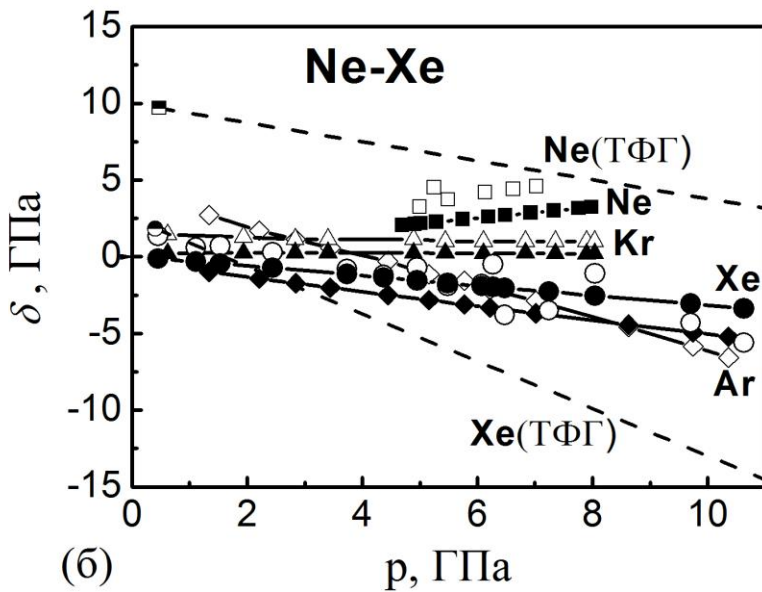
Аналіз, проведений в дисертації, показує, що достатньо добру згоду з експериментом для модулів Бірча B_{ij} можна отримати, як за допомогою *ab initio*

розрахунків, так і використовуючи емпіричні потенціали. Відхилення від співвідношення Коші δ не залежить від параметрів двошарового потенціалу. Це робить його гарним тестом для перевірки ролі багаточасткової та квадрупольної взаємодій. Тому основним критерієм правильності побудови теорії, в даному випадку, може служити адекватне відтворення залежності $\delta(p)$ для всього ряду кристалів Ne-Xe.

Зведений рис.6 представляє баричну залежність відхилення від співвідношення Коші $\delta(p)$ для ряду кристалів Ne-Xe. Врахування тільки трьохчасткової взаємодії (рис. 6(a)) призводить до співвідношення $\delta_i^{Ne} > \delta_i^{Ar} > \delta_i^{Kr} > \delta_i^{Xe}$, подібно розрахункам в ТФГ і не відтворює експериментальну залежність $\delta^{Ne} > \delta^{Kr} > \delta^{Xe} > \delta^{Ar}$.



(a)



(б)

Рис.6. Барична залежність відхилення від співвідношення Коші для Ne, Ar, Kr та Xe.

(а) заповнені символи – розрахунки $\delta(p) = \delta_i(p)$ без врахування квадрупольної взаємодії, напівзаповнені символи – ab initio розрахунки в ТФГ;

(б) заповнені символи – наші розрахунки $\delta(p) = \delta_i(p) + \delta_q(p)$; пусті символи – експеримент $\delta(p)$ для Ne, Ar, Kr та Xe (High-pressure Brillouin study of the elastic properties of rare-gas solid xenon at pressures up to 45 GPa/ S.Sasaki, N.Wada, T.Kumi, H.Shimizu// J.Raman Spectroscopy. – 2009. – Vol. 40 – P. 121-128); решта позначень такі ж, як на частині (а).

Наші розрахунки $\delta(p)$ з урахуванням квадрупольної деформації електронних оболонок (рис. 6(б)) показали, що при $p > 0$ баричні залежності $\delta(p)$ для важких кристалів Kr і Xe займають проміжне положення між $\delta(p)$ для легких кристалів Ne і

Ag в згоді з експериментом. У випадку кристалічного Ag переважає багаточасткова взаємодія, стиснений Ag має від'ємне відхилення від співвідношення Коші, абсолютна величина якого збільшується з ростом тиску.

Таким чином, для адекватного опису експериментальної залежності $\delta(p)$ в кристалах Ne, Kr і Xe необхідно враховувати також і деформацію електронних оболонок в квадрупольному наближенні. Залежність відхилення від співвідношення Коші δ від тиску є результат двох конкуруючих взаємодій — багаточасткової та квадрупольної, яка проявляється в деформації електронних оболонок атомів при зміщеннях ядер. У випадку Ne, Kr і Xe внески від цих взаємодій значною мірою компенсуються, що забезпечує для $\delta(p)$, слабку залежність від тиску у повному співвідношенні з експериментом.

ВИСНОВКИ

Проведений аналіз розрахунків модулів пружності стиснених кристалів показав, що міжатомний потенціал, який враховує трьохчасткову взаємодію та квадрупольну деформацію електронних оболонок атомів, відображає всі суттєві риси поведінки кристалів інертних газів під тиском.

Основні результати дисертації полягають у наступному:

1. Проведено *ab initio* дослідження багаточасткової взаємодії, пов'язаної з перекриттям електронних оболонок атомів, у короткодіючому потенціалі відштовхування. Запропонована проста форма трьохчасткової взаємодії на основі *ab initio* розрахунків короткодіючого відштовхування у рамках методу Хартрі-Фока, яка не має ні варіаційних, ні добіркових параметрів.

2. Кількісно досліджена деформація електронних оболонок атома квадрупольного типу. Параметри трьохчасткової та квадрупольної взаємодій виражені через інтеграли перекриття атомних орбіталей сусідніх атомів та їх похідні, і мають один порядок величин.

3. Показано, що уразі кристалічного Ag переважає багаточасткова взаємодія.

4. Показано, що основний внесок у модулі пружності, незалежно від величини тиску, обумовлено парною взаємодією. А саме, об'ємний модуль B_{11} при врахуванні трьохчасткової та квадрупольної взаємодій практично не змінюється, в модулі зсуву B_{12} основну поправку до парної взаємодії додає трьохчасткова взаємодія, в модулі B_{44} – квадрупольна.

5. В області високого тиску лінійна барична залежність модулів пружності Бірча, розрахованих на основі парного потенціалу, порушується при врахуванні трьохчасткової та квадрупольної взаємодій. Це забезпечує наближення до нуля модуля зсуву B_{44} для Xe при 75 ГПа, що відповідає експериментально спостережуваному ГЦК-ГЦУ переходу.

6. Показано, що залежність відхилення від співвідношення Коші носить індивідуальний характер для кожного з кристалів. Однак, у випадку Ne, Kr і Xe внески двох конкуруючих взаємодій – багаточасткової та квадрупольної, значною мірою компенсуються, що забезпечує слабку залежність відхилення від співвідношення Коші від тиску в повному узгодженні з експериментом.

Основні результати дисертації опубліковано в таких роботах:

1. *Ab initio* теория многочастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале отталкивания/ Е.П. Троицкая, В.В.Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, **Е.А. Пилипенко** // ФТВД. – 2010. – Т.20, № 2. – С. 15-30.
2. Квадрупольная деформация электронных оболочек в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов/ Е.П. Троицкая, В.В.Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, **Е.А. Пилипенко** // ФТТ. – 2012 – Т.54, №6 – С.1179-1186.
3. Упругие свойства сжатого кристаллического Ne в модели деформируемых атомов/ Е.П. Троицкая, В.В.Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, **Е.А.Пилипенко** // ФТТ. – 2013 – Т.55, №2 – С.347-353.
4. Elastic properties of compressed cryocrystals in a deformed atom model/ Ie.Ie.Gorbenko, I.V. Zhikharev, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, **E.A. Pilipenko** // ФНТ – 2013 – Т. 39, №.6 – С. 716-721.
5. Упругие свойства тяжелых кристаллов инертных газов под давлением в модели деформируемых атомов/ Е.П. Троицкая, В.В.Чабаненко, **Е.А. Пилипенко**, И.В.Жихарев, Е.Е. Горбенко // ФТТ. – 2013 – Т.55, №11 – С.2218-2226.
6. *Ab initio* theory of the many-body interaction and elastic properties of rare-gas crystals under pressure/ V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, Ie.Ie.Gorbenko, **E.A. Pilipenko**// Phys. Status Solidi B. – 2014 – Vol. 251, N. 4 – P. 774–787.
7. Adiabatic potential and elastic properties of compressed rare-gas crystals in the model of deformable atoms/ V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Ie.Ie. Gorbenko, **E.A.Pilipenko**, V.V. Chabanenko // Phys. Status Solidi B. – 2015 – Vol. 252, N. 4 – P. 709-720.
8. Many-body interaction and high-pressure elastic properties of light rare-gas solids/ Ie.Ie. Gorbenko, I.V. Zhikharev, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, N.V. Kuzovoy, **E.A. Pilipenko** // International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, 7-11 June 2010: books of abstract. – Kharkiv, Ukraine 2010. – P.113.
9. Відхилення від співвідношення Коші в важких кристалах інертних газів/ **К.О. Пилипенко**, О.П. Троїцька, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко// Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики „Єврика-2011”, 18-20 травня 2011 р: тези доповідей – Львів, Україна 2011. – С. А29
10. *Ab initio* calculation of quadrupole interaction in cryocrystals under pressure/ Ie.Ie. Gorbenko, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, I.V. Zhikharev, **E.A. Pilipenko** //International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” Kharkiv, 6-10 June 2011: books of abstract. – Kharkiv, Ukraine 2011. – P.111.
11. Elastic properties of compressed neon crystal in a deformed atom model/ **E.A. Pilipenko**, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, I.V. Zhikharev, Ie.Ie. Gorbenko// International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”. Kharkiv, 14-18 May 2012: books of abstract. – Kharkiv, Ukraine 2012. – P.134.
12. Elastic properties of compressed cryocrystals in a deformed atom model/ Ie.Ie. Gorbenko, E.P. Troitskaya, I.V. Zhikharev, Val.V. Chabanenko, **E.A. Pilipenko**// 9th

- International Conference in cryocrystals and quantum crystals. Odessa, 2-8 september, 2012: books of abstract. – Odessa, Ukraine 2012. – P.97.
13. Упругие свойства легких кристаллов инертных газов под давлением в модели деформируемых атомов/ И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, **Е.А. Пилипенко**// 12 Международная конференция «Высокие давления-2012. Фундаментальные и прикладные аспекты». г. Судак, Крым 23-27 сентября 2012 г: тезисы докладов – Судак, Украина 2012. – С.105.
 14. Elastic properties of Xe at high pressure in the model of deformable atoms/ **Е.А. Pilipenko**, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, I.V. Zhikharev, Ie.Ie. Gorbenko// IV International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2013”. Kharkov, 3-7 June, 2013: books of abstract. – Kharkiv, Ukraine 2013. – P.86.
 15. The Cauchy relation of compressed cryocrystals in the model of deformable atoms taking into account the many-body interaction/ **Е.А. Pilipenko**, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, Ie.Ie. Gorbenko// V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”. Kharkiv, 2-6 June 2014: books of abstract. – Kharkiv, Ukraine 2014. – P.107.

АНОТАЦІЯ

Пилипенко К.О. Багаточасткова взаємодія та пружні властивості стиснених атомарних кріокристалів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна, Національна академія наук України, Київ, 2015.

В дисертації, використовується неемпірична версія опису міжатомної взаємодії, яка базується на квантово-механічній моделі атомів, що можуть деформуватися та поляризуватися. Досліджується роль багаточасткової взаємодії та деформації електронних оболонок атомів квадрупольного типу при формуванні пружних властивостей атомарних кріокристалів в широкому інтервалі тисків.

Доведено, що у випадку Ar переважає багаточасткова взаємодія, стиснений Ar має від’ємне відхилення від співвідношення Коші, абсолютна величина якого збільшується з ростом тиску. Внески від багаточасткової та квадрупольної взаємодій в Ne, Kr та Xe компенсуються. Це забезпечує слабку залежність від тиску відхилення від співвідношення Коші, що добре узгоджується з експериментом.

Розвинута теорія застосована до розрахунку модулів пружності Бірча і Фукса, коефіцієнта пружної анізотропії Зенера для кристалів ряду Ne-Xe. Отримано добру згоду з експериментом, включаючи структурний перехід типу ГЦК-ГЦУ в Xe при 75 ГПа.

Ключові слова: атомарні кріокристали, високий тиск, міжатомна взаємодія, багаточасткова взаємодія, деформація електронних оболонок атомів, пружні властивості.

АННОТАЦИЯ

Пилипенко Е.А. Многочастичное взаимодействие и упругие свойства сжатых атомарных криокристаллов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Национальная академия наук Украины, Киев, 2015.

В диссертации, используется неэмпирическая версия описания межатомного взаимодействия, основанная на квантово-механической модели деформируемых и поляризуемых атомов. Исследуется роль многочастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек атомов квадрупольного типа в формировании упругих свойств атомарных криокристаллов в широком интервале давлений.

Параметры трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек атомов представлены через интегралы перекрытия атомных орбиталей соседних атомов. Показано, что эти параметры имеют один порядок величины, что свидетельствует о необходимости их совместного рассмотрения.

Особое внимание в диссертации уделено расчету барической зависимости отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ для каждого кристалла в ряду Ne-Xe. Сравнение экспериментальной и теоретической зависимостей $\delta(p)$ позволяет выявить роль трехчастичного взаимодействий и квадрупольной деформации электронных оболочек и может служить основным критерием правильности построения теории упругих свойств атомарных криокристаллов под давлением.

Полученные в диссертации расчеты показали, что в случае Ar преобладает многочастичное взаимодействие, сжатый Ar имеет отрицательное отклонение от соотношения Коши, абсолютная величина которого увеличивается с ростом давления. Вклады от многочастичного и квадрупольного взаимодействий в Ne, Kr и Xe компенсируются. Это обеспечивает слабую зависимость от давления отклонения от соотношения Коши в соответствии с экспериментом.

Развитая теория применена к расчету модулей упругости Бирча и Фукса, коэффициента упругой анизотропии Зенера для всего ряда Ne-Xe. Получено хорошее согласие с экспериментом, включая структурный переход типа ГЦК-ГПУ в Xe при 75 ГПа.

Ключевые слова: атомарные криокристаллы, высокие давления, межатомное взаимодействие, многочастичное взаимодействие, деформация электронных оболочек атомов, упругие свойства.

ABSTRACT

Pilipenko E.A. Many-body interaction and elastic properties of compressed atomic cryocrystals. – Manuscript.

Thesis for competition of candidate science degree in physics and mathematics, specialty 01.04.07 – solid state physics. – Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2015.

In the dissertation, we used an *ab initio* version of the description of the interatomic interaction, based on the quantum-mechanical model of deformable and polarizable atoms.

The role of the many-body interaction and the quadrupole deformation of electron shells of the atoms in the formation of elastic properties of atomic cryocrystals over a wide range of pressures have been analyzed.

The dissertation results have demonstrated that in the case of argon, the many-body interaction dominates, compressed argon has a negative deviation from the Cauchy relation, and the absolute value of this deviation increases with increasing pressure. The contributions of many-body and quadrupole interactions in Ne, Kr, and Xe are compensated with good accuracy, which provides a weakly pressure-dependent value for the parameter $\delta(p)$ in agreement with the experiment.

The developed theory is applied to the calculation of the Birch and Fuchs elastic moduli, the Zener elastic anisotropy coefficient for the entire series Ne–Xe. We have obtained good agreement with the experiment, including the structural fcc-hcp transition in xenon at 75 GPa.

Keywords: atomic cryocrystals, high pressures, interatomic interaction, many-body interaction, deformation of electron shells of the atoms, elastic properties.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0,9. Тир. 100 прим. Зам. №37.
Підписано до друку 19.08.2015 р. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Куркова О.П.
61022, м. Харків, вул. Культури, 3. Тел. (095)-25-15-009.
Свідоцтво про державну реєстрацію ААБ №927631 від 27.12.2011 р.