

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ДОНЕЦКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМ. А.А. ГАЛКИНА**

На правах рукописи

ПИЛИПЕНКО Екатерина Александровна

УДК 538.9; 539.89

**МНОГОЧАСТИЧНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА
СЖАТЫХ АТОМАРНЫХ КРИОКРИСТАЛЛОВ**

01.04.07 – физика твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Троицкая Елена Петровна
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник

Киев – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
РАЗДЕЛ 1. МЕТОДЫ РАСЧЕТА В ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК.....	12
1.1. Модельные представления взаимодействий в атомарных кристаллах. Проблема многочастичного взаимодействия.....	12
1.2. Теория функционала плотности.....	20
1.3. Квантово-механическая модель деформированных и поляризованных атомов (модель К.Б. Толпыго).....	25
1.4. Типы модулей упругости в сжатых ГЦК-кристаллах. Соотношение Коши.....	30
Выводы.....	35
РАЗДЕЛ 2. <i>AB INITIO</i> ТЕОРИЯ МНОГОЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОРОТКОДЕЙСТВУЮЩЕМ ПОТЕНЦИАЛЕ ОТТАЛКИВАНИЯ АТОМАРНЫХ КРИОКРИСТАЛЛОВ.....	38
2.1. Короткодействующие силы в кристаллах с заполненными оболочками атомов. Приближение Хартри-Фока.....	39
2.2. Неэмпирический короткодействующий трехчастичный потенциал отталкивания атомарных криокисталлов.....	49
2.3. Расчет упругих свойств легких кристаллов инертных газов с учетом трехчастичных сил в короткодействующем потенциале отталкивания.....	53
Выводы	60

РАЗДЕЛ 3. ДЕФОРМАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК ПРИ КОЛЕБАНИЯХ РЕШЕТКИ И АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ АТОМАРНЫХ КРИОКРИСТАЛЛОВ.....	62
3.1. Гармоническое приближение для адиабатического потенциала кристаллов инертных газов и параметры теории.....	63
3.2. Уравнение колебаний решетки ГЦК-кристаллов с учетом квадрупольной деформации электронных оболочек атомов.....	69
3.3. Исследование длинноволновых колебаний решетки атомарных крио кристаллов.....	71
3.4. Построение количественной теории упругих свойств сжатого кристаллического неона. Используемые приближения.....	74
Выводы	83
 РАЗДЕЛ 4. УПРУГИЕ СВОЙСТВА АТОМАРНЫХ КРИОКРИСТАЛЛОВ С УЧЕТОМ ТРЕХЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ДЕФОРМАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ДАВЛЕНИЙ.....	 85
4.1. Модули упругости типа Бирча сжатых кристаллов Ar, Kr и Xe в модели деформируемых атомов.....	86
4.2. Модули упругости типа Фукса и упругая анизотропия Зенера в сжатых кристаллах инертных газов.....	90
4.3. Отклонение от соотношения Коши в сжатых кристаллах ряда Ne-Xe.....	95
Выводы.....	98
 ВЫВОДЫ.....	 100
 СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	 102
 ПРИЛОЖЕНИЯ А. АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ АТОМАРНЫХ КРИОКРИСТАЛЛОВ В МОДЕЛИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ И ПОЛЯРИЗОВАННЫХ АТОМОВ.....	 113

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

КИГ	кристаллы инертных газов
ДХФ	дисперсия Хартри-Фока
МВА	метод встроенного атома
ТФП	теория функционала плотности
ПЛП	приближение локальной плотности
ОГП	обобщенное градиентное приближение
ГЦК-структура	гранецентрированная кубическая структура
ГПУ-структура	гексагональная плотноупакованная структура

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Начиная с конца прошлого века, большой интерес в области физики твердого тела вызывают всесторонние экспериментальные и теоретические исследования свойств кристаллов при сверхвысоких давлениях. В 1992 году с применением алмазных наковален было получено статическое давление 5 Мбар, что впервые превышало давление в центре Земли (3.5 Мбар). Знание упругих и структурных свойств твердых веществ в недрах Земли требуется для решения важных задач в геофизике. Особенно важным является отношение скорости сейсмической волны к скорости упругой волны, рассчитанной для типичных пород. Такое сравнение служит простым и наиболее прямым способом получения информации о строении той части Земли, которая недоступна для непосредственного наблюдения.

Область мегабарных давлений интересна тем, что изменение энергии кристалла при сжатии сравнимо с его энергией связи. При увеличении давления, действующего на твердое тело, межатомные взаимодействия увеличиваются, в ряде случаев, радикально меняя физические и химические свойства материала.

Важность задачи теоретического описания состояния вещества из первых принципов при сверхвысоком давлении несомненна, поскольку только при совместном использовании экспериментальных и теоретических достижений можно понять как строение вещества, так и ход протекающих в нем процессов.

Среди большого разнообразия твердых тел уже давно внимание исследователей привлекают криокристаллы, как модельные объекты, позволяющие изучать принципиальные особенности кристаллического состояния в наиболее рафинированном виде. Атомарные криокристаллы (кристаллы инертных газов – Ne, Ar, Kr и Xe), будучи простыми по структуре, являются удобными объектами для изучения ряда

фундаментальных проблем физики твердого тела, относящихся к динамике решетки, многоэлектронным эффектам, фазовым превращениям, наук о Земле и планетах. Криокристаллы используются для разработки и усовершенствования новых расчетных методов.

Особый интерес вызывает исследование упругих свойств сжатых кристаллов инертных газов (КИГ), поскольку они находят широкое применение как среды, передающие давление в экспериментальных установках.

При экспериментальном исследовании свойств вещества в условиях сверхвысоких давлений возникает ряд специфических проблем, требующих усовершенствованной теории, которая бы учитывала многочастичное взаимодействие и деформацию электронных оболочек атомов при исследовании упругих свойств. Данная диссертационная работа решает некоторые важные аспекты этих проблем. А именно, на основе расчетов из первых принципов кристаллических решеток КИГ с деформируемыми и поляризуемыми атомами исследуются многочастичное взаимодействие между атомами и деформация электронных оболочек атомов в квадрупольном приближении при смещении ядер. Это дает возможность понять природу и соотношение сил, формирующих упругие свойства атомарных криокристаллов при больших давлениях.

Все вышесказанное свидетельствует об актуальности для физики твердого тела разработки теории из первых принципов, позволяющей последовательно, в рамках единой схемы, количественно и в удовлетворительном согласии с экспериментом описывать большую совокупность различных свойств кристаллов определенного типа в широком интервале давлений.

Связь работы с научными программами, планами, темами.
Диссертационная работа выполнена в отделе теории магнетизма и фазовых переходов Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН

Украины согласно с ведомственными тематическими программами Национальной академии наук Украины: «Мультимасштабні ефекти тиску в формуванні наноструктурного стану і фізичних та механічних властивостей твердих тіл» (номер государственной регистрации 0107U002078, срок выполнения 2007 – 2011 гг.); «Електронні і магнітні властивості нано- і мезоскопічних складних систем» (номер государственной регистрации 0109U004917, срок выполнения 2009 – 2014 гг.); «Багаторівнева самоорганізація субмікро- і наноструктур твердого тіла під тиском» (номер государственной регистрации 0109U006004, срок выполнения 2010 – 2014 гг.); «Спінові стани та квазічасткові збудження в складних системах зі зниженою розмірністю» (номер государственной регистрации 114U006064, срок выполнения 2014 – 2018 гг.).

Целью диссертационной работы является определение роли трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек атома квадрупольного типа в формировании упругих свойств атомарных кристаллов при всестороннем сжатии.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- Получить адиабатический потенциал межатомного взаимодействия для кристаллов с учетом квадрупольной деформации электронных оболочек атомов, параметры которой выражаются через матричные элементы гамильтониана, рассчитанного на одноэлектронных волновых функциях атомов кристалла в основном и возбужденном состояниях.

- Вычислить отдельные слагаемые адиабатического потенциала межатомного взаимодействия и на основе метода Хартри-Фока рассчитать короткодействующий трехчастичный потенциал отталкивания.

- Рассчитать и сравнить с экспериментом модули упругости Бирча и Фукса, отклонение от соотношения Коши и коэффициент упругой

анизотропии Зенера атомарных кристаллов в широком интервале давления.

Объектом исследования в работе являются упругие свойства сжатых кристаллов неона, аргона, криптона и ксенона.

Предмет исследования – многочастичное взаимодействие и квадрупольная деформация электронных оболочек атомов и их роль в формировании упругих свойств сжатых атомарных кристаллов.

Методы исследования. В диссертационной работе для решения поставленных задач используется квантово-механическая модель К.Б.Толпыго для кристаллических решеток с деформируемыми и поляризуемыми атомами.

Научная новизна полученных результатов заключается в том, что впервые в рамках квантово-механической теории деформированных и поляризуемых атомов (модель К.Б.Толпыго) рассчитаны упругие свойства кристаллов инертных газов в широком интервале давлений с учетом многочастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале отталкивания и деформации электронных оболочек в квадрупольном приближении.

– Впервые проведено исследование из первых принципов вклада многочастичного взаимодействия, связанного с перекрытием электронных оболочек атомов, в короткодействующем потенциале отталкивания, который можно представить в виде разложения по степеням малого параметра – интеграла перекрытия волновых функций электронов изолированных соседних атомов (атомных орбиталей).

– На основе *ab initio* расчетов предложена простая форма трехчастичного короткодействующего потенциала отталкивания в рамках

метода Хартри-Фока, которая не имеет ни вариационных, ни подгоночных параметров.

– В адиабатическом потенциале, кроме многочастичного взаимодействия, количественно рассматривается деформация электронных оболочек атома квадрупольного типа. Показано, что параметры трехчастичного взаимодействия и квадрупольной деформации электронных оболочек атома имеют один порядок величин, что свидетельствует о необходимости их совместного учета.

– Впервые в рамках развитой теории с учетом многочастичного взаимодействия и квадрупольной деформации электронных оболочек атомов для всего ряда сжатых КИГ рассчитаны упругие модули, которые находятся в хорошем согласии с экспериментом.

– Впервые показано, что для каждого из кристалла в ряду Ne-Xe индивидуальная зависимость отклонения от соотношения Коши есть результат двух конкурирующих взаимодействий – многочастичного и квадрупольного, проявляющегося в деформации электронных оболочек атомов квадрупольного типа при смещениях ядер.

Практическое значение полученных результатов. Полученные в работе результаты могут быть использованы для развития фундаментальных представлений о природе и соотношении сил, формирующих упругие свойства сжатых атомарных криокристаллов. Параметры трехчастичного и квадрупольного взаимодействий, проверенные на упругих свойствах, можно применять для расчета динамических и термодинамических свойств кристаллов инертных газов, а важность их учета установлена на примере обращения в ноль модуля сдвига в кристаллическом ксеноне. Указанная информация является достаточно ценной, поскольку полученные результаты можно использовать для вычисления и анализа свойств сжатых кристаллов с различным типом химической связи.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии на всех этапах проведения исследований: постановке задач, определении способов решения поставленных задач, анализировании и оформлении в виде графиков полученных результатов, написании статей.

Все научные работы [1,2,3,4,5,6,7] выполнены диссертантом совместно с научным руководителем Троицкой Е.П. и другими соавторами. Автором на основе аналитических выражений разработан комплекс программ и выполнены все необходимые расчеты кулоновских интегралов [1,3,6]. Диссертантом в работах [1,3,6] дано обоснование модели для определения вкладов трехчастичных сил и деформации электронных оболочек атомов при формировании упругих свойств кристаллов ряда Ne-Xe. Автором рассчитаны упругие модули типа Бирча и Фукса, отклонение от соотношения Коши и коэффициент упругой анизотропии Зенера для атомарных кристаллов в широком интервале давления [2-7]. Таким образом, личный вклад диссертанта является весомым.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты представленной диссертации апробированы на следующих конференциях:

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.

Материалы диссертации также регулярно докладывались на семинарах отдела и ежегодных отчетных сессиях Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины.

Публикации. Результаты диссертационной работы изложены в 15 печатных работах, включающих 7 статей в специализированных научных журналах и 8 публикаций в материалах международных и отечественных конференций.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех разделов, выводов, списка цитированной литературы, состоящего из 108 наименований, 1 приложения. Общий объем диссертации составляет 125 страниц, включая 16 рисунков и 9 таблиц.

РАЗДЕЛ 1

МЕТОДЫ РАСЧЕТА В ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

В молекулярных кристаллах связь между атомами инертных газов осуществляется слабыми силами – силами Ван-дер-Ваальса [8]. Причина их возникновения следующая: в атомах и молекулах, в которых статистический дипольный момент равен нулю, существует некоторый флуктуирующий дипольный момент, связанный с мгновенными положениями электронов в атоме. Мгновенное электрическое поле, связанное с этим моментом, будет приводить к возникновению индуцированного дипольного момента в соседних атомах. В среднем, взаимодействие исходного момента первого атома с индуцированными дипольными моментами соседних атомов приводит к появлению сил притяжения между ними. Квантово-механические методы вычисления сил Ван-дер-Ваальса были разработаны Лондоном [9]. Однако для рассмотрения динамического поведения кристаллической решетки (в частности, атомарных криокристаллах) недостаточно знания энергии связи, хотя это и существенно, а необходимо знание потенциальной функции.

1.1. Модельные представления взаимодействий в атомарных криокристаллах. Проблема многочастичного взаимодействия

Понятие межатомного потенциала взаимодействия, играющее такую большую роль при изучении строения кристаллов, динамики решетки и ее термодинамических свойств, не является первичным, как, например, понятие кулоновского взаимодействия зарядов. Его можно вводить и обосновать

лишь в определенном приближении и применять в определенных пределах, согласно специально оговоренным критериям.

Строгое обоснование адиабатического потенциала ядерной системы для молекул было дано в 1927 г. в работе Борна и Оппенгеймера [10], и в монографии Борна и Хуанга [8]. В [8] решалась задача получения наибольшей информации о поведении кристаллической решетки, исходя лишь из допущения, что твердое тело есть совокупность, подчиняющихся законам квантовой механики, электронов и ядер. Потенциальная энергия кристалла в адиабатическом приближении [10], есть энергия основного состояния электронной подсистемы, которая зависит от координат атомов как от параметров.

Рассмотрения, проведенного в [8], недостаточно для построения количественной теории кристаллов и сравнения такой теории с экспериментом. Во-первых, пока еще невозможно найти точную волновую функцию и энергию многоэлектронной задачи (электронной подсистемы кристалла) и, во-вторых, точная теория содержит очень много параметров, которые трудно вычислить из «первых принципов». Поэтому необходимо построить приближенную теорию кристаллов, которая позволила бы с достаточной точностью делать количественные расчеты при небольшом числе неизвестных параметров.

Общая теория динамики кристаллической решетки кристаллов инертных газов имеет два основных направления исследования: феноменологическое и первопринципное. В традиционном феноменологическом подходе, представленном работами [11,12,13,14,15,16,17,18], исследуются модельные потенциалы (типа потенциалов Ленард-Джонса) в применении к кристаллам инертных газов. Среди большого числа всевозможных модельных потенциалов, сейчас используется несколько. В 50 – 60-х годах прошлого века работы были посвящены в основном подгонке параметров того или иного парного потенциала к тем или иным свойствам кристалла, в конце 70-х годов наблюдалась тенденция к изучению общих свойств

модельных потенциалов, обеспечения ими устойчивости структуры. Начиная с 90-х годов авторы предлагают различные эмпирические модели, основанные на парном модельном потенциале и многочастичной поправке, для описания свойств кристаллов инертных газов при высоком давлении. Дадим здесь краткий анализ наиболее интересных работ этого направления.

Для криокристаллов связь обусловлена силами Ван-дер-Ваальса, изменяющимися как $-1/r^6$, $-1/r^8$, $-1/r^{10}$. Кроме того, необходимо включить силы отталкивания между оболочками. Для описания последних пользуются функцией $1/r^n$ $n > 10$, e^{-ar} и более сложными комбинациями. Таковыми являются потенциал Ми-Ленард-Джонса [13]

$$\phi(r) = \frac{m\varepsilon}{m-6} \left[\frac{1}{m} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m - \frac{1}{6} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.1)$$

и потенциал Букингема (см. например, [13,14])

$$\phi(r) = \frac{6\varepsilon}{m-6} \left[\frac{1}{m} e^{-m[(r/\sigma)-1]} - \frac{1}{6} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1.2)$$

где σ – расстояние, соответствующее минимуму потенциала;

ε – глубина потенциальной ямы;

m – параметр, характеризующий скорость убывания валентных сил. Эти параметры для твердых Ne, Ar, Kr и Xe определяются подгонкой к экспериментальным величинам, например, к таким как: энергия сублимации, постоянная решетки и сжимаемость при $T=0$ К (T -температура).

Начиная с конца 70-х годов и по сегодняшний день, широко применяется потенциал ДХФ (дисперсия Хартри-Фока) и его усовершенствованные формы. Ахлрич и соавторы в работе [19] используя полуэмпирический метод [20], основанный на комбинации *ab initio* расчета самосогласованного поля Хартри-Фока и полуэмпирической оценки энергии

корреляции, получили межмолекулярный парный потенциал ДХФ для простых систем, который имеет вид

$$V(r) = \varepsilon V(x), \quad (1.3)$$

$$V(x) = A \exp(-\alpha x) - \left(\frac{c_6}{x^6} + \frac{c_8}{x^8} + \frac{c_{10}}{x^{10}} \right) F(x),$$

$$F(x) = \begin{cases} \exp \left[- \left(\frac{D}{x} - 1 \right)^2 \right], & x < D \\ 1, & x \geq D \end{cases} \quad (1.4)$$

В период с 1977г. по 1989г. Азиз и Чен [15], а так же Азиз и Сламман [16,17,18] усовершенствуют короткодействующую часть оригинального потенциала ДХФ, что бы придать ему большую гибкость. Эти изменения имеют вид

$$\begin{aligned} A \exp(-\alpha x + \beta x^2) & \quad (\text{ДХФ-Б}); \\ A x^\gamma \exp(-\alpha x) & \quad (\text{ДХФ-В}), \end{aligned} \quad (1.5)$$

где $x = \frac{r}{r_m}$;

r – межатомное расстояние;

ε, D, r_m – подгоночные параметры;

α, β, γ – коэффициенты экспоненциального члена отталкивания;

c_6, c_8, c_{10} – эмпирические коэффициенты дисперсии.

Данные потенциалы, имея большое количество подгоночных параметров, могут предсказать широкий спектр макроскопических и микроскопических свойств кристаллов инертных газов при нормальных условиях ($p=0$). Благодаря этому в 1986 г. ДХФ потенциал был признан лучшим эмпирическим потенциалом.

Однако взаимодействие между частицами в плотных газах, жидкостях и кристаллах не является чисто парным. В работе [21], авторы получили большое отклонение от соотношения Коши δ для кристаллического Ag в области давлений до 70 ГПа. Эти измерения подтвердили тот факт, что межатомное взаимодействие в гранецентрированных кубических (ГЦК) кристаллах инертных газов не может быть описано в рамках моделей двухчастичных потенциалов с центральным взаимодействием атомов.

В работе [22] впервые в динамику решетки атомарных кристаллов были введены дальнедействующие трехчастичные силы

$$V_{ATM} = \frac{1}{6} \sum_{l,l',l''} \frac{3}{4} \alpha C \frac{3(\mathbf{e}^{ll'} \mathbf{e}^{l'l''})(\mathbf{e}^{l'l''} \mathbf{e}^{l''l}) + 1}{|\mathbf{r}^{ll'}|^3 |\mathbf{r}^{l'l''}|^3 |\mathbf{r}^{l''l}|^3}, \quad (1.6)$$

где l – номер атом;

\mathbf{r}^l – его радиус-вектор $\mathbf{r}^{ll'} = \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}$ и $\mathbf{e}^{ll'} = \mathbf{r}^{ll'} / |\mathbf{r}^{ll'}|$;

α – поляризуемость;

C – постоянная Ван-дер-Ваальса.

Эти силы получены Аксильродом, Тейлเลอร์ом и, независимо, Муто в третьем порядке возмущений по дипольному взаимодействию. V_{ATM} очень широко используется в применении к КИГ начиная с ранних работ (см. например, [23] и ссылки там), где так же сделаны попытки исследовать взаимодействия такого типа, но с учетом мультиполей высших порядков. В этих работах выясняется вклад дальнедействующих трехчастичных сил в фононные дисперсионные частоты и, особенно, в энергию связи и модули упругости.

В 1973 г. в своей работе [24] авторы предложили обобщенный трехчастичный потенциал как выражение Слетера-Кирквуда, в котором учитываются и дальнедействующие, и короткодействующие силы:

$$V_3 = \left\{ -A \exp[-a(r_1 + r_2 + r_3)] + C(r_1 r_2 r_3)^{-3} \right\} (1 + \cos t_1 \cos t_2 \cos t_3), \quad (1.7)$$

где r_1, r_2, r_3 - стороны, а t_1, t_2, t_3 - внутренние углы треугольника, образованного 3 соседними атомами. Первый экспоненциальный член этого уравнения – обменное трехчастичное взаимодействие, которое при малых межатомных расстояниях описывает изменение плотности заряда двух взаимодействующих молекул из-за действия третьего. Второе слагаемое, представляет собой трехчастичное дальноедействие Аксильрода-Тейллера. Данное выражение для обобщенного трехчастичного потенциала нашло широкое применение в самой распространенной многочастичной модели – модели Лубера [25,26].

В конце 80-х годов Лубер в своих работах [25,26] показал, что суммирование парного потенциала Азиза (ДХФ-В) (1.3)-(1.5) [15] с обобщенным трехчастичным потенциалом Слейтера-Кирквуда (1.7) [24] дает отличное согласие рассчитанного уравнения состояния с экспериментом для каждого из кристаллов ряда Ar-Xe. В рамках этой модели, с хорошей точностью, был предсказан переход между ГЦК и гранецентрированной плотноупакованной (ГПУ) структурами в КИГ [26]. Фрейман и Третьяк использовали модель Лубера для получения уравнения состояния кристаллов инертных газов ряда Ne-Xe, которые находятся в прекрасном согласии с экспериментом в мегабарном диапазоне [27]. Несмотря на эти успехи в моделировании энергии связи при высоком давлении, упругие свойства КИГ не могут быть адекватно описаны в рамках вышеуказанных работ.

В сравнительно недавней работе [28] Печенник с соавторами, предложили многочастичный потенциал на основе полуэмпирической модели встроенного атома (МВА) для изучения упругих свойств сжатых кристаллов инертных газов. Модель МВА базируется на парном потенциале Букингэма (1.2), параметры которого подбирались под экспериментальное

уравнение состояния в области высокого давления. Многочастичный член трактуется как эмпирическая поправка и имеет вид:

$$F_i(\bar{\rho}_i) = \frac{Z}{2} E_c A \bar{\rho}_i \ln(\bar{\rho}_i + 1). \quad (1.8)$$

Средняя плотность электронов в атоме равна:

$$\bar{\rho}_i = Z^{-1} \sum_{j \neq i} \rho_{ij}, \quad \rho_{ij} = \exp\left[-\beta(r_{ij}/r_{1e} - 1)\right],$$

где Z – координационное число в решетке ($Z_{\text{ГЦК}} = 12$);

E_c – энергия связи;

r_{1e} – равновесное расстояние между ближайшими соседями;

β и A – являются параметрами многочастичной поправки. Они подгонялись под значение сдвигового модуля B_{44} , взятого из эксперимента или *ab initio* расчетов в теории функционала плотности (ТФП). Модель встроенного атома воспроизводит упругие свойства КИГ и кривую плавления в широком интервале давлений.

Исследованием непарного взаимодействия занимался Лундквист [29] в связи с выяснением факта отклонения от соотношения Коши обусловленным отклонением заряда иона e^* от целого числа e . Лундквист дал упрощенный расчет трехчастичных слагаемых в энергию связи щелочно-галогидных соединений, связанных с перекрытием электронных волновых функций, и рассчитал модули упругости. Рассмотрение Лундквиста, однако, непоследовательно, так как он учитывает только фиктивное искажение волновых функций отдельных ионов из-за их взаимной ортогонализации, которое не отражается на значении волновой функции системы электронов. В 2009г. Гупта и Гоял в своей работе [30], использовали трехчастичный потенциал Лундквиста с учетом нулевых колебаний. Это позволило

рассчитать упругие свойства кристаллов инертных газов в широком интервале давления.

Во всех случаях рассмотренных эмпирических потенциалов негласно предполагается модель точечных или «жестких» атомов, что в принципе неверно. Строить динамическую теорию в модели «жестких» атомов не корректно даже при $p=0$, хотя в этом случае электрон-фононное взаимодействие мало, и, следовательно, мала деформация электронных оболочек атомов. Малость энергии межатомного взаимодействия для замкнутых сферически симметричных оболочек приводит к тому, что атомы слабо деформируют друг друга. Но это не даёт основания игнорировать такую деформацию, так как только она и ответственна за связь атомов в кристалле, что видно на примере сил Ван-дер-Ваальса. Взаимодействие такого рода получается в оболочечной модели, предложенной Диком и Оверхаузером [31] в 1958 г. и примененной к гомеополярным кристаллам Кокреном [32] в 1959 г. В этой модели атом рассматривался как состоящий из жесткого остова и жесткой оболочки, связанных квазиупругими силами. Аналогичные силы связывают остов и оболочку каждого атома с остовами и оболочками соседей. Сдвиг оболочки относительно остова вызывает дипольный момент атома и электростатическое взаимодействие удаленных соседей. Потребность в этой, «оболочечной» модели вызвана также необходимостью учесть корреляции в электронной подсистеме. Эта модель является феноменологической, многочисленные силовые константы, которой можно использовать только как подгоночные параметры. Можно добиться, чтобы эти параметры описывали экспериментальные фононные частоты. Однако, связь этих параметров с физическими характеристиками кристалла в основном не ясна. К КИГ эта модель применялась в [33] с целью получения их термодинамических свойств.

В 2000г. Д. Акочела и соавторы, в работе [34], на основании исследований термических и упругих свойств твердого Ne с помощью лучших реалистических межатомных потенциалов и методов, сделали вывод,

что ни один из них не обеспечивает достаточно хорошего согласия с экспериментальными данными. Однако в последнее время появились работы, демонстрирующие идеальное согласие теории и эксперимента (например, упомянутая ранее работа [27]).

1.2. Теория функционала плотности

Неэмпирическими или первопринципными называются методы расчетов физических свойств кристаллов, в которых не используются подгоночные параметры и феноменологические модели. Расчеты основываются на использовании законов квантовой механики и статистической физики. При этом необходимо знание только элементного состава и геометрии кристаллической решетки.

В 1964 году Хоэнберг и Кон [35] сформулировали основы ТФП. Они доказали, что энергия основного состояния системы взаимодействующих частиц есть однозначный функционал распределения плотности этих частиц $\rho(\mathbf{r})$ и следовательно, $\rho(\mathbf{r})$ неявно определяет все свойства основного состояния системы взаимодействующих частиц.

Энергия основного состояния системы имеет вид

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (1.9)$$

Здесь первое слагаемое представляет собой энергию взаимодействия с внешним полем; второе – классическое межэлектронное взаимодействие; третье слагаемое – кинетическая энергия, и наконец, последнее – обменно-корреляционная энергия.

Истинное распределение плотности дается минимумом функционала энергии

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta[\rho(\mathbf{r})]} = 0. \quad (1.10)$$

В работе [36] было предложено искать решение уравнения (1.10) для плотности $\rho(\mathbf{r})$ в виде плотности некоторой системы невзаимодействующих электронов, находящихся во внешнем самосогласованном поле:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.11)$$

где суммирование производится по N низшим занятым состояниям. При этом для волновых функций $\varphi_i(\mathbf{r})$ можно записать уравнение типа Шрёдингера

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (1.12)$$

Здесь $V_{eff}(\mathbf{r})$ – эффективный потенциал, который имеет вид

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (1.13)$$

Первые два слагаемых в (1.13) представляют собой классический полный потенциал, а обменно-корреляционный потенциал V_{xc} равен функциональной производной

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta[\rho(\mathbf{r})]}. \quad (1.14)$$

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ – обменно-корреляционная энергия, включающая вклады, как от потенциальной энергии, так и от кинетической энергии (см. (1.9)).

В литературе уравнения (1.12)-(1.14) обычно называются самосогласованными уравнениями Кона-Шэма. Здесь необходимо заметить, что ε_i не обладает ясным физическим смыслом одночастичной энергии. Чтобы вычислить полную энергию, заметим, что по определению

$$T(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_i^N (\phi_i | \nabla^2 | \phi_i).$$

Отсюда, согласно (1.9), имеем

$$E_{total} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int V_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.15)$$

Таким образом, подход Кона-Шэма показывает, что задачу об основном состоянии многоэлектронной системы можно формально точно свести к системе одночастичных уравнений (т.е. не делая одночастичного приближения, как в теории Хартри-Фока) с обменно-корреляционным потенциалом V_{xc} . Практическая пригодность такого подхода полностью определяется тем, можно ли найти такие приближения для функционала E_{xc} , а следовательно и для потенциала V_{xc} , которые достаточно просты и в тоже время достаточно точны. Положив $V_{xc}=0$, мы получим модель Хартри. В этой модели сохраняются основные черты квантово-механического поведения системы частиц, такие, как оболочечная модель, туннелирование и т.д.

Если плотность ρ меняется в системе медленно, то для $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ можно ввести приближение локальной плотности (ПЛП)

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.16)$$

где $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ – обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа с плотностью $\rho(\mathbf{r})$, приходящаяся на одну частицу.

Для описания $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ были построены различные аналитические аппроксимации. Они дают совпадающие с точностью до 1-2% результаты [37].

Оказалось, что даже в тех случаях, когда плотность нельзя считать медленно меняющейся, приближение локальной плотности позволяет получить довольно хорошие результаты [38]. Неудивительно, что подавляющее большинство практических расчетов по уравнениям Кона-Шэма было проведено именно в этом приближении.

Было предложено еще много приближений для обменно-корреляционной энергии $E_{xc}[\rho]$ (средней плотности, взвешенной плотности, учет поправки на самодействие), но существенное улучшение результатов получено для обобщенного градиентного приближения (ОГП).

Повышение точности расчетов, относительная простота вычислений, возможность описывать системы, содержащие десятки атомов, сделало ТФП основным современным *ab initio* методом исследования кристаллов. Однако все эти успехи даются дорогой ценой – необходимостью введения одночастичных волновых функций. Тогда как теорема Хоэнберга-Кона формулирует многочастичную задачу как трехмерную, порядок системы уравнений Кона-Шэма пропорционален числу частиц N .

Слабый прогресс в построении явных функционалов плотности, связанный с проблемой описания кинетической энергии, показывает, что направление исследований в духе метода Томаса-Ферми (нахождение явных соотношений между электронной плотностью $\rho(\mathbf{r})$ и внешним потенциалом $V(\mathbf{r})$) может быть существенно успешней.

Применимость метода ТФП для КИГ исследуется в работах [39,40]. Авторы [39] «впервые представляют *ab initio* исследования динамики

решетки ГЦК-Хе, не только как исследование полезное для получения термодинамических свойств ксенона самого по себе, но и для того чтобы проверить пригодность техники функционала плотности и псевдопотенциала для этого класса материалов».

В работе [40] представлены первопринципные вычисления упругих свойств кристаллических Ne, Ar, Kr и Xe, которые основаны на ТФП в приближении локальной плотности для обменно-корреляционного потенциала. Авторы [40] предполагают, что увеличение плотности заряда при сжатии приведет к улучшению ПЛП приближения, хотя известно, что ПЛП плохо описывает системы, связанные такими слабыми силами, как силы Ван-дер-Ваальса [41]. Исследования показали успехи приближения локальной плотности в изучении упругих свойств, фазовых переходов, электронной структуры и колебательных свойств КИГ под давлением (см., например, [39,40,42,43,44,45]). Однако, недавние экспериментальные исследования упругих свойств КИГ показали, что при достаточно хорошем описании упругих модулей в рамках ТФП, отклонение от соотношения Коши даже качественно не соответствует эксперименту.

Существует второй подход в ТФП, детально разработанный (для ионных кристаллов) в основном Е.Г. Максимовым с соавторами [46], который представляет собой метод поляризуемого и деформируемого иона. Он основан на представлении полной электронной плотности кристалла как суммы плотностей перекрывающихся ионов

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (1.17)$$

Выражение для полной энергии кристалла было получено в виде:

$$E_{cr} = \sum_i E_i^{self}(K_0^i) + \sum_{i,i'} E_{ii'}^{sr}(K_0^i, K_0^{i'}, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|) + \frac{1}{2} \sum_{ii'} \frac{Z_i^{ion} Z_{i'}^{ion}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|} + \sum_l \sum_i \frac{(\mathbf{P}_i^{(l)})^2}{2\alpha_i^{(l)}} + \sum_{l,l'} \sum_{i,i'} \mathbf{P}_i^{(l)} C_{ii'}^{ll'} \mathbf{P}_{i'}^{(l)} + \sum_{l,l'} \sum_{i,i'} \mathbf{P}_i^{(l)} \Phi_{ii'}^{ll'}(K_0^i, K_0^{i'}) \mathbf{P}_{i'}^{(l)}. \quad (1.18)$$

Здесь первое слагаемое – собственная энергия сферически симметричного иона. Второе - это вклад короткодействующего отталкивания за счет перекрытия сферически-симметричных протяженных ионов. Третье слагаемое – это стандартное кулоновское взаимодействие точечных ионов. Четвертое слагаемое есть собственная энергия точечных мультипольных моментов ($l = 1$ – дипольный момент, $l = 2$ – квадрупольный момент). Пятое представляет собой кулоновское взаимодействие точечных мультиполей и, наконец, последнее слагаемое описывает короткодействующее взаимодействие протяженных мультиполей. Матрицы Φ_{ii}'' должны быть получены численным расчетом. Детали такого расчета изложены в работах [47,48,49], и мы не будем на них останавливаться.

В этом подходе выражение для динамической матрицы кристалла формально совпадает с полученным в наиболее общей феноменологической модели поляризуемых и деформируемых ионов. Отличие заключается в том, что все входящие в рассмотрение величины и матрицы вычисляются в рамках предложенного варианта метода ТФП без использования каких-либо подгоночных параметров. Метод поляризуемого и деформируемого иона в ТФП идентичен первопринципному подходу, ранее развитому К.Б. Толпыго.

В дальнейшем мы будем сравнивать наши результаты с имеющимися расчетами в теории функционала плотности и с результатами, полученными на основе эмпирических потенциалов.

1.3. Квантово-механическая модель деформированных и поляризованных атомов (модель К.Б.Толпыго)

В теории ионных и валентных кристаллов [50,51,52] деформация атомов описывается изменением волновой функцией атома ψ^l (или σ -связи в [51]),

которая записывается в виде разложения по нижайшим k возбужденным состояниям

$$\begin{aligned} \psi^l &= c_0^l \psi_0^l(\dots \mathbf{r}_x^l \dots) + \sum_{i=1}^k c_i^l \psi_i^l(\dots \mathbf{r}_x^l \dots); \quad |c_0^l| \sim 1; \quad |c_i^l| \ll 1; \\ \int \psi_n^{l*} \psi_m^{l*} d\tau &= \delta_{nm}, \end{aligned} \quad (1.19)$$

где x – некоторый электрон в атоме.

Коэффициент c_i^l определяется из условия минимума средней энергии \bar{H} электронной подсистемы при фиксированных малых, но произвольных смещениях ядер \mathbf{u}^l . При этом Ψ -функция кристалла равна антисимметризованому произведению функций ψ^l всех атомов. Это соответствует приближению Хартри-Фока, при котором взаимодействие электронов учитывается распределением средней плотности заряда $|\psi^l|^2$ остальных атомов. Дипольные моменты атомов

$$\mathbf{P}^l = -e \int \Psi \sum_x \mathbf{r}_x^l \Psi d\tau$$

в первом приближении описывается функциями

$$\mathbf{P}^l = 2e \operatorname{Re} \sum_{i=1}^k \int \psi_0^{l*} \sum_x \mathbf{r}_x^l \psi_i^l c_i^l d\tau, \quad (1.20)$$

таким образом, появление дипольных моментов \mathbf{P}^l определяет слабое возбуждение l -атома и, согласно сказанному выше, возбуждения различных атомов не коррелированы.

Силы Ван-дер-Ваальса получаются из оператора диполь-дипольного взаимодействия во втором порядке теории возмущения и связаны с взаимным искажением волновых функций соседних атомов, которые скоррелированы так, что в двух атомах средний дипольный момент каждого

равен нулю, а средняя энергия $\frac{\mathbf{P}_1\mathbf{P}_2}{R^3} - 3\frac{(\mathbf{P}_1\mathbf{R})(\mathbf{P}_2\mathbf{R})}{R^5}$ отлична от нуля, т.е. $\overline{P_1P_2} \neq \mathbf{P}_1\mathbf{P}_2$.

Чтобы правильно отразить эту ситуацию и в то же время учитывать «обычные» диполь-дипольные силы, в работе [53] был расширен базис волновых функций, из которых конструируется Ψ -функция кристалла. А именно наряду с «основным состоянием» Ψ_0 , построенном как

$$\Psi_0 = A.c. \prod_l \psi^l, \quad (1.21)$$

где ψ^l дается формулой (1.19) и описывает возможные независимые возбуждения отдельных атомов, была введена еще функция двойных скоррелированных возбуждений [53]

$$\Psi_{ij}^{l''} = A.c. \prod_{l''} \psi^{l''} \psi_i^l \psi_j^{l'}. \quad (1.22)$$

Причем множитель $\psi^{l''}$, где $l'' \neq l, l'$ по-прежнему дается формулой (1.19) (атомы l и l' возбуждены на i и j уровень, а прочие слегка деформированы). Тогда ищем Ψ -функцию кристалла в виде:

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \frac{1}{2} \sum_{l''ij} c_{ij}^{l''} \Psi_{ij}^{l''}; \quad (1.23)$$

$$|c_0|^2 + \frac{1}{2} \sum_{l''ij} |c_{ij}^{l''}|^2 = 1, \quad |c_0| \sim 1; \quad |c_{ij}^{l''}| \ll 1.$$

Функции различных узлов ψ^l , $\psi^{l'}$ считаются ортогонализированными. Заметим, что произведения $\psi_i^l \psi_j^{l'}$ имеются как во втором, так и в первом слагаемом формулы (1.23), если учесть вид функции ψ^l согласно (1.19). Однако, в первом слагаемом они имеют множитель $c_i^l c_j^{l'}$, а во втором $c_{ij}^{l''}$.

Число коэффициентов c_i^l равно kN (k – число эффективных возбуждений, N – число атомов в кристалле), а $c_{ij}^{ll'}$ – $(kN)^2$, поэтому второе слагаемое в (1.23) позволяет осуществить гораздо более глубокую аппроксимацию функции Ψ , включающую и корреляцию возбуждений различных атомов. Очевидно, без нарушения общности можно считать $c_{ij}^{ll'} = c_{ji}^{ll'}$ и $c_{ij}^{ll} = 0$, а ψ_i^l ортогонализированными к функции $\psi_0^{l'}$ соседей, как в [50]. Заметим, что даже при последних ограничениях число различных $c_{ij}^{ll'}$ равно $\frac{1}{2}k^2N(N-1)$, что существенно больше, чем число независимых c_i^l .

Основные этапы нахождения адиабатического потенциала атомарных кристаллов в модели деформируемых и поляризованных атомов представлено в Приложении А [53,54].

В результате проведенного рассмотрения, получено выражение для потенциальной энергии кристаллов инертных газов, как функции смещения атомов из положения равновесия и их дипольных моментов:

$$U = \min \bar{H} \approx const + \sum_l \left\{ \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \sum_{l'}^{(n)} \boldsymbol{\beta}^{ll'} \mathbf{P}^l - \frac{1}{2} \left[\sum_{l'} \frac{C}{|\mathbf{r}^{ll'}|^6} + \left(3 \frac{(\mathbf{P}^l \mathbf{r}^{ll'}) (\mathbf{P}^{l'} \mathbf{r}^{ll'})}{|\mathbf{r}^{ll'}|^5} - \frac{\mathbf{P}^l \mathbf{P}^{l'}}{|\mathbf{r}^{ll'}|^3} \right) \right] + \frac{1}{2} \sum_{l'}^{(n)} U_{sr}(\mathbf{r}^{ll'}) \right\} (1.24) - \frac{1}{2} \sum_{ll'} U_{lr}^{ll'} - \sum_l \mathbf{E}_0(\mathbf{r}^l) \mathbf{P}^l$$

где α – коэффициент поляризуемости;

$\boldsymbol{\beta} \sim \langle \psi_0^l \psi_0^{l'} | H_{sr}^{ll'} | \psi_0^l \psi_0^{l'} \rangle \equiv \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | 0i \rangle$ – амплитуда электрон-фононного

взаимодействия, угловые скобки означают интеграл по $d\tau d\tau'$;

C – константа сил Ван- дер- Ваальса.

В гамильтониане кристалла выделена короткодействующая часть $H_{sr}^{ll'}$; $\langle 0|$ – волновая функция кристалла в основном состоянии, $\langle i|$ – волновая функция кристалла, в котором один из атомов возбужден

$$\sum_{l'}^{(n)} U_{sr}(\mathbf{r}^{ll'}) = \sum_{l'} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + \alpha (\mathbf{P}^l)^2 - 2 \sum_i \Delta_i^{-1} \left(\sum_{l'}^{(n)} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle \right)^2$$

обозначает короткодействующее взаимодействие атома l с окружением, $\Delta_i = E_i - E_0$ – разница энергий в возбужденном и основном состояниях.

Как показывает анализ выражения (1.24), потенциальная энергия состоит из:

1. энергии поляризованных атомов $\sum_l \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha}$;
2. энергии электрон-фононного взаимодействия $\sum_l \sum_{l'}^{(n)} \beta^{ll'} \mathbf{P}^l$;
3. энергии Ван-дер-Ваальса;
4. кулоновской мультипольной энергии, представленной диполь-дипольным взаимодействием;
5. энергии короткодействия и обмена $\sum_{l'}^{(n)} U_{sr}(\mathbf{r}^{ll'})$. Это слагаемое определяющее вместе с третьем равновесие и упругие свойства кристаллов, существенно при взаимодействии с ближайшими соседями и имеет, вообще говоря, многочастичный характер;
6. энергии непарного, трехчастичного дальнедействующего взаимодействия $-\frac{1}{2} \sum_{ll'r} U_{lr}^{ll'r}$;
7. энергии диполей \mathbf{P}^l во внешнем поле $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}^l)$.

В классической версии теории К.Б.Толпыго силовые параметры, выраженные через первую и вторую производные потенциала $U_{sr}(\mathbf{r}^{ll'})$,

параметры дипольного взаимодействия, а также параметр Ван-дер-Ваальса C определялись по экспериментальным фоновым дисперсионным кривым из эксперимента при нулевом давлении.

Таким образом, на основе потенциала (1.24) была построена динамическая теория решетки КИГ при $p=0$ [55].

1.4. Типы модулей упругости в сжатых ГЦК-кристаллах. Соотношение Коши

При исследовании упругих свойств напряженного кристалла необходимо использовать теорию конечных деформаций [56,57]. При наличии напряжения различают три вида модулей упругости: коэффициенты разложения свободной энергии $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ (модули типа Браггера), коэффициенты пропорциональности в законе Гука в напряженном кристалле $B_{\alpha\beta\gamma\delta}$ (модули Бирча) и коэффициенты распространения звука в напряженном кристалле $A_{ijkl\dots}$. Обычно при этом используется в качестве параметров разложения лагранжевый тензор дисторсии $u_{\alpha\beta}$.

По определению, изотермическими упругими постоянными называются коэффициенты разложения свободной энергии $F(u, T)$ в ряд по степеням тензора деформации $\bar{u}_{\alpha\beta}$, нормированные на равновесный объем кристалла. Таким образом, изотермическими упругими постоянными n -порядка являются

$$C_{\alpha\beta\dots\gamma\delta}(T) = \frac{1}{N\Omega} \left. \frac{\partial^n F(u, T)}{\partial u_{\alpha\beta} \dots \partial u_{\gamma\delta}} \right|_{\bar{u}=0} \quad (1.25)$$

Это так называемые модули типа Браггера. Для исследования напряженного состояния кристалла удобнее ввести вместо $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ модули типа Бирча. Если

напряженный кристалл подвергнуть добавочному малому напряжению $\sigma_{\alpha\beta}$, то это вызовет малые деформации $\varepsilon_{\gamma\delta}$, связанные с $\sigma_{\alpha\beta}$ законом Гука

$$\sigma_{\alpha\beta}(x) = B_{\alpha\beta\gamma\delta}(x)\varepsilon_{\gamma\delta}. \quad (1.26)$$

Коэффициенты $B_{\alpha\beta\gamma\delta}$ есть модули типа Бирча. Связь между модулями Браггера 2-го порядка $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ и модулями Бирча $B_{\alpha\beta\gamma\delta}$ в напряженном кристалле имеет вид

$$B_{\alpha\beta\gamma\delta} = C_{\alpha\beta\gamma\delta} - p(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}), \quad p \neq 0. \quad (1.27)$$

Как видно при нулевом давлении они совпадают.

Модули Браггера $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ общеприняты, однако иногда удобнее использовать параметры деформации γ_i , которые имеют наглядный физический смысл.

Параметры γ_i вводятся так, чтобы они обращались в нуль при исчезновении деформации, а соответствующими им деформациями являются: всестороннее сжатие (γ_1), одноосные сжатия (γ_2, γ_3) и сдвиги ($\gamma_4, \gamma_5, \gamma_6$). Если имеется несколько атомов в элементарной ячейке, то параметры $\gamma_7, \gamma_8, \dots$ описывают относительные смещения этих атомов при деформации кристалла. По определению для одноатомного кристалла тензор дисторсии $u_{\alpha\beta}$ выражается через γ_i следующим образом (см., например [58]):

$$\begin{aligned} 1 + u_{11} &= (1 + \gamma_1)^{1/3} (1 + \gamma_2)^{-1/3} (1 + \gamma_3)^{-1/3} = f_1(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3), \\ 1 + u_{22} &= (1 + \gamma_1)^{1/3} (1 + \gamma_2)^{-1/3} (1 + \gamma_3)^{1/2} = f_2(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3), \\ 1 + u_{33} &= (1 + \gamma_1)^{1/3} (1 + \gamma_2)^{2/3} = f_3(\gamma_1, \gamma_2), \\ u_{23} &= \gamma_4, \quad u_{13} = \gamma_5, \quad u_{12} = \gamma_6, \quad u_{32} = u_{31} = u_{21} = 0. \end{aligned} \quad (1.28)$$

Производная свободной энергии $F(\gamma)$ по параметрам $\gamma_1 - \gamma_6$ определяет упругие модули типа Фукса, физически наглядные при больших деформациях

$$B_{i\dots l} = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial^n F(\gamma)}{\partial \gamma_i \dots \partial \gamma_l} \right)_{\gamma=0}. \quad (1.29)$$

Далее в обозначениях будем использовать индексы Фойгта, каждый из которых заменяет пару декартовых индексов $\alpha\beta$ по правилу

$$\begin{aligned} 11 &\rightarrow 1; & 22 &\rightarrow 2; & 33 &\rightarrow 3; \\ 23 &\rightarrow 4; & 13 &\rightarrow 5; & 12 &\rightarrow 6. \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} C_{11} &= B_{11} + \frac{4}{3} B_{33} + p; \\ C_{12} &= B_{11} - \frac{2}{3} B_{33} - p; \\ C_{44} &= B_{44} + p. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Используя (1.27), модули Бирча B_{ij} запишем в виде:

$$\begin{aligned} B_{11} &= B_{44} + \frac{4}{3} B_{33} = C_{11} - p; \\ B_{12} &= B_{11} - \frac{2}{3} B_{33} = C_{12} + p; \\ B_{44} &= B_{44} = C_{44} - p. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Модули типа Браггера C_{ij} зависят от давления p , а B_{ik} можно скомпоновать только из модулей Бирча B_{ij} , которые в случае кубического

кристалла непосредственно измеряются в ультразвуковых экспериментах. Игнорирование этого обстоятельства приводит к путанице численных значений коэффициента упругости напряженных кристаллов.

Если силы, действующие между атомами центральны, и никаких внутренних деформаций упругие напряжения не создают, то упругие постоянные подчиняются точным математическим соотношениям названными соотношениями Коши. Для модулей упругости Браггера 2 порядка соотношения Коши имеют вид:

$$\begin{aligned} C_{12} &= C_{66}, & C_{23} &= C_{14}, & C_{31} &= C_{55}, \\ C_{14} &= C_{56}, & C_{25} &= C_{64}, & C_{36} &= C_{45}. \end{aligned} \quad (1.32)$$

Для кубических кристаллов они сводятся к одному:

$$C_{12} = C_{44}. \quad (1.33)$$

Подчеркнем, что данное соотношение справедливо при указанных предположениях также и для кристаллов в напряженных состояниях. Тогда соотношение Коши удобнее записать через упругие модули типа Бирча B_{ij} ,

$$B_{12} - B_{44} = 2p \quad (1.34)$$

справедливое при любых значениях давления p .

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

В следующих разделах мы подробно остановимся на причинах нарушения соотношения Коши. Это позволит всесторонне исследовать природу и соотношение сил, формирующих упругие свойства сжатых атомарных кристаллов.

В заключение этого раздела представим *Таблицу 1.1*, в которой приводится сводный обзор теоретических и экспериментальных исследований по диссертационной теме за последние 15 лет.

Таблица 1.1

Обзор теоретических и экспериментальных исследований атомных свойств КИГ за период 2000г. – 2012 г.

Авторы	Метод	Результаты	P_{\max}
Спрингборг М. [44]	ТФП. Расчет обменно-корреляционного потенциала в ПЛП и ОГП	Найдена зависимость полной энергии ГЦК-Хе от постоянной решетки.	0 2000 г.
Литака Т. и Ебисузаки Т. [45]	ТФП. Расчет обменно-корреляционного потенциала в ОГП	Рассчитана плотность, упругие модули и отклонение от соотношения Коши для сжатого ГЦК-Аг.	80 ГПа 2001 г.
Шимизу Х. и др. [21]	Метод Бриллюэновской спектроскопии	Экспериментальное исследование впервые предоставило полные результаты упругих свойств для кристаллического Аг в широком интервале давлений	70 ГПа 2001 г.
Цучия Т. и Кавамура К. [40]	ТФП. Расчет обменно-корреляционного потенциала в ПЛП.	Рассчитаны уравнение состояния, упругие модули, отклонение от соотношения Коши и упругая анизотропия Зенера для сжатых кристаллов ряда Ne-Хе.	100 ГПа 2002 г.
Дьюхерст Д.К. и др. [39]	ТФП. Расчет на основе ПЛП.	Получен фононный спектр ГЦК-Хе при 16 ГПа. ГЦК-структура стабильна до 100 ГПа, при последующем увеличении давления происходит загибание фононных мод в точках X и L.	100 ГПа 2002 г.

Бражкин В.В. и Ляпин А.Г. [59]	Используется power-n-power-m потенциал.	Было проанализировано упругое поведение (в первую очередь модуля сдвига) веществ в мегабарном диапазоне давлений на основе имеющихся экспериментальных данных и модельных эмпирических подходов. Сделан качественный вывод о поведении упругих свойств различных классов веществ при сильном сжатии.	10 ГПа 2002 г.
Рамирес Р. и Херреро С.Р. [60]	Потенциальная модель Леннарда-Джонса моделируемая интегралом по траектории Монте-Карло.	Было обнаружено, что тензор статистической восприимчивости способен воспроизводить реальные колебательные свойства, сильно зависящие от ангармонизма межатомного потенциала. Изучены несколько колебательных свойств сжатых ГЦК- Ne и -Ar в зависимости от давления и температуры.	4 ГПа 2005 г.
Шимизу Х. и др. [61]	Метод Бриллюэновской спектроскопии	Экспериментально исследованы акустические скорости для всех направлений, упругие и объемный модули, упругая анизотропия, отклонение от соотношения Коши для жидкого и кристаллического Ne до 7 ГПа при комнатной температуре	7 ГПа 2005г.
Аоки М. и Курокава Т. [62].	Теория неортогональной сильной связи.	Данная модель может воспроизвести наблюдаемые упругие свойства твердого аргона и, в том числе отклонение от соотношения Коши при высоких давлениях.	80 ГПа 2007 г.
Фрейман Ю.А. и Третьяк С.М. [27]	Используется модель Лубера [25,26].	Рассчитано уравнение состояния при T=0 с учетом двух- и трехчастичных межатомных сил для ряда сжатых кристаллов Ne-Xe.	250, 200, 175 ГПа 2007 г.
Печенник Е., Келсон И., Маков Г. [28]	MBA	Предложен метод для описания атомных взаимодействий в кристалле. Рассчитаны модули упругости, отклонение от соотношения Коши и кривая плавления при больших давлениях для кристаллов ряда Ne-Xe.	До 800 ГПа 2008 г.

Гупта С., Гоял С. [30]	Потенциал Лундквиста с учетом нулевых колебаний.	В работе рассчитаны модули упругости второго порядка, отклонение от соотношения Коши, упругая анизотропия Зенера, скорость акустической и сейсмических волн для атомарных кристаллов в широком интервале давления.	100, 75, 136, 53.4 ГПа 2009 г.
Сасаки и др. [63]	Метод Бриллюэновской спектроскопии	Экспериментально исследованы акустические скорости, упругие и объемный модули, упругая анизотропия, отклонение от соотношения Коши для монокристаллического твердого Хе до 10 ГПа при комнатной температуре. Анализируется наблюдаемая угловая зависимость акустической скорости. Также установлено, что Ne, Ar, Kr, Хе, в основном, имеют индивидуальные упругие свойства.	45 ГПа 2009 г.
Хе Ю., Танг Х., Пу Ю. [64]	ТФП. Расчет на основе ОГП	Анализ расчетов показал, что сжатый неон имеет ГЦК фазу до 256 ТПа. Показано, что стандартный метод ТФП недооценивает ширину запрещенной зоны в твердом неоне примерно на 4,5 эВ и твердый неон достигает металлического состояния при экстремальном давлении 176 ТПа. Уравнение состояния сжатого неона рассчитываются до 3800 ТПа.	3800 ТПа 2010 г.
Гречнев А., Третьяк С. М., и Фрейман Ю. А. [65]	Используется модель Лубера [25,26].	В работе показано, что параметр искажения решетки является отрицательным для гелия на всем диапазоне давления. Для Ar, Kr и Хе параметр меняет знак с отрицательного на положительный, при увеличении давления, и быстро растет по величине при более высоких давлениях.	600 ГПа 2010 г.
Ризи А., Аббаси А. [66]	Кроссовер модель, ранее разработанная Чен, Аббаси, Тан и Сенгерс (ЧАТС).	В этой работе представлено уравнение состояния. Проводится сравнение с различными наборами данных термодинамических свойств, таких как давление, тепло и скорость звуковых волн, а также сравнения с принятым международным уравнением для термодинамических свойств твердого аргона.	7,4 МПа 2012 г.

Выводы

Адиабатический потенциал U , необходимый для построения динамики кристаллических решеток, может быть аппроксимирован известной функцией расстояния, либо рассчитан из первых принципов. Стремительное развитие экспериментальной техники высоких давлений привело к появлению новой информации о фононных спектрах и упругих свойствах кристаллов, что требует усовершенствования теории.

В условиях сверхвысоких давлений возникает ряд специфических проблем. К таким проблемам относится учет многочастичного взаимодействия и деформации электронов оболочек атома в динамике решетки.

Как было показано в §1, для описания свойств атомарных кристаллов (кристаллов инертных газов) под давлением в современных теоретических работах авторы используют различные парные потенциалы [13,14,15,16,17,18], а так же модели многочастичных потенциалов [25,26,27,28,29,30]. А именно: к парным эмпирическим потенциалам добавляют многочастичные поправки (модель Лубера [25,26,27] и модель встроенного атома [28]), используют многочастичный потенциал Лундквиста [29], включающий в себя вклад энергии нулевых колебаний [30].

Все рассмотренные выше простые аппроксимации для короткодействующих сил отталкивания недостаточно обоснованы теоретически. Общим недостатком большинства предложенных потенциалов является известный произвол в выборе потенциала и игнорирование влияния кристаллической структуры на свойства атомов и форму их электронных оболочек. По нашему мнению, метод модельных потенциалов с подгоночными параметрами нужно применять очень осмотрительно. Усложнение формул и увеличение числа параметров не достигает цели, если форма адиабатического потенциала не будет обоснована с помощью общих

принципов, т.е. получена в том или ином приближении из рассмотрения энергии электронной подсистемы.

Первопринципные (*ab initio*) методы расчета основываются на использовании законов квантовой механики и статистической физики. Относительная простота вычислений, возможность описывать системы, содержащие десятки атомов, сделало ТФП основным современным *ab initio* методом исследования кристаллов. Однако для расчета свойств ван-дер-ваальсовых кристаллов, применение ТФП считается не совсем корректным [40,41]. Недавние экспериментальные исследования упругих свойств КИГ показали, что при достаточно хорошем описании упругих модулей в рамках ТФП, отклонение от соотношения Коши даже качественно не соответствует эксперименту.

Поэтому для развития количественной теории конденсированного состояния при больших давлениях, мы считаем целесообразным перейти к расчетам из «первых принципов» на основе квантово - механической модели деформируемых и поляризуемых атомов (модель К.Б.Толпыго).

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 и квадрупольных моментов оболочек позволило сделать вывод, что не только в ионных, но и в молекулярных кристаллах определяющую роль для устойчивости фононов играют дальнедействующие силы (типа диполь-дипольных). Для кристаллов инертных газов, деформационные эффекты при смещениях ядер должны играть первостепенную роль, поскольку основные сдерживающие кристалл силы – силы Ван-дер-Ваальса – есть результат взаимного деформирующего действия атомов друг на друга. Таким образом, для неметаллических кристаллов оказался возможным единый подход, позволяющий реализовать

адиабатическое приближение Борна-Оппенгеймера и явно учесть деформацию электронных оболочек атомов при колебании их ядер.

При высоких давлениях силы Борн-Майерского короткодействующего отталкивания (определяемые электронной структурой атомов кристалла) велики по сравнению с силами притяжения (определяемыми типом химической связи). Основное внимание в следующих разделах диссертации будет направлено на создание неэмпирического многочастичного потенциала отталкивания и учет деформации электронных оболочек атома. Результаты, полученные в диссертации, можно использовать для сжатых кристаллов с различным типом химической связи (металлы, полупроводники), поскольку остовы образующих их элементов имеют электронную оболочку инертных газов.

РАЗДЕЛ 2

AB INITIO ТЕОРИЯ МНОГОЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОРОТКОДЕЙСТВУЮЩЕМ ПОТЕНЦИАЛЕ ОТТАЛКИВАНИЯ АТОМАРНЫХ КРИОКРИСТАЛЛОВ

В связи с развитием экспериментальной техники и физики высоких давлений становятся актуальны расчеты межатомных сил в кристалле, а также расчеты упругих свойств в зависимости от давления. Для расчета перечисленных величин необходимо знать энергию электронов кристалла при фиксированных, но произвольных положениях ядер. При высоких давлениях силы Борн-Майерского короткодействующего отталкивания (определяемые электронной структурой атомов кристалла) велики по сравнению с силами притяжения (определяемыми типом химической связи). Об этом, например, свидетельствует хорошее согласие с экспериментом уравнения состояния Винета [67] для широкого круга веществ с разными типами химической связи [67,68].

В настоящем разделе, следуя работам [1,6], рассматривается кристалл, состоящий из нейтральных атомов, между которыми действуют силы Борн-Майеровского короткодействующего отталкивания и силы притяжения Ван-дер-Ваальса. К таким кристаллам, в частности, относятся рассматриваемые атомарные криокисталлы. Получено выражение для энергии короткодействующего отталкивания в приближении Хартри-Фока с учетом всего ряда по интегралам перекрытия атомных орбиталей на разных узлах кристалла. Вклады двух-, трех- и четырехатомных взаимодействий в энергию кристалла, выражаются через произведения элементов ортогонализирующей матрицы и двух-, трех- и четырехцентровых интегралов – матричных элементов от операторов гамильтониана кристалла, вычисленные на атомных орбиталях. Анализируется поведение этих многоцентровых интегралов под давлением. В качестве малого параметра выбран наибольший интеграл

перекрывтия S , волновых функций электронов соседних атомов. В несжатом кристалле $S \ll 1$; с уменьшением межатомного расстояния этот интеграл экспоненциально растет [69], однако, оставаясь меньше единицы. В нижайшем приближении по S рассчитывается короткодействующий трехчастичный потенциал и проведено сравнение полученного неэмпирического потенциала с лучшими современными эмпирическими потенциалами. *Ab initio* расчеты упругих свойств на основе предложенного неэмпирического потенциала проделаны для легких кристаллов инертных газов в широком интервале давления.

2.1. Короткодействующие силы в кристаллах с заполненными оболочками атомов. Приближение Хартри–Фока

Как было показано в разделе 1.3, в модели К.Б.Толпыго [53] потенциальная энергия короткодействия, связанная с перекрытием и деформацией электронных оболочек атомов кристалла в дипольном приближении, имеет вид

$$E_{sr} = \frac{1}{2} \sum_{l''}^{n,n} U_{sr}(r^{l''}) = \frac{1}{2} \sum_l \left\{ \sum_{l'} \langle 00 | H_{sr}^{l''} | 00 \rangle + \alpha \left(\sum_{l'} \beta^{l''} \right)^2 - 2 \sum_i \Delta_i^{-1} \left(\sum_{l'} \langle 00 | H_{sr}^{l''} | i0 \rangle \right)^2 \right\} \quad (2.1)$$

здесь $\sum_{l'}^{n,n}$ – суммирование по ближайшим соседям;

Δ_i – энергия возбуждения атома на i -й уровень;

α – коэффициент поляризуемости атома;

$H_{sr}^{l''}$ – гамильтониан взаимодействия атомов l и l' за вычетом диполь-дипольных сил;

$\langle 00 | H_{sr}'' | 00 \rangle$ – матричный элемент, взятый на волновых функциях основного состояния атомов в кристалле;

$$\langle 00 | \hat{H}_{sr}'' | 00 \rangle = \int \psi_0^l(\mathbf{r}...) \psi_0^{l'}(\mathbf{r}'...) \hat{H}_{sr}''(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left(1 - \frac{1}{2} \hat{P}_{12} \right) \psi_0^l(\mathbf{r}...) \psi_0^{l'}(\mathbf{r}'...) d\tau d\tau', \quad (2.2)$$

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

$$\beta^{ll'} = \frac{2}{\alpha} \sum_i \Delta_i^{-1} \mathbf{B}_{0i}^l \langle 00 | H_{sr}'' | i0 \rangle; \quad \mathbf{B}_{0i}^l = \langle 0 | \hat{\mathbf{P}}^l | i \rangle; \quad (2.3)$$

$\langle 00 | H_{sr}'' | i0 \rangle$ – матричный элемент, взятый на волновых функциях основного и возбужденного состояний атомов в кристалле; матричный элемент дипольного момента равен

$$\langle 0 | \hat{\mathbf{P}}^l | i \rangle = \int \psi_0^l \cdot \hat{\mathbf{P}}^l \psi_i^l d\tau, \quad (2.4)$$

где $\hat{\mathbf{P}}^l$ – оператор дипольного момента l -го атома;

Два последних слагаемых в (2.1) описывают трехчастичное взаимодействие, обязанное деформации электронных оболочек в дипольном приближении. Они в диссертации рассматриваться не будут, так как не дают вклада в упругие модули.

Рассмотрим первое слагаемое в (2.1). Формально оно выглядит как член парного взаимодействия, однако если учесть, что волновые функции ψ_0^l основного состояния атомов кристалла должны быть ортогональны волновым функциям соседей, то это слагаемое окажется многочастичным. Следует отметить, что волновые функции атомов $\psi_0^l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ – многоэлектронные, однако в одноэлектронном приближении эти функции можно представить в виде соответствующих детерминантов, построенных на

ψ -функциях электронов изолированного атома и удовлетворяющих уравнению Хартри-Фока (приближение Хартри-Фока).

Выражение для энергии кристалла, состоящего из нейтральных атомов, записанное в приближении Хартри-Фока через одноэлектронную матрицу плотности $\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}';\{\mathbf{l}\})$, где \mathbf{r} – координата электрона, $\{\mathbf{l}\}$ – положение ядер решетки, имеет вид [70]

$$E^{(1)} = T_e + U_c + U_{ex} + U_{en} + U_{nn}, \quad (2.5)$$

где

$$T_e(\{\mathbf{l}\}) = -\hbar^2 / 2m \int d\mathbf{r} \left[\Delta_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}|\mathbf{r};\{\mathbf{l}\}) \right]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'},$$

– кинетическая энергия электронов кристалла;

$$U_c(\{\mathbf{l}\}) = \frac{1}{2} e^2 \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r};\{\mathbf{l}\}) \rho(\mathbf{r}'|\mathbf{r}';\{\mathbf{l}\})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

$$U_{ex}(\{\mathbf{l}\}) = -\frac{1}{4} e^2 \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}';\{\mathbf{l}\}) \rho(\mathbf{r}'|\mathbf{r};\{\mathbf{l}\})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

– энергия электрон-электронного кулоновского и обменного взаимодействий;

$$U_{en} = -Ze^2 \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}';\{\mathbf{l}\}) \sum_{\mathbf{l}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{l}'|}, \quad U_{nn} = Z^2 e^2 \sum_{\mathbf{l}} \frac{1}{|\mathbf{l} - \mathbf{l}'|}$$

– энергия электрон-ядерного и межъядерного взаимодействий.

В базисе атомных орбиталей, точно ортогонализированных друг к другу по Левдину, матрица плотности $\rho(\mathbf{r}'|\mathbf{r};\{\mathbf{l}\})$ примет вид [70]

$$\rho(\mathbf{r}'|\mathbf{r};\{\mathbf{l}\}) = 2 \sum_{\mathbf{l}s} \left\{ \varphi_s(\mathbf{r}'-\mathbf{l}) \varphi_s^*(\mathbf{r}-\mathbf{l}) - \sum_{\mathbf{l}'s'} \varphi_{s'}(\mathbf{r}'-\mathbf{l}') P_{s's}^{l'l} \varphi_s^*(\mathbf{r}-\mathbf{l}) \right\}, \quad (2.6)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S})^{-1},$$

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{l}' пробегает все N узлов);

\mathbf{P} – ортогонализирующая матрица;

\mathbf{I} – единичная матрица;

\mathbf{S} – матрица интегралов перекрытия с элементами

$$S_{s's}^{l'l} = \langle \mathbf{l}'s' | \mathbf{l}s \rangle \text{ при } \mathbf{l} \neq \mathbf{l}'; \quad S_{s's}^{l'l} = 0 \text{ при } \mathbf{l} = \mathbf{l}'. \quad (2.7)$$

Записанное через орбитали электронов изолированных атомов $|\mathbf{l}s\rangle$ и ортогонализирующую матрицу выражение для энергии короткодействующего отталкивания атомов кристалла будет:

$$E_{sr} = E^{(0)} + \Delta E(\mathbf{P}) + \Delta E(\mathbf{P}^2), \quad (2.8)$$

где $E^{(0)}$ – энергия межатомного взаимодействия в пренебрежении ортогонализацией орбиталей соседних атомов;

$\Delta E(\mathbf{P})$ – ортогонализационная поправка, линейная по \mathbf{P} ;

$\Delta E(\mathbf{P}^2)$ – поправка, квадратичная по \mathbf{P} . В выражении для E_{sr} (2.8)

$$E^{(0)} = \sum_{\mathbf{l}} E_a^{\mathbf{l}} + \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{m}}' \langle \mathbf{l}s | V_{en}^{\mathbf{m}} + V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle. \quad (2.9)$$

Здесь штрих у знака суммы означает $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$; далее по тексту $\mathbf{l} \neq \mathbf{l}' \neq \mathbf{m}, \mathbf{l} \neq \mathbf{l}' \neq \mathbf{m} \neq \mathbf{m}'$.

Первое слагаемое в (2.9) представляет сумму энергий изолированных атомов, не зависящую от межатомных расстояний в кристалле. Ее можно включить в начало отсчета энергии. Второе слагаемое в (2.9) состоит из двухцентровых интегралов – матричных элементов от потенциала электронного взаимодействия V_{en}^m , потенциала нейтрального изолированного атома V_0^m и потенциала обменного межатомного взаимодействия V_{ex}^m , построенных на атомных орбиталях $|1s\rangle$. Потенциал электрон-ионного взаимодействия имеет вид

$$V_{en}^m = V_{en}(\mathbf{r} - \mathbf{m}) = -\frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{m}|}. \quad (2.10)$$

Потенциал нейтрального атома равен:

$$V_0^m = V_0(\mathbf{r} - \mathbf{m}) = V_{en}(\mathbf{r} - \mathbf{m}) + 2 \sum_t \langle \mathbf{m}t | v_C | \mathbf{m}t \rangle, \quad (2.11)$$

где $\langle \mathbf{m}t | v_C | \mathbf{m}t \rangle = \int \varphi_t^*(\mathbf{r}' - \mathbf{m}) v_C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_t(\mathbf{r}' - \mathbf{m}) d\mathbf{r}'$; $v_C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$.

Действие оператора потенциала обменного межэлектронного взаимодействия на волновую функцию определяется как

$$I^{ex} = \langle 1s | V_{ex}^m | 1s \rangle = - \sum_t \langle 1s\mathbf{m}t | v_C | 1s\mathbf{m}t \rangle, \quad (2.12)$$

где $\langle 1s\mathbf{m}t | v_C | 1s\mathbf{m}t \rangle = \int \varphi_s^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}) \varphi_t^*(\mathbf{r}' - \mathbf{m}) v_C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_s(\mathbf{r}' - \mathbf{l}) \varphi_t(\mathbf{r} - \mathbf{m}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$.

Ортогонализационная поправка к энергии кристалла (2.8), линейная по \mathbf{P} , имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta E(\mathbf{P}) = & -2 \sum_{\Pi'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\Pi'} (I - S)_{s's}^{I'} \varepsilon_{\mathbf{1}s} - 2 \sum_{\Pi'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\Pi'} \langle \mathbf{1}'s' | V_0^{I'} + V_{ex}^{I'} | \mathbf{1}s \rangle - \\ & - 2 \sum_{\mathbf{1}ss'} P_{ss'}^{\Pi'} \langle \mathbf{1}s' | \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{1}} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}}) | \mathbf{1}s \rangle - 2 \sum_{\Pi'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\Pi'} \langle \mathbf{1}'s' | \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{1}, \mathbf{m} \neq \mathbf{1}'} V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}} | \mathbf{1}s \rangle \end{aligned} \quad (2.13)$$

где $\varepsilon_{\mathbf{1}s}$ – энергия хартри-фоковской орбитали $\varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{1})$.

Ортогонализационная поправка в (2.8), квадратичная по \mathbf{P} имеет вид

$$\Delta E(\mathbf{P}^2) = 2 \sum_{\Pi' \mathbf{m} \mathbf{m}'} \sum_{ss' tt'} P_{ss'}^{\Pi'} P_{tt'}^{\mathbf{m} \mathbf{m}'} \left\{ 2 \langle \mathbf{1}'s' \mathbf{m}'t' | V_C | \mathbf{m} \mathbf{1} s \rangle - \langle \mathbf{1}'s' \mathbf{m}'t' | V_C | \mathbf{1} s \mathbf{m} t \rangle \right\}. \quad (2.14)$$

Выражения для энергии кристалла (2.9)-(2.14) содержат различные типы многоцентровых интегралов, соответствующих различным видам межатомных сил в кристалле. Слагаемое $E^{(0)}$ (2.9) содержит только парные силы, т.е. двухцентровые интегралы; поправка $\Delta E(\mathbf{P})$ (2.13) – как двухцентровые интегралы (первые три слагаемых в (2.13)), так и трехцентровые (последнее слагаемое в (2.13)). Поправка $\Delta E(\mathbf{P}^2)$ (2.14) содержит интегралы, начиная от одноцентровых ($\mathbf{1}' = \mathbf{m}' = \mathbf{1} = \mathbf{m}$) и кончая четырехцентровыми (когда все четыре узла кристалла в (2.14) различны).

Исследуем поведение различных слагаемых в (2.9)-(2.14) при сжатии кристалла. Следуя [71], малым параметром для оценок выберем модуль наибольшего интеграла перекрытия S (2.7) волновых функций электронов соседних атомов. В $E^{(0)}$ (2.9) встречаются двухцентровые интегралы двух типов – кулоновские $\langle \mathbf{1}s | V_{en}^{\mathbf{m}} | \mathbf{1}s \rangle$, $\langle \mathbf{1}s | V_0^{\mathbf{m}} | \mathbf{1}s \rangle$ и обменные $\langle \mathbf{1}s | V_{ex}^{\mathbf{m}} | \mathbf{1}s \rangle$. В работах [1,6] проведен подробный анализ всех типов встречающихся интегралов. Расчет, выполненный в [71] показал, что разложение по S для энергии $E^{(0)}$ (2.9) начинается с S^2 .

Ортогонализационная поправка к энергии кристалла, линейная по \mathbf{P} ($\Delta E(\mathbf{P})$, см. (2.13)), и квадратичная по \mathbf{P} ($\Delta E(\mathbf{P}^2)$, см. (2.14)) содержит

произведения различных многоцентровых интегралов на элементы ортогонализующей матрицы \mathbf{P} . Разложение элементов матрицы $\mathbf{P} = \mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S})^{-1}$ по степеням матрицы интегралов перекрытия \mathbf{S} пропорционально S и S^2

$$P_{ss'}^{ll'} = S_{ss'}^{ll'} + O(S^2), \quad P_{ss'}^{ll} = -(S^2)_{ss'}^{ll} + O(S^3). \quad (2.15)$$

Наряду с главными слагаемыми, пропорциональными S и S^2 , элементы \mathbf{P} (2.15) содержат и высшие порядки по S . Аналогичная ситуация отмечается и во всех слагаемых в (2.13) и (2.14), поскольку они содержат матрицу \mathbf{P} . Оценим, с каких степеней S начинается разложение для каждого из этих слагаемых.

В ортогонализационной поправке $\Delta E(\mathbf{P})$ (2.13) встречаются следующие типы интегралов:

1) двухцентровые с $\mathbf{l} \neq \mathbf{l}'$ и $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}'$

$$\langle \mathbf{l}'s' | V_0^{\mathbf{l}'} + V_{ex}^{\mathbf{l}'} | \mathbf{l}s \rangle \sim S \quad \text{и} \quad \langle \mathbf{l}s' | V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle \sim S^2 \quad (2.16)$$

согласно расчетам [71] на единственной слэтеровской орбитали;

2) трехцентровые с $\mathbf{l} \neq \mathbf{l}'$, $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$, $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}'$. По теореме о среднем значении

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{l}'s' | V_0^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle &\sim \varphi_{s'}^*(\mathbf{l}' - \mathbf{m}) \varphi_s(\mathbf{l} - \mathbf{m}) \int V_0^{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \sim S^2; \\ \langle \mathbf{l}'s' | V_{ex}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle &\sim \langle \mathbf{l}'s' | V_c | \mathbf{lsm}t \rangle \sim \frac{S^2}{d}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

где $d = a\sqrt{2}$ – минимальное (между ближайшими соседями) межатомное расстояние в кристалле.

Таким образом, второе слагаемое $\Delta E(\mathbf{P})$ в (2.13) имеет порядок величины S^2 , третье $\sim S^4$, а четвертое $\sim S^3$. Первое слагаемое в (2.13) также

пропорционально $\sim S^3$, поскольку квадратичные по S члены в нем взаимно сокращаются.

В ортогонализационной поправке $\Delta E(\mathbf{P}^2)$ (2.14) встречаются следующие типичные интегралы:

1) одноцентровые с $\mathbf{l}' = \mathbf{m}' = \mathbf{l} = \mathbf{m}$

$$\langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | \nu_C | \mathbf{l}t s \rangle \sim \delta_{ss'} \delta_{tt'}. \quad (2.18)$$

Эти интегралы не зависят от межатомных расстояний в кристалле, а значит и от давления. Однако в $\Delta E(\mathbf{P}^2)$ (2.14) они умножаются на произведение $P_{ss}^{\parallel} P_{s's'}^{\parallel} \sim S^4$ и слагаемые с одноцентровыми интегралами в (2.14) также пропорциональны S^4 ;

2) двухцентровые с $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | \nu_C | \mathbf{m}t s \rangle &\sim \frac{1}{d} \delta_{ss'} \delta_{tt'}, \\ \langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | \nu_C | \mathbf{l}t m s \rangle &\sim \frac{S}{d} \delta_{tt'}, \\ \langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | \nu_C | \mathbf{l}t m s \rangle &\sim \frac{S^2}{d}; \end{aligned} \quad (2.19)$$

3) трехцентровые с $\mathbf{l} \neq \mathbf{l}'$, $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$, $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}'$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | \nu_C | \mathbf{m}t s \rangle &\sim \frac{S}{d} \delta_{tt'}, \\ \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | \nu_C | \mathbf{l}t m s \rangle &\sim \frac{S^2}{d}; \end{aligned} \quad (2.20)$$

4) четырехцентровые с $\mathbf{l}' \neq \mathbf{m}' \neq \mathbf{l} \neq \mathbf{m}$

$$\langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}'t' | \nu_C | \mathbf{m}t s \rangle \sim \frac{S^2}{d}. \quad (2.21)$$

Оценки выполнены по теореме о среднем значении, учитывая тот факт что v_C – медленно меняющаяся функция по сравнению с атомными орбиталями $|\mathbf{l}s\rangle$.

Тогда выражение для энергии E_{sr} (2.8) электронов кристалла можно записать в виде разложения по степеням интеграла перекрытия S

$$E_{sr} = \frac{1}{2} \sum_{ll'}^{n.n.} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) = E^{(0)}(S^2) + W_2(S^2) + W_3(S^3) + W_4(S^4) + W_5(S^5) + W_6(S^6). \quad (2.22)$$

Здесь W_2 -ортогонализационная поправка, квадратичная по S

$$W_2 = -2 \sum_{ll'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{ll'} \langle \mathbf{l}'s' | V_0^{l'} + V_{ex}^{l'} | \mathbf{l}s \rangle - \sum_{lm} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{ml} P_{tt'}^{lm} \langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{m}slt \rangle. \quad (2.23)$$

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

$$W_3 = -2 \sum_{ll'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{ll'} (I - S)_{s's}^{l'l} \varepsilon_{ls} - 2 \sum_{ll'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{ll'} \left\langle \mathbf{l}'s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle - 2 \sum_{ll'm} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{ll'} P_{tt'}^{l'm} \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}sl't \rangle. \quad (2.24)$$

Поправка четвертой степени по S – W_4 – смешанного типа:

$$\begin{aligned}
W_4 = & \sum_{\mathbf{l}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{ll}} P_{tt'}^{\mathbf{ll}} \left\{ 2 \langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | v_C | \mathbf{l}t \mathbf{l}s \rangle - \langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | v_C | \mathbf{l}s \mathbf{l}t \rangle \right\} - 2 \sum_{\mathbf{l}s's'} P_{ss'}^{\mathbf{ll}} \left\langle \mathbf{l}s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle + \\
& + 2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} \left\{ P_{ss'}^{\mathbf{ll}} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{m}t \mathbf{l}s \rangle + P_{ss'}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}t \mathbf{m}s \rangle \right\} + \\
& + \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} \left\{ 2 \langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | v_C | \mathbf{m}t \mathbf{m}s \rangle - \langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | v_C | \mathbf{m}s \mathbf{m}t \rangle \right\} + \\
& + 4 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{ll}} \left\{ 2 \langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | v_C | \mathbf{l}t \mathbf{m}s \rangle - \langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | v_C | \mathbf{m}s \mathbf{l}t \rangle \right\} + \\
& + 4 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} \left\{ P_{ss'}^{\mathbf{ll}'} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{m}\mathbf{m}'} \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{m}t \mathbf{l}s \rangle + P_{ss'}^{\mathbf{ll}'} P_{tt'}^{\mathbf{l}'\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}'t \mathbf{l}s \rangle \right\} + \\
& + 2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{ll}'} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \left\{ 2 \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}t \mathbf{l}s \rangle - \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}s \mathbf{l}t \rangle \right\} + \\
& + \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'\mathbf{m}\mathbf{m}'} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{ll}'} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{m}\mathbf{m}'} \left\{ 2 \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}'t' | v_C | \mathbf{m}t \mathbf{l}s \rangle - \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}'t' | v_C | \mathbf{l}s \mathbf{m}t \rangle \right\}.
\end{aligned} \tag{2.25}$$

Она содержит одноцентровые интегралы (первое слагаемое в (2.25)), двухцентровые (2-5 слагаемые в (2.25)), трехцентровые (6,7 слагаемые) и четырехцентровые - последнее слагаемое в (2.25).

Поправка пятой степени по S

$$W_5 = -2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{ll}'} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{m}\mathbf{m}'} \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}s \mathbf{m}t \rangle \tag{2.26}$$

(штрих у знака суммы означает $\mathbf{l} \neq \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'$) содержит только трехцентровые интегралы, а поправка шестой степени

$$W_6 = - \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{ll}'} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{m}\mathbf{m}'} \langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}s \mathbf{m}t \rangle \tag{2.27}$$

– только двухцентровые. Напомним, что каждое из слагаемых с матрицей \mathbf{P} в (2.23)-(2.27) кроме главного члена, пропорционального выше указанным степеням S , содержит и высшие порядки по S . Однако их вклад не дает принципиально новой зависимости энергии кристалла от давления [69].

2.2. Неэмпирический короткодействующий трехчастичный потенциал отталкивания атомарных кристаллов

Выражение (2.24) в пределе малых $S \ll 1$ переходит в выражение W_3 , впервые полученное в [71], если использовать (2.15). Получим приближенную формулу трехчастичного взаимодействия, следуя работе [71] в случае, когда атомы l, l', l'' образуют равносторонний треугольник

$$W_3 = \frac{1}{2} \sum_{\Pi \Pi''} \sum_{\alpha \beta \gamma} \left[\begin{aligned} & S_{\alpha\beta}^{\Pi'} S_{\alpha\gamma}^{\Pi''} S_{\beta\gamma}^{\Pi} \left(\varepsilon_\gamma + \frac{8}{|\mathbf{r}^{\Pi''}|} + \frac{2}{\left| \mathbf{r}^{\Pi'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{\Pi''} \right|} \right) + S_{\alpha\beta}^{\Pi'} S_{\alpha\gamma}^{\Pi''} \left(\begin{aligned} & -\frac{5}{6} \langle \mathbf{1}' \beta | V_0^{\Pi'} | \mathbf{1}'' \gamma \rangle \\ & - \langle \mathbf{1}' \beta | \mathbf{1}' \gamma | v_c | \mathbf{1}' \gamma | \mathbf{1}'' \beta \rangle \end{aligned} \right) \\ & - 4 S_{\alpha\beta}^{\Pi'} \langle \mathbf{1}' \beta | V_0^{\Pi'} | \mathbf{1} \alpha \rangle \end{aligned} \right]. \quad (2.28)$$

Результаты расчета двухцентровых интегралов (2.19) для неона (с электронной структурой $1s^2 2s^2 2p^6$) на основе таблиц [72] даны в *Таблице 2.1* в зависимости от относительного сжатия кристалла $u = \Delta V / V_0$ ($\Delta V = V_0 - V(p)$), где V_0 – объем при $p=0$) и расстояния $d = a\sqrt{2}$ между ближайшими соседями. Методика расчета двухцентровых интегралов подробно описана в [71,73]. Она основана на разложении функции $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = (r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \gamma)^{-1/2}$ в быстро сходящийся ряд по полиномам Лежандра по косинусу угла γ между векторами \mathbf{r} и \mathbf{r}' . Это позволяет свести трехмерные и шестимерные интегралы к двумерным, что значительно сокращает объем вычислений. На основе оценок, проведенных в [71] и [73], рассчитанные интегралы были аппроксимированы формулами

$$I_{st}^{\Pi'} = I(s't'ts) = \langle \mathbf{1}_s \mathbf{1}' t' | v_c | \mathbf{1}' t \mathbf{1}_s \rangle = \frac{K}{d} \delta_{ss'} \delta_{tt'}, \quad (2.29)$$

Таблице 2.1

Зависимость наибольших двухцентровых интегралов (2.29)-(2.30) от расстояния между ближайшими соседями d для неона

$\Delta V/V_0$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
d , a.u.	5.96230	5.75654	5.53491	5.29395	5.02880	4.73228	4.39306	3.99136
$1/d$	0.16772	0.17372	0.18067	0.18889	0.19885	0.21131	0.22763	0.25054
$S_1 = S_{2s2s}^{\text{II}} \cdot 10^3$	0.58112	0.8089	1.1540	1.6962	2.5872	4.1393	7.0618	13.2133
$-S_2 = -S_{2p_z2p_z}^{\text{II}} \cdot 10^3$	9.04209	11.1549	13.9608	17.7771	23.1223	30.8924	42.7499	62.0868
$S_3 = S_{2p_x2p_x}^{\text{II}} \cdot 10^3$	1.458	1.8735	2.4543	3.2917	4.5471	6.527	9.8725	16.1224
$I_1(2s2s2s2s)$, a.u.	0.16772	0.17372	0.18066	0.18890	0.19886	0.21132	0.22763	0.25054
$I_2(2p_z2p_z2p_z2p_z)$, a.u.	0.17004	0.17629	0.18356	0.19220	0.20271	0.21594	0.23341	0.25823
$I_3(2p_z2p_y2p_y2p_z)$, a.u.	0.16887	0.17500	0.18211	0.19054	0.20078	0.21362	0.23050	0.25431
$-I_4(2p_zV_02p_z) \cdot 10^3$, a.u.	0.88270	1.15551	1.54572	2.12365	3.01876	4.48936	7.11012	12.3752
$K_1 = I_1 \cdot d$	1.000020	1.000020	1.000020	1.000020	1.000019	1.000018	1.000012	0.999991
$K_2 = I_2 \cdot d$	1.01380	1.01481	1.01601	1.01750	1.01939	1.02189	1.02540	1.03070
$K_3 = I_3 \cdot d$	1.00609	1.00646	1.00689	1.00740	1.00801	1.00874	1.00963	1.01061
$K_4 = I_4 \cdot d / S^2, 10^3$	0.58205	0.5963	0.61282	0.63242	0.65654	0.68771	0.73065	0.79555
$J_1(2s2s2s2s) \cdot 10^3$, a.u.	0.23119	0.33261	0.48196	0.73126	1.15259	1.91906	3.43780	6.84432
$-J_2(2p_z2p_z2p_z2p_z) \cdot 10^3$, a.u.	3.63341	4.61337	5.96266	7.87503	10.68458	15.00849	22.08826	34.7448
$-J_3(2p_z2p_y2p_y2p_z) \cdot 10^3$, a.u.	3.18701	4.03407	5.19544	6.83325	9.22527	12.87922	18.80535	29.26121
$L_1 = J_1 \cdot d / S_1$	2.33973	2.30713	2.27643	2.24274	2.2026	2.15325	2.0949	2.01956
$L_2 = J_2 \cdot d / S_2$	2.39594	2.38084	2.36405	2.34523	2.32386	2.29920	2.26997	2.23372
$L_3 = J_3 \cdot d / S_2$	2.10149	2.08180	2.05979	2.03492	2.00638	1.97291	1.93247	1.88111

$$J_{st}^{II} = J(s't'ts) = \langle \mathbf{l}s't'ts | v_C | \mathbf{l}l's \rangle = L(S_{s's}^{II} / d) \delta_{tt'}. \quad (2.30)$$

В *Таблице 2.1* представлены зависимости наибольших двухцентровых интегралов (2.29)-(2.30) от сжатия u для неона. Коэффициенты K и L в зависимости от d также приведены в *Таблице 2.1*. Расчет показал, что эти коэффициенты являются медленно меняющимися функциями расстояния d .

Найденные закономерности удобно использовать для аппроксимации трех- и четырехцентровых интегралов, размерность которых невозможно понизить с помощью методики [71,73]. Такие интегралы предлагается аппроксимировать произведениями соответствующих интегралов перекрытия

$$\langle \mathbf{l}s'mt' | v_C | \mathbf{m}l's \rangle = K(S_{s's}^{I1} / d) \delta_{tt'}, \quad (2.31)$$

$$\langle \mathbf{l}s'm't' | v_C | \mathbf{m}l's \rangle = L(S_{s's}^{I1} S_{t't}^{m'm} / d). \quad (2.32)$$

Используя рассчитанные двухчастичные интегралы I (2.29), J (2.30) (в выражении (2.28) $\alpha = \beta = \gamma = z$, из *Таблице 2.1.*) и трехчастичный по приближенной форме (2.31). мы можем W_3 привести к виду, полученному в работе [74]

$$W_3 = - \sum_{l'l''} \left(S(r^{l''}) \right)^2 f(r_1), \quad f(r_1) = \frac{S(r_1)}{r_1}, \quad r_1 = \left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{l''} \right|, \quad (2.33)$$

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

В *Таблице 2.2* представлены результаты расчетов величин, входящих в W_3 (2.28) и W_3 (2.33). Для удобства их сравнения в выражении (2.28) мы

выделили $F(a)$ аналогичную $f(a)$ в (2.33), а двуцентровые интегралы в (2.28) обозначили через I и J .

Таблице 2.2

Расчет трехчастичного потенциала отталкивания W_3 для Ne в зависимости от сжатия u

u	$a, a.u$	$S(r_1) \cdot 10^2$	$V_0^1(r_1) \cdot 10^3$	$I(r_0) \cdot 10^3$	$J(r_0) \cdot 10^2$	$F \cdot 10^2$	$f = \frac{S(r_1)}{(r_1)} \cdot 10^2$	$C = F / f$
0	4.21598	-2.02393	-0.00381	-0.88264	0.36334	-3.78784	-0.39197	9.66
0.1	4.07049	-2.41324	-0.00611	-1.15544	0.46133	-4.68448	-0.48407	9.68
0.2	3.91377	-2.91133	-0.01019	-1.54564	0.59626	-5.88606	-0.60737	9.69
0.3	3.74339	-3.56149	-0.01777	-2.12355	0.78749	-7.53904	-0.77682	9.70
0.4	3.55590	-4.43105	-0.03283	-3.01863	1.06847	-9.88775	-1.01745	9.72
0.5	3.34623	-5.62956	-0.06545	-4.48918	1.50087	-13.36475	-1.37364	9.73
0.6	3.10636	-7.34559	-0.14489	-7.10986	2.20890	-18.79669	-1.93076	9.74
0.7	2.82232	-9.92637	-0.37529	-1.23748	3.47453	-27.93228	-2.87170	9.73
0.8	2.46552	-14.0562	-1.26840	-2.52308	6.06361	-45.01383	-4.65493	9.67

Примечание: $r_0 = d = a\sqrt{2}$, $r_1 = a\sqrt{6}/2$, a – параметр решетки, равный половине ребра куба.

Как видно из Таблицы 2.2 коэффициент $C = F / f = 9.70 \pm 0.04$ является константой с точностью до 4% при изменении сжатия от 0 до 0.8.

Таким образом, простая форма зависимости $W_3(a)$ в виде (2.33) достаточно адекватно отображает трехчастичное взаимодействие (2.24) при указанных приближениях (2.28).

В отличие от парного потенциала $W_2(r^{II'})$ трехчастичный потенциал W_3 зависит не только от $r^{II'}$ и $r^{III'}$, но и от $(\mathbf{r}^{II'} \cdot \mathbf{r}^{III'})$. Аргумент функции $f(r_1)$ представляет собой медиану рассматриваемого треугольника l, l', l'' . В

данном случае $r_1 = r^{II'} \cdot \cos \frac{\pi}{6} = a \frac{\sqrt{6}}{2}$ (см. ниже формулы (2.34), (2.35)). В случае

всестороннего сжатия углы не меняются, изменяется только постоянная решетки a .

Заметим, что предложенный здесь анализ зависимости интегралов, входящих в W_3 (2.28), от сжатия на основе проведенных расчетов позволил уточнить зависимость трехчастичного взаимодействия W_3 от межатомного расстояния d как $W_3 \sim |S|^3 / d$, в отличие от $W_3 \sim |S|^3$ [71], что существенно для исследования свойств напряженных кристаллов.

На рис. 2.1 приведены наши короткодействующие потенциалы: двухчастичный $V_{sr}(S^2) = E^{(0)} + W_2$ и трехчастичный $V_{sr}(S^3) = V_{sr}(S^2) + W_3(S^3)$, а также лучшие эмпирические потенциалы в зависимости от межатомного расстояния $d = a\sqrt{2}$, где a половина ребра куба (см. [27] и ссылки там).

Как видно из рисунка наш парный потенциал $V_{sr}(S^2)$, рассчитанный на атомных орбиталях, ортогонализированных на разных узлах с точностью S^2 достаточно хорошо согласуется с лучшим парным эмпирическим потенциалом Азиза-Слэймана [16,17,75]. Наш суммарный потенциал $V_{sr}(S^3) = V_{sr}(S^2) + W_3(S^3)$ и суммарный эмпирический потенциал еще лучше согласуются между собой для Ne, но несколько хуже для Ar.

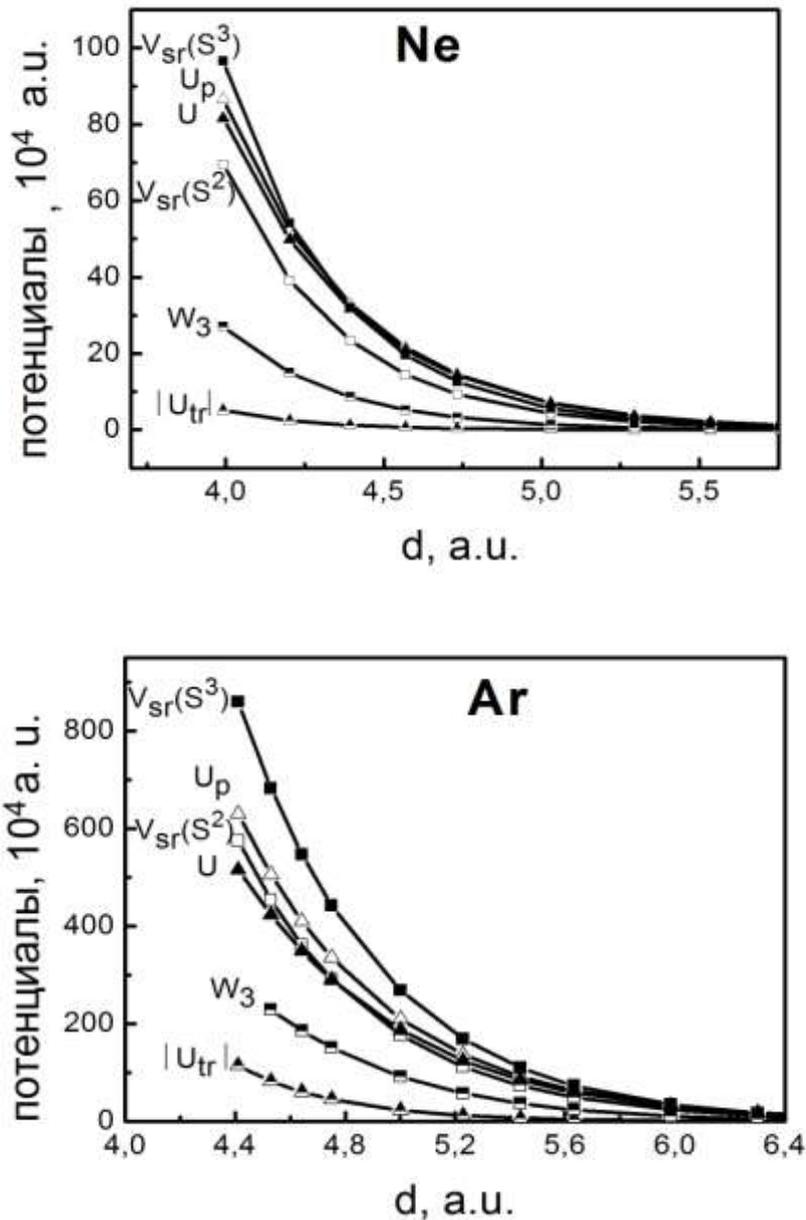


Рис. 2.1 (а, б). Межатомные короткодействующие потенциалы для сжатых Ne (а) и Ar (б). $V_{sr}(S^3)$ – настоящий расчет; $W_3(S^3)$ – настоящий расчет трехчастичного потенциала (2.33); $V_{sr}(S^2)$ – парный потенциал [76]; U_p – короткодействующая часть парного потенциала Азиза-Слэймана [16,17,75]; $|U_{tr}|$ – короткодействующая часть трехчастичного потенциала Слэтера-Кирквуда $|U_{tr}| = A \exp[-\alpha_{tr}(3a\sqrt{2})] \times (1 + 3\cos^3 \pi/3)$ [27, 77]; U – суммарный потенциал $U = U_p - |U_{tr}|$.

2.3. Расчет упругих свойств легких кристаллов инертных газов с учетом трехчастичных сил в короткодействующем потенциале отталкивания

Рассмотрим вклад трехчастичных короткодействующих сил в модули упругости Бирча. Ввиду малости $S(r^{l''})$ мы будем сохранять в сумме (2.33) только слагаемые, в которых l, l', l'' – ближайшие соседи (сохранение слагаемых, описывающих трехчастичное взаимодействие между вторыми соседями, не имеет смысла, так как они оказываются порядка $S^2(r^{l''})$, то есть следующего порядка малости по сравнению с двухчастичным взаимодействием вторых соседей). По обычным правилам найдем вклад от трехчастичного взаимодействия W_3 в уравнения движения $m\ddot{u}_\alpha^l = -\frac{\partial U}{\partial u_\alpha^l}, \frac{\partial U}{\partial P_\alpha^l} = 0$ для Фурье-компонент $\mathbf{p}(\mathbf{k}) = e\mathbf{u}(\mathbf{k})$ и $\mathbf{P}(\mathbf{k})$ (см [53]). Разлагая выражение (2.33) по смещениям $\mathbf{u}^l, \mathbf{u}^{l'}, \mathbf{u}^{l''}$ и дифференцируя по \mathbf{u}^l , мы находим нецентральную силу, а потом подставляя в полученное выражение $e\mathbf{u}^l = \mathbf{p}e^{i\mathbf{k}l}$, ее Фурье-компоненту F_α . После суммирования по l', l'' , мы получим слагаемые, зависящие от волнового вектора \mathbf{k} разным образом. Часть из них имеют ту же зависимость от \mathbf{k} , что и при парном взаимодействии. Это приведет к некоторым добавкам δH и δG к параметрам H и G [53]. (Если соответствующим образом их переопределить $G \rightarrow G + \delta G$ и $H \rightarrow H + \delta H$, то они уже не могут быть выражены через первую и вторую производные от функции расстояния). Трехчастичные поправки δH и δG , приводящие к нецентральности парного взаимодействия имеют вид:

$$\delta H = -\frac{16a^3}{e^2} S(r_0) [2S_2(r_0)f(r_1) + 3S(r_0)f_2(r_1) - 2S_1(r_0)f_1(r_1)], \quad (2.34)$$

$$\delta G = -\frac{16a^3}{e^2} \left[2S(r_0)S_3(r_0)f(r_1) + S_1^2(r_0)f(r_1) + 4S(r_0)S_1(r_0)f_1(r_1) + 9S^2(r_0)f_3(r_1) \right], \quad (2.35)$$

где $r_0 = d = a\sqrt{2}$ – расстояние между ближайшими соседями, а $r_1 = a\sqrt{6}/2$; S_1, S_2, S_3 выражаются через первые и вторые производные от интеграла перекрытия $S(r^{ll'})$ по модулю аргумента. Выражения для этих функций имеют следующий вид:

$$S_1(r) = \frac{a}{r} \frac{dS(r)}{dr}, \quad S_2(r) = \frac{1}{2r} \frac{dS(r)}{dr}, \quad S_3(r) = \frac{1}{2r} \left(\frac{dS^2(r)}{dr^2} - \frac{1}{r} \left(\frac{dS(r)}{dr} \right) \right) \quad (2.36)$$

Аналогично для f_1, f_2, f_3 .

Помимо этого учет W_3 (2.33) приводит к появлению в уравнениях движения для $p_x(\mathbf{k})$ нового слагаемого с новой зависимостью от \mathbf{k} .

$$F_x = \frac{e^2}{a^3} V_t p_x (1 - \cos k_y \cos k_z) \quad (2.37)$$

$$V_t = \frac{64a^3}{e^2} \left[S(r) \frac{a}{r} \frac{dS(r)}{dr} \right]_{r_0=a\sqrt{2}} \left[\frac{a}{R} \frac{df(R/2)}{dR} \right]_{R=a\sqrt{6}} \quad (2.38)$$

Как мы видим, влияние трехчастичного взаимодействия сказывается при всех \mathbf{k} , включая величину наклона ветвей при $\mathbf{k} \rightarrow 0$.

Используя метод длинных волн [8] из уравнений колебаний (см. [78,2] и ссылки там) можно найти выражения для модулей упругости Бирча B_{ij} , справедливые при любых давлениях [57,76,79] с учетом трехчастичных сил. Дальнодействующие трехчастичные силы [22] в сжатых кристаллах при больших давлениях менее важны, поэтому они в дальнейших выражениях не приведены.

Тогда модули B_{ij} можно записать в виде

$$\begin{aligned} B_{11} &= \frac{e^2}{2a^4} [G + H + 2F + 2E - 0.980677B]; \\ B_{12} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G - H - 2F - \frac{1}{2}V_t - 0.864715B \right]; \\ B_{44} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G + H + 2F + \frac{1}{2}V_t - 0.26247B \right]. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Здесь введены следующие безразмерные параметры короткодействующих сил между ближайшими соседями:

$$\begin{aligned} H = H_0 + \delta H &= \frac{4a^3}{e^2} \frac{1}{r_0} \frac{dV_{sr}}{dr} \Big|_{r_0} + \delta H, \quad \delta H = \delta H(S_{zz}) + 2\delta H(S_{xx}); \\ G = G_0 + \delta G &= \frac{2a^3}{e^2} \left[\frac{d^2V_{sr}}{dr^2} \Big|_{r_0} - \frac{1}{r_0} \frac{dV_{sr}}{dr} \Big|_{r_0} \right] + \delta G, \quad \delta G = \delta G(S_{zz}) + 2\delta G(S_{xx}), \end{aligned} \quad (2.40)$$

где $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$. Параметры короткодействующих сил между вторыми соседями F , E и параметр Ван-дер-Ваальса B имеют вид

$$F = H_0(2a); \quad E = G_0(2a); \quad B = \frac{6C}{a^5 e^2}. \quad (2.41)$$

Параметры, необходимые для расчета модулей упругости B_{ij} (2.39) и отклонения от соотношения Коши (см. ниже формулу (2.44)) приведены в *Таблице 2.3* для Ne и Ar [6]. Как видно из таблицы, учет интеграла перекрытия S_{xx} вносит поправку в трехчастичные параметры $(\delta H, \delta G, V_t, R_t)$ от $\sim 5\%$ ($u=0$) до $\sim 50\%$ ($u=0.8$) для Ne и от $\sim 1\%$ ($u=0$) до $\sim 20\%$ ($u=0.8$) для Ar. Отметим, что трехчастичные параметры $\delta H_{xx}, \delta G_{xx}, V_{xx}^t, R_{xx}^t$, имеют противоположный знак по сравнению с

δH_{zz} , δG_{zz} , V_{zz}^t , R_{zz}^t , что приводит к уменьшению абсолютной величины всех трехчастичных параметров. Поскольку сами указанные величины δH , δG , V_t , R_t малы по сравнению с парными, то в дальнейшем мы будем ограничиваться приближением $S = S_{zz}$. Тогда модули B_{ij} (2.39) можно записать в виде

$$\begin{aligned} B_{ij} &= B_{ij}^0 + B_{ij}^t, \\ B_{11}^t &= K(p)(\delta G + \delta H), \quad K(p) = \frac{e^2}{2a^4}, \\ B_{12}^t &= K(p) \left[\frac{\delta G}{2} - \frac{V_t}{2} - \delta H \right], \\ B_{44}^t &= K(p) \left[\frac{\delta G}{2} + \frac{V_t}{2} + \delta H \right], \end{aligned} \quad (2.42)$$

где B_{ij}^0 – рассчитанные нами ранее модули упругости Бирча с парным потенциалом в моделях М1, М3 и М5 [76, 80] (см. так же рис.2.1 (а)). В модели М5 короткодействующая часть потенциала отталкивания рассчитана по точной формуле для W_2 (2.23) $V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^n)$, в других моделях М3 и М1 W_2 рассчитывается в приближении S^2 . Кроме того, в моделях М3 и М5 переопределена константа Ван-дер-Ваальса $C \rightarrow C(1 - Ae^{-\beta r})$ и учтены в расчетах короткодействующих сил «вторые» соседи [76,80]. В самой простой модели М1 $A = \beta = 0$ и учтены только первые соседи.

Таблица. 2.3.

Безразмерные параметры трехчастичного взаимодействия, полученные через интегралы перекрытия $S_{zz}^{II'}$, $S_{xx}^{II'}$ для Ne и Ar в зависимости от сжатия u ($\delta H_{zz} = \delta H(S_{zz})$, $\delta H_{xx} = \delta H(S_{xx})$ и т.д.)

u	d , а.е.	$K(p)$, ГПа	$S_{zz} \cdot 10^2$	$S_{xx} \cdot 10^2$	$\delta H_{zz} \cdot 10^2$	$\delta H_{xx} \cdot 10^2$	$\delta G_{zz} \cdot 10^2$	$\delta G_{xx} \cdot 10^2$	$V_{zz}' \cdot 10^2$	$V_{xx}' \cdot 10^2$	$R_{zz}' \cdot 10^2$	$R_{xx}' \cdot 10^2$
Ne												
0	5.9520	46.8852	-0.9138	0.1458	-0.0240	0.0012	0.0503	-0.0028	-0.0276	0.0015	0.0102	-0.0005
0.1	5.7466	53.9567	-1.1268	0.1874	-0.0409	0.0024	0.0843	-0.0053	-0.0463	0.0029	0.0177	-0.0009
0.2	5.5254	63.1319	-1.4095	0.2454	-0.0719	0.0049	0.1455	-0.0107	-0.0798	0.0059	0.0320	-0.0019
0.3	5.2848	75.4348	-1.7939	0.3292	-0.1315	0.0106	0.2608	-0.0229	-0.1428	0.0125	0.0601	-0.0043
0.4	5.0201	92.6476	-2.3320	0.4547	-0.2519	0.0248	0.4872	-0.0528	-0.2662	0.0288	0.1188	-0.0104
0.5	4.7241	118.1433	-3.1137	0.6527	-0.5103	0.0640	0.9571	-0.1338	-0.5213	0.0728	0.2496	-0.0276
0.6	4.3855	159.0825	-4.3057	0.9873	-1.1073	0.1886	1.9953	-0.3852	-1.0815	0.2083	0.5666	-0.0845
0.7	3.9845	233.4573	-6.2476	1.6123	-2.6126	0.6720	4.4484	-1.3343	-2.3917	0.7140	1.4168	-0.3150
0.8	3.4808	400.8628	-9.7269	2.9862	-6.7418	3.2527	10.423	-6.2220	-5.5357	3.2621	3.9740	-1.6217
Ar												
0	7.0968	23.1973	-2.6425	0.4714	-0.5026	0.0042	1.0118	-0.0090	-0.5640	0.0051	0.2206	-0.0017
0.1	6.8519	26.6961	-3.2175	0.5927	-0.8234	0.0078	1.6329	-0.0165	-0.9070	0.0093	0.3699	-0.0032
0.2	6.5881	31.2356	-3.9725	0.7598	-1.3837	0.0152	2.6920	-0.0318	-1.4906	0.0178	0.6384	-0.0063
0.3	6.3013	37.3227	-4.9830	0.9974	-2.3852	0.0313	4.5279	-0.0647	-2.4980	0.0362	1.1362	-0.0132
0.4	5.9857	45.8390	-6.3655	1.3479	-4.2257	0.0691	7.7628	-0.1404	-4.2702	0.0782	2.0906	-0.0300
0.5	5.6327	58.4535	-8.3060	1.8896	-7.6802	0.1661	13.490	-0.3305	-7.4017	0.1834	3.9794	-0.0744
0.6	5.2290	78.7089	-11.1113	2.7810	-14.217	0.4466	23.398	-0.8638	-12.819	0.4772	7.8072	-0.2080
0.7	4.7508	115.5071	-15.3018	4.3821	-26.128	1.3998	38.778	-2.6001	-21.254	1.4279	15.501	-0.6858
0.8	4.1502	198.3340	-21.7193	7.6829	-42.916	5.5269	51.391	-9.6477	-28.697	5.2451	28.568	-2.9043

Как видно из выражения (2.42) в упругом модуле B_{11} новых членов с трехчастичным параметром V_t не появилось, а в B_{12} и B_{44} вклады от рассматриваемых трехчастичных сил равны по величине, но с противоположным знаком. Трехчастичный параметр $|V_t| \approx |\delta H|$ и составляет примерно $\delta G / 2$. Из этого следует, что модуль B_{11}^0 получает дополнительную добавку $B_{11}^t \approx G / 2$ за счет нецентральности парного взаимодействия. В модуль B_{44} трехчастичное взаимодействие вносит небольшой отрицательный вклад $B_{44}^t \approx -|V_t| / 2$. Наиболее существенно переопределяется B_{12}^0 . Данный анализ справедлив для всех КИГ при любых давлениях. Как и ожидалось, сравнительная величина вкладов B_{ij}^t для Ar больше чем для Ne. Относительный вклад B_{12}^t для Ne составляет 1% и для Ar – 5% от соответствующих модулей B_{12} .

На рис. 2.2 (а,б,в) – 2.3 (а,б,в) показана барическая зависимость модулей упругости Бирча для кристаллических Ne и Ar. Согласие теории и эксперимента для модулей упругости хорошее и зависит от модели расчета B_{ij}^0 . Модель M1 лучше всего подходит в качестве базовой для расчета B_{12}^0 в кристаллах Ar. Учет добавок B_{12}^t улучшает согласие теории и эксперимента.

Модули B_{12} и B_{44} представлены в широком интервале давления до области металлизации (см. рис 2.2(б,в) – 2.3(б,в)). Наши результаты для B_{12} и результаты других авторов (*ab initio* расчеты в теории функционала плотности [40], расчет [28], выполненный методом встроенного атома МВА на основе эмпирического потенциала) хорошо согласуются между собой. Расчет B_{12} для Ar в модели МВА ложится в интервал между нашими результатами, полученными в моделях M1 и M3. Как видно из рис 2.2 и 2.3 вклад трехчастичного взаимодействия вносит незначительные поправки в B_{ij} для Ar и практически незаметен в Ne.

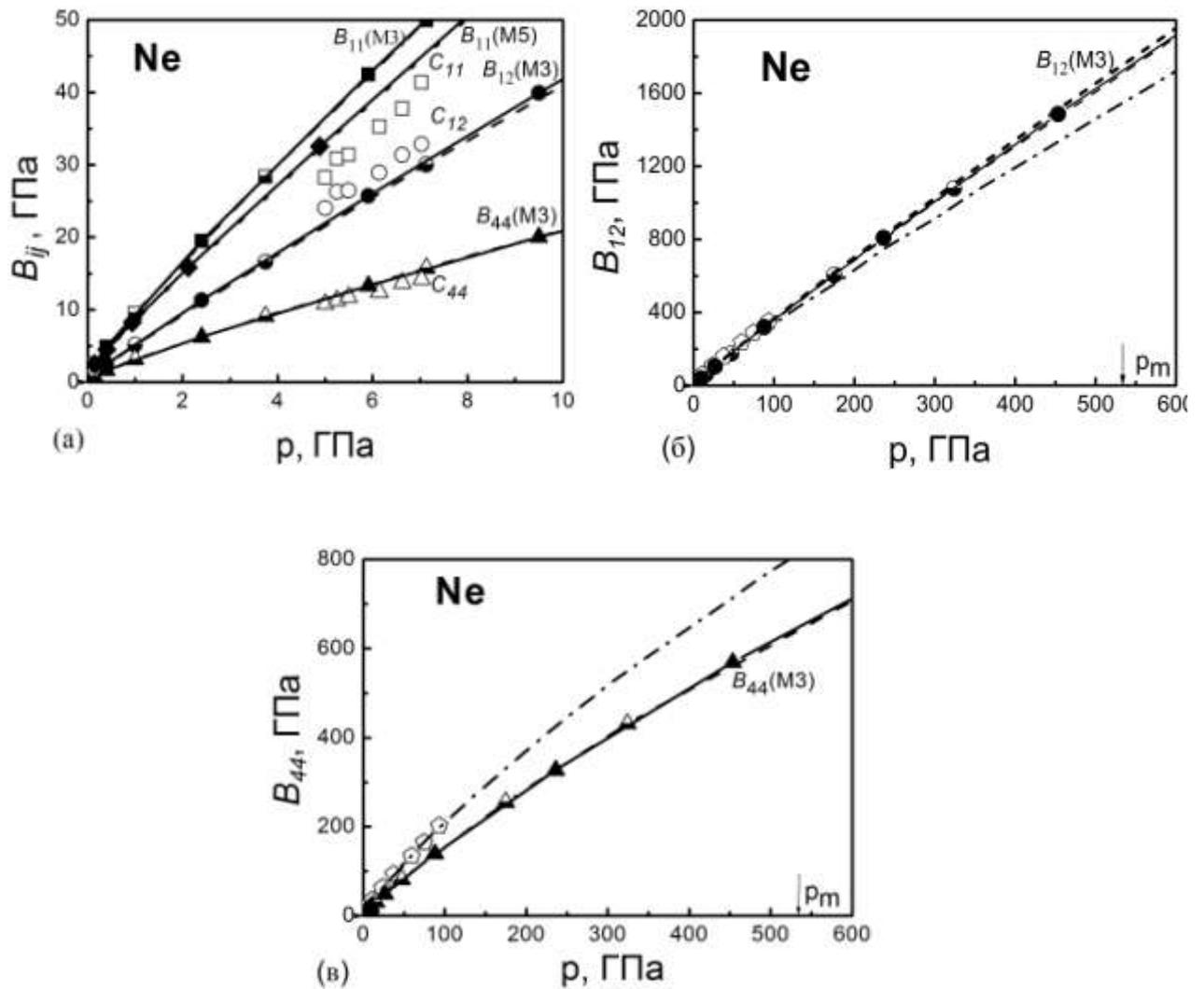


Рис.2.2 Барические зависимости модулей упругости Бирча [B_{ij} (а), B_{12} (б), B_{44} (в)] для сжатого Ne. Заполненные символы - настоящий расчет с учетом трехчастичного взаимодействия $B_{ij} = B_{ij}^0(M3) + B_{ij}^t$; заполненный ромб - настоящий расчет $B_{11} = B_{11}^0(M5) + B_{11}^t$; полузаполненные символы - расчеты $B_{ij}^0(M3)$ в модели M3 [76]; пунктирная линия - $B_{ij}^0(M5)$ в модели M5 [76]; пустые символы - эксперимент [61]; короткая штриховая линия - расчет с учетом трехчастичного взаимодействия $B_{12} = B_{12}^0(M3) + B_{12}^t$ при $S = S_{zz}$; штрихпунктирная линия и пустой пятиугольник - расчеты в MVA [28] и в ТФП [40], соответственно. Стрелкой обозначена расчетная величина давления металлизации $p_m = 540$ ГПа [81, 82].

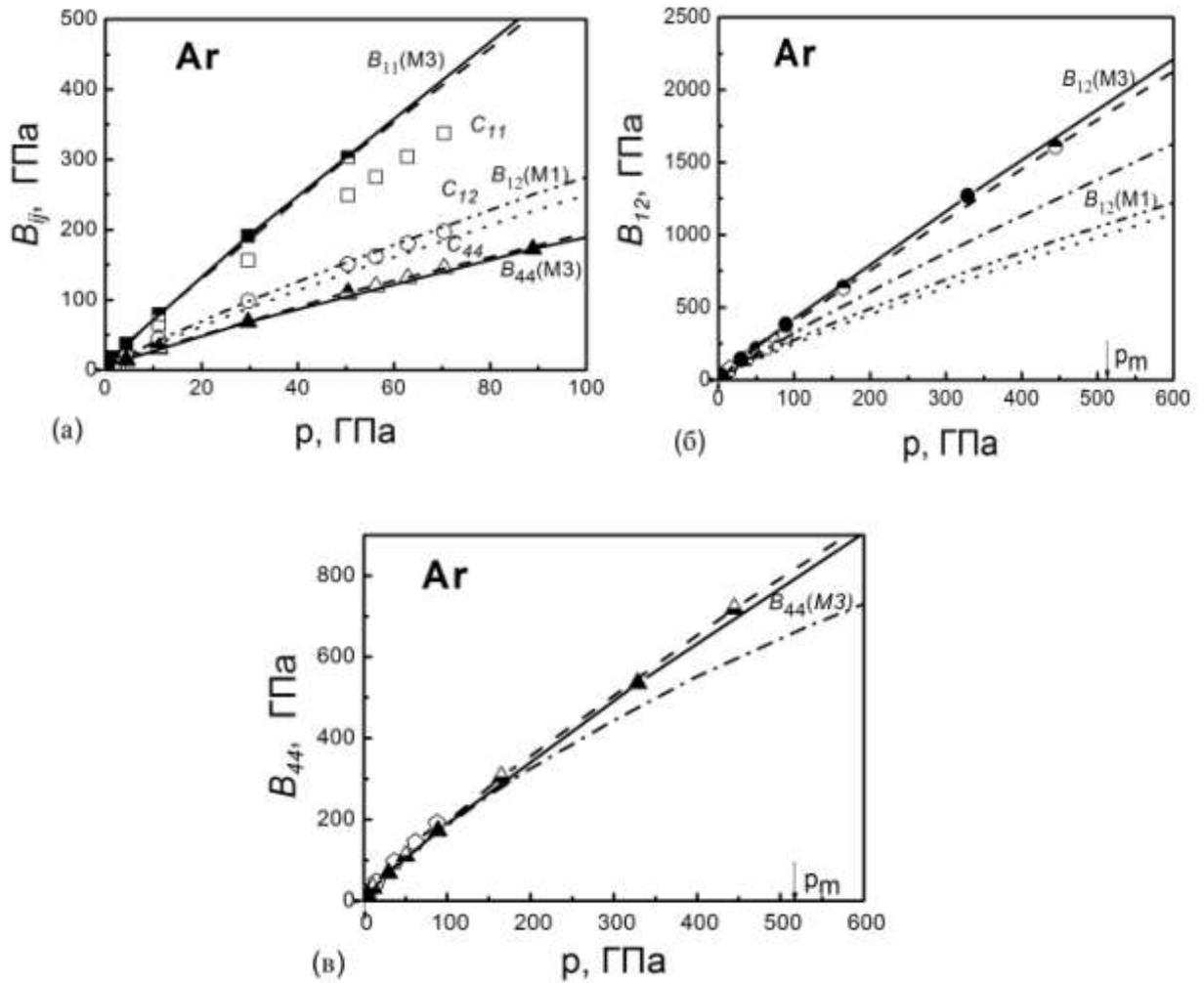


Рис.2.3. Барические зависимости модулей упругости Бирча [B_{ij} (а), B_{12} (б), B_{44} (в)] для кристаллического Ar. Штрихпунктирная линия с двумя точками – настоящий расчет с учетом трехчастичного взаимодействия $B_{12} = B_{12}^0(M1) + B'_{12}$; пунктирная линия – настоящий расчет $B_{12}^0(M1)$ в модели M1; пустые символы – эксперимент [21]. Остальные обозначения как на рис.2.2. Стрелкой обозначена расчетная величина давления металлизации $p_m = 510$ ГПа [42].

Тем не менее, на рис. 2.2(б) короткая штриховая линия показывает расчет трехчастичного взаимодействия в B_{12} без учета интегралов S_{xx} и S_{yy} ($S=S_{zz}$).

Как бы хорошо теория на основе парных потенциалов ни описывала модули упругости, она всегда дает $C_{44} = C_{12}$ и не может описать значительное отклонение от соотношения Коши, наблюдаемое на эксперименте для Ag при нулевом и ненулевом давлении [21].

Из условия равновесия

$$H + 2F = -0.301123B - \delta H + 2R_t,$$

где

$$R_t = -\frac{a^2}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da} > 0, \quad R_t = R_{zz}^t + 2R_{xx}^t \quad (2.43)$$

следует, что отклонение от соотношения Коши

$$\delta = C_{12} - C_{44} = B_{12} - B_{44} - 2p = \frac{e^2}{2a^4} [2\delta H - V_t - 4R_t], \quad (2.44)$$

где $\delta H, V_t$ определяются формулами (2.34) и (2.38), соответственно.

На рис. 2.4 (а,б) приведена барическая зависимость отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ для сжатых Ne и Ag, рассчитанная нами по формуле (2.44) с параметрами трехчастичного взаимодействия, взятых из *таблицы 2.3*. Для Ag мы приводим сравнение с *ab initio* расчетом в ТФП [40], расчетом в МВА [28] и расчетом Аоки [62]. Для Ne настоящие расчеты согласуются с экспериментом лучше, чем расчеты в ТФП [40] и МВА [28], так как лучше соответствуют наклону $\delta^{экс}$, хотя у нас δ получилась отрицательной в отличие от $\delta^{экс} > 0$. Как видно из рис.2.4(б) результаты нашего расчета δ для кристаллического Ag достаточно хорошо согласуются как с результатами

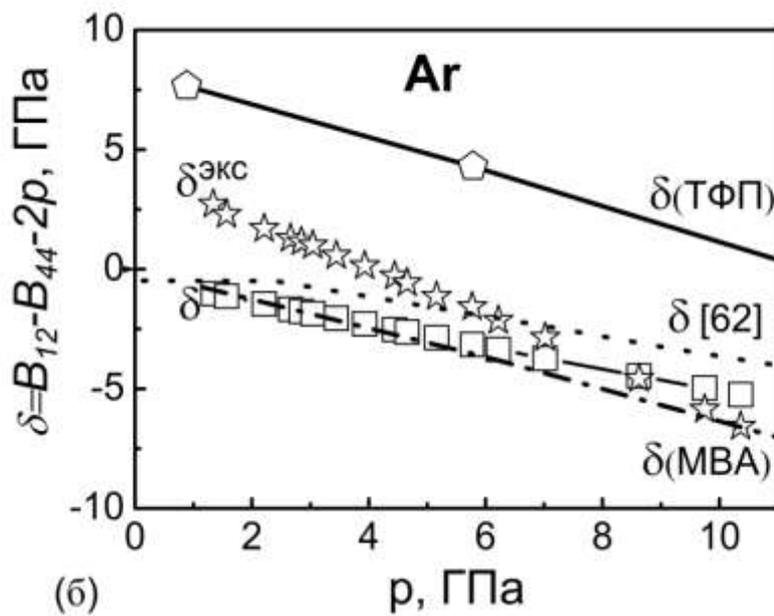
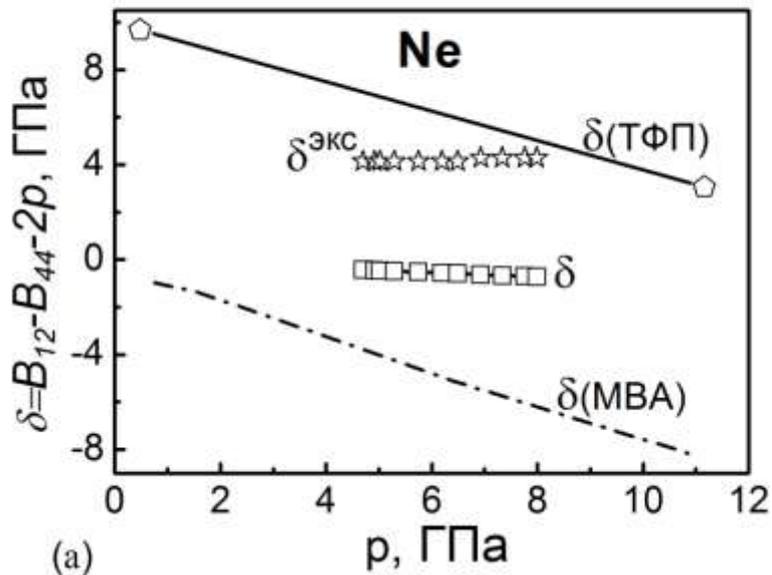


Рис.2.4 (а,б). Зависимость отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ для сжатых Ne (а) и Ar (б) от давления. Пустой квадрат – настоящие расчеты с учетом трехчастичного взаимодействия (2.44); штрихпунктирная линия – расчеты в МВА [28] и пустой пятиугольник – *ab initio* расчеты в ТФП [40]. Пунктирная линия – результат, полученный в работе [62]. Звездочки – эксперимент [63,21].

эксперимента [21], так и с результатами эмпирических расчетов [28, 62] на всем интервале давлений. Расчеты [40], на наш взгляд, хуже согласуются с экспериментальным δ в случае Ar.

Представленные результаты (см. также [76]) расчетов модулей Бирча B_{ij} показывают, что для их адекватного описания достаточно использовать эффективный полуэмпирический парный потенциал (B_{ij}^0 в модели M3, полученные ранее в [76]). Как показал расчет $B_{12}(p)$ для Ar на основе модели M1 (без подгоночных параметров), мы успешно можем использовать неэмпирический парный потенциал $V_{sr}(S^2) = E^{(0)} + W_2$ и предложенный здесь неэмпирический трехчастичный потенциал W_3 (2.33) вместо эффективного полуэмпирического парного потенциала [76]. Это понятно, поскольку неэмпирические потенциалы V_{sr} хорошо согласуются с соответствующими эмпирическими потенциалами. На рис.2.1(а) это согласие продемонстрировано для Ne. Простая форма для трехчастичного потенциала, полученная на основе расчета точного выражения W_3 (2.33) [1,6], позволяет индивидуально рассчитывать параметры трехчастичного взаимодействия через интегралы перекрытия атомных орбиталей внешних p -электронов.

Представленное в работе исследование многочастичного взаимодействия касается только короткодействующей части адиабатического потенциала. Как уже указывалось ранее [74], следует учитывать также трехчастичное дальноедействие Аксильруда-Теллера, взаимное деформирующее действие электронных оболочек атомов в дипольном и квадрупольном приближениях и др.. Учет квадрупольного взаимодействия, как будет показано в следующем разделе, приведет к дополнительному положительному вкладу в δ (см. [83] и ссылки там), который будет иметь существенное значение не только в тяжелых кристаллах инертных газов (Kr, Xe), но и в случае легкого кристалла, такого как Ne. В Ar, достаточно проведенного рассмотрения короткодействующего отталкивания, о чем

свидетельствует хорошее согласие экспериментального отклонения от соотношения Коши $\delta^{эк}$ и рассчитанного нами δ для Ag в большом интервале давлений. Подчеркнем еще раз, что δ не зависит от параметров парного взаимодействия, что делает его, незаменимым тестом для проверки *ab initio* расчетов многочастичного взаимодействия.

Выводы

1. Развитый подход к построению адиабатического потенциала U для сжатых кристаллов ряда Ne-Xe позволяет выяснить наиболее важные взаимодействия в них, т.е. структуру межатомных потенциалов. Адиабатический потенциал полученный ранее в предположении парного межатомного взаимодействия в настоящем разделе обобщается на случай для n -атомного взаимодействия.
2. Проведено *ab initio* исследование многочастичного взаимодействия, связанного с перекрытием электронных оболочек в атоме, в короткодействующем потенциале отталкивания в приближении Хартри-Фока в базисе атомных орбиталей, точно ортогонализированных на соседних атомах кристалла. Предложен оригинальный метод представления короткодействующего потенциала отталкивания E_{sr} в виде разложения по степеням малого параметра – интеграла перекрытия волновых функций электронов соседних атомов S (разложение начинается с S^2 до S^6 включительно).
3. Показано, что вклады двух-, трех- и четырехатомных взаимодействий в энергию кристалла, выражаются через произведения элементов ортогонализующей матрицы и двух-, трех- и четырехцентровых интегралов – матричных элементов от операторов гамильтониана

кристалла, вычисленные на атомных орбиталях. Анализируется поведение этих многоцентровых интегралов под давлением.

4. Предложена простая форма трехчастичного взаимодействия W_3 на основе *ab initio* расчетов короткодействующего потенциала отталкивания в рамках метода Хартри-Фока, которая не имеет ни подгоночных, ни вариационных параметров и наряду с парным потенциалом V_{sr} , позволяет описывать упругие свойства кристаллов при высоких давлениях в хорошем согласии с экспериментом.
5. Показано, что в случае легких кристаллов, например Ag, достаточно проведенного рассмотрения короткодействующего отталкивания с учетом трехчастичного взаимодействия, о чем свидетельствует хорошее согласие экспериментального и рассчитанного нами отклонения от соотношения Коши δ для Ag в большом интервале давлений.

РАЗДЕЛ 3

ДЕФОРМАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК ПРИ КОЛЕБАНИЯХ РЕШЕТКИ И АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ АТОМАРНЫХ КРИОКРИСТАЛЛОВ

В 2009 г. вышла статья Сасаки и др. [63], которая вместе с остальными [21,61,84] завершила цикл особо точных измерений упругих свойств КИГ под давлением. В эксперименте для отклонения от соотношения Коши δ последовательность $\delta_{Ne} > \delta_{Ar} > \delta_{Kr} > \delta_{Xe}$ наблюдается только при нулевом давлении. С ростом давления, как показал эксперимент [63] наблюдается нерегулярная зависимость δ от атомного номера, а именно $\delta_{Ne} > \delta_{Kr} > \delta_{Xe} > \delta_{Ar}$ при $p \geq 10$ ГПа. Сасаки и др. [63] отмечают, что существующие на сегодняшний день *ab initio* расчеты как и расчеты на основе эмпирических потенциалов даже качественно не воспроизводят отклонение от соотношения Коши $\delta(p)$.

Как правило, основной причиной нарушения соотношения Коши считается многочастичное взаимодействие. Помимо многочастичных взаимодействий, к нарушению соотношения Коши, как впервые показал Херпин [85], приводят и взаимодействия, связанные с деформацией электронных оболочек атомов. Херпин получил энергию взаимодействия атомов в виде ряда по степеням расстояний между парами ионов. Последовательные члены этого ряда есть дипольные, квадрупольные и т.д. связи ионов. Для кристаллов, в которых каждый атом является центром симметрии, к нарушению соотношения Коши приводят только квадрупольные члены.

В предыдущем разделе было показано, что в случае легких кристаллов инертных газов достаточно учета трехчастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале отталкивания, о чем свидетельствует хорошее согласие экспериментального отклонения от соотношения Коши δ рассчитанного нами для Ar в широком интервале давлений. Однако в

тяжелых КИГ, таких как Kr и Xe, учет квадрупольного взаимодействия приведет к дополнительному положительному вкладу в отклонение соотношения Коши δ , который будет иметь существенное значение и сможет обеспечить наблюдаемую экспериментальную зависимость [63]

$$\delta_{Ne} > \delta_{Kr} > \delta_{Xe} > \delta_{Ar}.$$

В данном разделе мы используем для исследования всех взаимодействий, приводящих к нарушению соотношения Коши, модель динамики решетки с деформируемыми атомами, развитую К.Б. Толпыго для ионных кристаллов [50,86,87] и кристаллов инертных газов [53,88]. Будет показано, что в этой модели в рамках единого подхода получаются и многочастичное короткодействие, и квадрупольная деформация электронных оболочек атомов при смещениях ядер.

3.1. Гармоническое приближение для адиабатического потенциала кристаллов инертных газов и параметры теории

Следуя работам [2,53,88], выведем потенциальную энергию решетки U из среднего гамильтониана электронной подсистемы \bar{H} , минимизирую его по параметрам c_i^l , $c_{ij}^{ll'}$, описывающим слабую деформацию электронной волновой функции Ψ . Мы определим слабо деформированное (благодаря межатомному взаимодействию и смещению ядер) «основное» состояние электронов

$$\Psi_0 = A c \prod_l \psi^l, \quad \psi^l = c_0 \psi_0 + \sum_{i=1} c_i^l \psi_i^l; \quad (3.1)$$

l – номер ячейки (атома);

ψ_0^l – основное состояние l -го изолированного атома;

ψ_i^l – его i -е возбужденное состояние;

$|c_i^l| \ll 1$, а так же систему двойных скоррелированных возбужденных состояний

$$\Psi_{ij}^{ll'} = A c \psi_i^l \psi_j^{l'} \prod_{l''} \psi^{l''}. \quad (3.2)$$

В состоянии (3.2) атомы l и l' возбуждены соответственно на i и j уровни, а прочие атомы l'' слабо деформированы, как это описывает функция Ψ_0 (3.1). Состояние кристалла будем искать в виде суперпозиции состояний (3.1) и (3.2)

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \frac{1}{2} \sum_{ll'ij} c_{ij}^{ll'} \Psi_{ij}^{ll'}. \quad (3.3)$$

После составления среднего гамильтониана

$$\bar{H} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \quad (3.4)$$

и подстановки Ψ из (3.3), минимизируя \bar{H} по коэффициентам c_i^l , $c_{ij}^{ll'}$ при произвольных фиксированных смещениях ядер \mathbf{u}^l , произвольных дипольных моментах всех атомов \mathbf{P}^l , а также, в дополнении к [53], при произвольных квадрупольных моментах $Q_{\alpha\beta}^l$

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{P}^l &= \sum_i e \int \mathbf{r}_i |\psi^l|^2 d\tau = const \\ Q_{\alpha\beta}^l &= \sum_i e \int (3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2) |\psi^l|^2 d\tau = const \end{aligned} \right\}, \quad (3.5)$$

мы выразим относительный минимум $U = \min \bar{H}$ в функции всех \mathbf{u}^l , \mathbf{P}^l , $Q_{\alpha\beta}^l$.

Тогда уравнения колебаний запишутся как

$$m\ddot{u}_\alpha^l = -\frac{\partial U}{\partial u_\alpha^l}, \quad \frac{\partial U}{\partial P_\alpha^l} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial Q_{\alpha\beta}^l} = 0. \quad (3.6)$$

Учитывая члены третьего порядка по слабому межатомному взаимодействию H'' и деформацию электронных оболочек атома, выражение для U получим в виде (детали расчета см. в работах [53,88])

$$U = \min \bar{H} = const + \sum_l \left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^9 \frac{1}{2\beta_{44}} (Q_{\alpha\beta}^l)^2 + \boldsymbol{\beta}^l \cdot \mathbf{P}^l + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}^l Q_{\alpha\beta}^l - \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \sum_{l'} \left[\frac{C}{|\mathbf{r}^{ll'}|^6} + \frac{C'}{|\mathbf{r}^{ll'}|^8} + \frac{C''}{|\mathbf{r}^{ll'}|^{10}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{l'} K(\mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l, \mathbf{P}^{l'}, Q_{\alpha\beta}^{l'}) + \frac{1}{2} \sum_{l'}^{n.n.} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) \right) \end{aligned} \right\}. \quad (3.7)$$

Здесь $\sum_{\alpha\beta}^9$ означает, что нужно перебрать все 9 комбинаций индексов α , β (хотя из 9 компонентов $Q_{\alpha\beta}^l$ независимыми являются только 5). Первые 4 члена описывают деформацию электронных оболочек (α и β_{44} -коэффициенты дипольной и квадрупольной поляризуемостей). Следующие три члена дают силы Ван-дер-Ваальса. K – кулоновское (в классическом смысле) взаимодействие всех диполей и квадруполей между собой. Наконец, короткодействующие силы (2.1) с учетом квадрупольного члена определены формулой

$$\sum_{l'}^{n.n.} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) = \sum_{l'} \left\langle 00 \left| \hat{H}_{sr}'' \right| 00 \right\rangle + \alpha(\boldsymbol{\beta}^l)^2 + \sum_{\alpha\beta}^9 \beta_{44} (D_{\alpha\beta}^l)^2 - 2 \left(\sum_i \Delta_i^{-1} \sum_{l'} \left\langle 00 \left| \hat{H}_{sr}'' \right| i0 \right\rangle \right)^2 \quad (3.8)$$

$$D_{\alpha\beta}^l = \frac{1}{\beta_{44}} \sum_i \sum_{l'}^{n.n.} \Delta_i^{-1} \langle 0 | \hat{Q}_{\alpha\beta}^l | i \rangle \langle i | 0 | \hat{H}_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + c.c.. \quad (3.9)$$

Матричный элемент квадрупольного момента равен:

$$\langle 0 | \hat{Q}_{\alpha\beta}^l | i \rangle = \int \psi_0^l \hat{Q}_{\alpha\beta}^l \psi_i^l d\tau. \quad (3.10)$$

Достаточно сложное выражение для U (3.7) можно упростить, учитывая сферическую симметрию электронных оболочек атомов [88]. Ограничимся здесь гармоническим приближением, тогда оказывается возможным определить все параметры теории и получить собственные частоты и амплитуды колебаний решетки. Обращаясь к формуле (3.7), мы видим, что два первых слагаемых адиабатического потенциала квадратичны по $\mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l$. Два следующих слагаемых линейны по $\mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l$. Поэтому их коэффициенты $\beta^l, D_{\alpha\beta}^l$ должны быть представлены в линейном приближении по векторам смещений \mathbf{u}^l . Наконец, величину $U_{sr}(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'})$ и энергию Ван-дер-Ваальса нужно представить в квадратичном разложении по $\mathbf{u}^l, \mathbf{u}^{l'}$.

Третье слагаемое $\beta^l \mathbf{P}^l$ в (3.7) описывает деформацию электронных оболочек в дипольном приближении. Оно не будет рассматриваться, так как не дает вклада в модули упругости. Рассмотрим слагаемое $D_{\alpha\beta}^l Q_{\alpha\beta}^l$.

Согласно (3.9) $D_{\alpha\beta}^l = \sum_{l'}^{n.n.} D_{\alpha\beta}^{ll'}$. Каждое из слагаемых $D_{\alpha\beta}^{ll'}$ определяется только расположением атомов l' и l'' . В системе координат $\xi \eta \zeta$, где за ось ζ выбрано направление $\mathbf{r}^{l'} + \mathbf{u}^{l'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{u}^l$, из-за осевой симметрии ясно, что смешанные компоненты этого тензора будут равны нулю, а $\sum_{\alpha=1}^3 D_{\alpha\alpha}^l = 0$, поскольку таким свойством обладают операторы $\hat{Q}_{\alpha\beta}^l$, входящие в

определение величин $D_{\alpha\beta}^l$ (3.9). Поэтому существует единственная независимая компонента

$$D_{\xi\xi}^{l'} = -2D_{\eta\eta}^{l'} = -2D_{\zeta\zeta}^{l'}.$$

Инвариант $\sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}^{l'} \cdot Q_{\alpha\beta}^l$ записывается сначала в этой локальной системе координат. Затем разложим $D_{\xi\xi}^{l'}$ до члена, линейных по смещениям $\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}$,

$$D_{\xi\xi}^{l'} = D_{\xi\xi}^{l'}(r_0) + \frac{1}{r_0} \cdot \frac{dD_{\xi\xi}^{l'}}{dr} (\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}) \cdot \mathbf{r}^{l'} \quad (3.11)$$

и преобразуем все к общей кристаллической системе координат. В результате получается билинейная форма от величин $Q_{\alpha\beta}^l (\mathbf{u}_\gamma^l - \mathbf{u}_\gamma^{l'})$.

Тензор $D_{\alpha\beta}^l$ в гармоническом приближении выражается всего через два независимых параметра $D_{\xi\xi}^{l'}(r_0)$ и $\frac{1}{r_0} \left[\frac{dD_{\xi\xi}^{l'}}{dr} \right]_{r_0}$, комбинацию которых мы обозначим через параметры v и w (см. далее формулу (3.14)).

Наконец, разложение члена U_{sr} по степеням смещений в квадратичном приближении (линейные члены зануляются из соображений симметрии) будет содержать только квадраты продольных \mathbf{u}_\parallel и поперечных \mathbf{u}_\perp (по отношению к линии $(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'})$) разности смещений $\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}$. Смешанный член $\mathbf{u}_\parallel \cdot \mathbf{u}_\perp$ исчезает, так как в отсутствии поперечного смещения $\mathbf{u}_\perp = 0$ должна отсутствовать и поперечная сила $\frac{\partial U}{\partial \mathbf{u}_\perp}$.

Поэтому

$$U_{sr}(\mathbf{r}^l + \mathbf{u}^l - \mathbf{r}^{l'} - \mathbf{u}^{l'}) = const + \frac{f}{4}(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'})^2 + \frac{d}{4} \frac{[(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'})\mathbf{r}^{l'}]^2}{r_0^2}, \quad (3.12)$$

где f и d – параметры теории. В случае центральных короткодействующих сил они выражаются через первую и вторую производные от $U_{sr}(\mathbf{r})$

$$f = \frac{1}{r_0} \cdot \frac{dU_{sr}}{dr} \Big|_{r_0}; \quad d = \frac{d^2U_{sr}}{dr^2} \Big|_{r_0} - \frac{1}{r_0} \cdot \frac{dU_{sr}}{dr} \Big|_{r_0}. \quad (3.13)$$

Определим безразмерные параметры теории, которые будем использовать в дальнейшем

$$H = \frac{4f \cdot a^3}{e^2}; \quad G = \frac{2d \cdot a^3}{e^2}; \quad h = \frac{2\sqrt{2} \cdot \beta(r_0) \cdot a^2}{e}; \quad g = \frac{2a^3}{e} \left[\frac{d\beta(r)}{dr} \right]_{r_0} - \frac{h}{2};$$

$$B = \frac{6C}{a^5 e^2}; \quad R = \frac{8C'}{a^7 e^2}; \quad S = \frac{10C''}{a^9 e^2}; \quad (3.14)$$

$$w = \frac{3}{2e} \left[\frac{a}{\sqrt{2}} \frac{dD_{\xi\xi}''(r)}{dr} \Big|_{r_0} - D_{\xi\xi}'''(r_0) \right]; \quad v = \frac{3}{e} D_{\xi\xi}'''(r_0); \quad A = \frac{\alpha}{a^3}; \quad b = \frac{2\beta_{44}}{a^5}.$$

Таким образом, члены короткодействующего отталкивания выражаются через два параметра H и G , а слагаемые описывающие деформацию электронных оболочек в дипольном приближении $\beta^l \mathbf{P}^l$ – выражаются, как и в предыдущих работах, через параметры h и g . К членам притяжения, кроме константы Ван-дер-Ваальса B , добавляются параметры R и S . Квадрупольная деформация описывается параметрами w и v . A и b – безразмерные дипольная и квадрупольная поляризуемости, соответственно.

3.2. Уравнение колебаний решетки ГЦК-кристаллов с учетом квадрупольной деформации электронных оболочек атомов

Решение уравнений движения ищем в форме плоских волн. Выполняя дифференцирование в (3.6), подставляем все переменные \mathbf{p}^l , \mathbf{P}^l , $q_{\alpha\beta}^l$ в виде плоских волн $\exp\{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t\}$. Для большей симметрии введем вместо смещений и квадрупольных моментов величины размерности диполей $\mathbf{p}^l = e\mathbf{u}^l$, $q_{\alpha\beta}^l = Q_{\alpha\beta}^l / a$. Суммируя по l' , мы получим уравнения для амплитуд p_α , P_α , $q_{\alpha\alpha}$ и $q_{\alpha\beta}$ в виде

$$\begin{aligned} \Omega^2 p_\alpha &= hP_\alpha \mu(\mathbf{k}) + g \left[P_\alpha \cdot \nu_\alpha(\mathbf{k}) + \sum_{\alpha \neq \beta} P_\beta \cdot \tau_\beta(\mathbf{k}) \right] + Hp_\alpha \mu(\mathbf{k}) + G \left[p_\alpha \nu_\alpha(\mathbf{k}) + \sum_{\alpha \neq \beta} p_\beta \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right] + \\ &+ \sum_\beta \left[\chi_{\alpha\beta}^{(6)}(\mathbf{k}) \cdot B + \chi_{\alpha\beta}^{(8)}(\mathbf{k}) \cdot R + \chi_{\alpha\beta}^{(10)}(\mathbf{k}) \cdot S \right] p_\beta \\ &- i \left\{ v \sum_\beta q_{\alpha\beta} \sigma_{\beta\beta}(\mathbf{k}) + w \left[\sum_\beta \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \cdot q_{\beta\beta} + 2 \sum_\beta q_{\alpha\beta} \sigma_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) \right] \right\}; \\ 0 &= \frac{P_\alpha}{A} + hp_\alpha \cdot \mu(\mathbf{k}) + gp_\alpha \cdot \nu_\alpha(\mathbf{k}) + g \sum_\beta p_\beta \cdot \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) - \sum_\beta \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \cdot P_\beta - \sum_{\beta\gamma} \eta^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k}) \cdot q_{\alpha\beta}; \quad (3.15) \\ 0 &= \frac{1}{b} q_{\alpha\alpha} + i(w+v)p_\alpha \sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) + iw \sum_\beta p_\beta \sigma_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) + \sum_\gamma \eta^{\alpha\alpha\gamma}(\mathbf{k}) \cdot P_\gamma - \sum_{\beta\gamma} \zeta^{\alpha\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k}) \cdot q_{\beta\gamma} + \lambda; \\ 0 &= \frac{1}{b} q_{\alpha\beta} + i \left(p_\alpha \sigma_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) + p_\beta \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right) w + \frac{iv}{2} \left(p_\alpha \sigma_{\beta\beta}(\mathbf{k}) + p_\beta \sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) \right) + \\ &+ \sum_\gamma \eta^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k}) \cdot P_\gamma - \sum_{\gamma\delta} \zeta^{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{k}) \cdot q_{\gamma\delta}. \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \mu(\mathbf{k}) &= 3 - \sum_{\gamma < \beta} \cos k_\gamma \cdot \cos k_\beta; \quad v_\alpha(\mathbf{k}) = 2 - \cos k_\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} \cos k_\beta; \\ \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) &= \sin k_\alpha \cdot \sin k_\beta; \quad \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sin k_\alpha \cdot \cos k_\beta; \quad \sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) = \sin k_\alpha \sum_{\alpha \neq \beta} \cos k_\beta. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Они возникают при суммировании по ближайшим соседям. Сравнительно дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса после суммирования по решетке дают функцию $\chi_{\alpha\beta}^{(6)}(\mathbf{k})$, $\chi_{\alpha\beta}^{(8)}(\mathbf{k})$, $\chi_{\alpha\beta}^{(10)}(\mathbf{k})$, определяемые формулой

$$\chi_{\alpha\beta}^{(n)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{n} \left\{ \frac{\partial^2 F_n(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) \cdot e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}}}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta} - \frac{\partial^2 F_n(0, \boldsymbol{\rho})}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta} \right\}_{\boldsymbol{\rho}=0}, \quad (3.17)$$

где $F_n(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) = \sum_l \frac{e^{i\mathbf{k}(1-\boldsymbol{\rho})}}{|\mathbf{l}-\boldsymbol{\rho}|^n}$; $n = 6, 8, 10$.

Наконец, дальнедействующие кулоновские силы после суммирования по решетке дадут функции $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, $\eta^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k})$, $\zeta^{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{k})$, представляющие вторую, третью и четвертую производные от функции

$$S(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) = \sum_l \frac{e^{i\mathbf{k}(1+\boldsymbol{\rho})}}{|\mathbf{l}+\boldsymbol{\rho}|}.$$

Соответственно с множителями 1, $1/3!$ и $1/(3!)^2$. Функции $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ выведены в исходной работе Толпыго К.Б. [50], а рассчитанные по Эвальду их значения для 28 точек $1/48$ зоны Бриллюэна даны в [89]. Функции $\chi_{\alpha\beta}^{(6)}(\mathbf{k})$ рассчитаны в [90] путем преобразования сумм $F_6(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho})$ по формуле Эмерслебена [91]. Аналогично рассчитаны функции $\chi_{\alpha\beta}^{(8)}(\mathbf{k})$ и $\chi_{\alpha\beta}^{(10)}(\mathbf{k})$, их значения для симметричных направлений \mathbf{k} приведены в работе [92]. Функции $\eta^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k})$ для 8 точек в \mathbf{k} – пространстве (для направлений $[100]$ и

[111]) приведены в [93], а функции $\zeta^{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{k})$ для трех направлений – в [92]. Система (3.15) представляет совокупность 12 уравнений для трех составляющих p_α , трех P_α и шести $q_{\alpha\beta}$. Условие $\sum_{\alpha} q_{\alpha\alpha} = 0$ позволяет исключить дополнительную переменную λ .

3.3. Исследование длинноволновых колебаний решетки атомарных кристаллов.

Рассматривая уравнение (3.15) в приближении $k \ll 1$, разложим все функции (3.16), (3.17) по степеням k до члена $\sim k^2$ включительно. При этом получится

$$\mu(\mathbf{k}) = k^2, \quad v_\alpha(\mathbf{k}) = \frac{k^2}{2} + \frac{k_\alpha^2}{2}, \quad \sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) = 2k_\alpha, \quad \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = k_\alpha, \quad \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = k_\alpha \cdot k_\beta, \quad (3.18)$$

$$\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{2\pi}{3} \delta_{\alpha\beta} - 2\pi \cdot \frac{k_\alpha \cdot k_\beta}{k^2} - 0.2371k^2 \cdot \delta_{\alpha\beta} + 0.28999k_\alpha \cdot k_\beta + 0.42128k_\alpha^2 \cdot \delta_{\alpha\beta}, \quad (3.19)$$

$$i\eta^{\alpha\alpha\alpha}(\mathbf{k}) = k_\alpha \left(\frac{\pi}{3} \cdot \frac{k_\alpha^2}{k^2} - 0.41484 \right), \quad i\eta^{\alpha\alpha\beta}(\mathbf{k}) = k_\beta \left(\frac{\pi}{3} \cdot \frac{k_\alpha^2}{k^2} - 0.31592 \right), \quad \alpha \neq \beta,$$

$$i\eta^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k}) = \frac{\pi}{3} \cdot \frac{k_\alpha \cdot k_\beta \cdot k_\gamma}{k^2}, \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma,$$

$$\zeta^{\alpha\alpha\alpha\alpha}(\mathbf{k}) = -0.1565 + \frac{\pi}{18} \cdot \frac{k_\alpha^4}{k^2}, \quad \zeta^{\alpha\alpha\beta\beta}(\mathbf{k}) = 0.07824 + \frac{\pi}{18} \cdot \frac{k_\alpha^2 \cdot k_\beta^2}{k^2}, \quad \alpha \neq \beta.$$

Для других комбинаций значков

$$\zeta^{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{k}) = \frac{\pi}{18} \cdot \frac{k_\alpha \cdot k_\beta \cdot k_\gamma \cdot k_\delta}{k^2}, \quad \alpha = \beta = \gamma \neq \delta, \quad \alpha = \beta \neq \gamma \neq \delta.$$

Далее

$$\begin{aligned}\chi_{\alpha\alpha}^{(6)}(\mathbf{k}) &= -0.26247 \cdot k^2 - 0.71820 \cdot k_\alpha^2, \quad \chi_{\alpha\beta}^{(6)}(\mathbf{k}) = -1.12718 \cdot k_\alpha \cdot k_\beta, \quad \alpha \neq \beta; \\ \chi_{\alpha\alpha}^{(8)}(\mathbf{k}) &= -0.18951 \cdot k^2 - 0.36463 \cdot k_\alpha^2, \quad \chi_{\alpha\beta}^{(8)}(\mathbf{k}) = -0.64568 \cdot k_\alpha \cdot k_\beta, \quad \alpha \neq \beta; \\ \chi_{\alpha\alpha}^{(10)}(\mathbf{k}) &= -0.12523 \cdot k^2 - 0.20133 \cdot k_\alpha^2, \quad \chi_{\alpha\beta}^{(10)}(\mathbf{k}) = -0.37870 \cdot k_\alpha \cdot k_\beta, \quad \alpha \neq \beta.\end{aligned}\quad (3.20)$$

Подставляя эти выражения (3.20) в (3.15), мы видим, что величина P_α по отношению к p_α имеет порядок k^2 , а $q_{\alpha\beta}$ – порядок k . Так как P_α входит в первую группу уравнений (3.15) помноженным на k^2 ими в этом приближении можно пренебречь. Исключая $q_{\alpha\alpha}$ и $q_{\alpha\beta}$ из последней группы уравнений (3.15) и подставляя их в первую, приходим к уравнениям, имеющим характер уравнений теории упругости.

$$\begin{aligned}p_\alpha \Omega^2 &= p_\alpha k^2 \left[H + \frac{1}{2}G - 0.26247B - 0.18951R - 0.125235S - \frac{(w+v)^2}{1/b + 0.15649} \right] + \\ (\mathbf{pk})k_\alpha &\left[G - 1.12718B - 0.64568R - 0.37870S - \frac{(w+v)^2}{1/b + 0.15649} + \frac{1}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} \right] + \\ p_\alpha k_\alpha^2 &\left[-\frac{1}{2}G + 0.40898B + 0.28085R + 0.17737S + \frac{2(w+v)^2}{1/b + 0.15649} - \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} \right].\end{aligned}\quad (3.21)$$

Сравнивая это с уравнениями макроскопической теории упругости, имеющими при нулевом давлении вид

$$\rho p_\alpha \omega^2 = C_{44} p_\alpha k^2 + (C_{12} + C_{44})(\mathbf{pk})k_\alpha + (C_{11} - C_{12} - 2C_{44}) p_\alpha k_\alpha^2 \quad (3.22)$$

и вводя в (3.21) размерные величины ω и \mathbf{k} , получим, следующие выражения для модулей упругости¹:

¹ При выводе формул (3.21) и (3.23) мы также предполагаем, что давление равно нулю. Это накладывает определенное условие на параметры теории. Оно будет сформулировано и использовано ниже (см.(3.25)) для частного случая центральных сил.

$$\begin{aligned}
C_{44} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G + H - 0.26247B - 0.18951R - 0.125235S - \frac{(w+v)^2}{1/b + 0.15649} \right]; \\
C_{12} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G - H - 0.86471B - 0.45617R - 0.25347S + \frac{1}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} \right]; \quad (3.23) \\
C_{11} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[G + H - 0.98067B - 0.55434R - 0.32656S - \frac{2}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} \right].
\end{aligned}$$

В приближении центральных сил параметр H может быть выражен через все прочие из того условия, что при экспериментальном значении постоянной решетки ее энергия имеет минимум. При равномерном сжатии или растяжении кристалла все P_α , $q_{\alpha\beta}$ зануляются и энергия, рассчитанная на одну ячейку, есть

$$U = 6U_{sr}(a\sqrt{2}) - \frac{1}{2a^6} \left[F_6(0.0) \cdot C + \frac{1}{a^2} F_8(0.0) \cdot C' + \frac{1}{a^4} F_{10}(0.0) \cdot C'' \right], \quad (3.24)$$

где $F_6(0.0)$, $F_8(0.0)$, $F_{10}(0.0)$ согласно определению (3.17) представляют решеточные суммы от $\frac{1}{r^6}$, $\frac{1}{r^8}$, $\frac{1}{r^{10}}$ соответственно и равны 1,80674; 0,80001; 0,38472.

Дифференцируя U по a и приравнявая нулю, получаем согласно определению величин f (3.13) и d (3.14), что

$$H = -\frac{1}{6} [B \cdot F_6(0.0) + R \cdot F_8(0.0) + S \cdot F_{10}(0.0)]. \quad (3.25)$$

Если подставить это значение в (3.23) и упростить формулы, имеем

$$\begin{aligned}
C_{44} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G - 0.56359B - 0.32284R - 0.18935S - \frac{(w+v)^2}{1/b + 0.15649} \right]; \\
C_{12} &= C_{44} + \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{(w+v)^2}{1/b + 0.15649} + \frac{1}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} \right]; \\
C_{11} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[G - 1.2818B - 0.68768R - 0.39074S - \frac{2}{3} \cdot \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} \right].
\end{aligned} \tag{3.26}$$

Отсюда видно, что соотношение Коши $C_{12} = C_{44}$ при центральных короткодействующих силах получается только в пренебрежении квадрупольной деформацией атомов. Если же последнее существенно, то, как видно из (3.26), $C_{12} > C_{44}$. Это неравенство действительно имеет место для тяжелых КИГ при $p=0$. Для Ar и Ne разные авторы приводят различные значения упругих модулей, и по одним данным при $p=0$ $C_{12} > C_{44}$, а по другим - $C_{12} < C_{44}$. Обратное неравенство связано с нецентральностью U_{sr} (когда формула (3.25) перестанет быть справедливой) и наличием трехчастичных сил. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в следующем разделе.

3.4. Построение количественной теории упругих свойств сжатого кристаллического неона. Используемые приближения

Во втором разделе были рассмотрены короткодействующие многочастичные силы, обязанные перекрытию электронных оболочек атомов, в рамках модели К.Б.Толпыго без учета деформации электронных оболочек. Учет трехчастичного взаимодействия в гармоническом приближении изменяет двухчастичное взаимодействие, делая его нецентральным, и обуславливает наличие в уравнениях колебания кристалла «трехчастичных» слагаемых. Трехчастичные силы, возникающие из-за

неортогональности волновых функций, изменяют ход дисперсионных кривых при всех \mathbf{k} , в частности нарушая соотношение Коши. Были рассчитаны модули упругости Бирча (2.39) с учетом короткодействующих сил между ближайшими ($r = a\sqrt{2}$) и вторыми соседями ($r = 2a$) и трехчастичными короткодействующими силами. Для кристаллического Ag было получено хорошее согласие между теоретическим и экспериментальным значением отклонения от соотношения Коши. Для Ne результат получился несколько хуже, значение $\delta^{теор}$ оказалось отрицательным в отличие от положительного значения $\delta^{экc}$. Включение рассмотренной квадрупольной деформации электронных оболочек атома должно улучшить результат. В случае тяжелых КИГ так же необходимо рассматривать эту деформацию. В настоящем подразделе на примере сжатого Ne обосновывается модель расчета и сделанные приближения для определения вида функциональной зависимости и величин параметров квадрупольной деформации электронных оболочек при смещении атомов (см. так же [2,3,7]).

Дополним выражение (2.39) параметрами квадрупольной деформации электронных оболочек. Дальнодействующие трехчастичные силы [22] 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_{ik} можно записать в виде

$$\begin{aligned} B_{11} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[G + H + 2F + 2E - \frac{2}{3}V_q - 0.980677B \right]; \\ B_{12} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G - H - 2F + \frac{1}{3}V_q - \frac{1}{2}V_t - 0.864715B \right]; \\ B_{44} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G + H + 2F - \frac{1}{2}T + \frac{1}{2}V_t - 0.26247B \right], \end{aligned} \quad (3.27)$$

где $G = G_0 + G$, $H = H_0 + H$, $F = G_0(2a)$, $E = H_0(2a)$. Параметры двухчастичного (G_0, H_0, F, E) и трехчастичного $(\delta H, \delta G, V_t)$ взаимодействий были рассмотрены в разделе 2.3.

Параметры квадрупольной деформации электронных оболочек V_q, T и безразмерная поляризуемость b имеют вид

$$V_q = \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} = \frac{b(2W-U)^2}{1+0.32673 \cdot b}; \quad T = \frac{2(w+v)^2}{1/b + 0.15649} = \frac{8bW^2}{1-0.0661 \cdot b}; \quad b = \frac{2\beta_{44}}{a^5}, \quad (3.28)$$

где W и U выражаются через единственную отличную от нуля компоненту тензора $D_{\alpha\beta}^l$ (3.9)

$$U = \frac{1}{e} \left[\frac{a}{\sqrt{2}} \frac{dD_{xx}(r)}{dr} \Big|_{r_0} - D_{xx}(r_0) \right]; \quad W = \frac{1}{e} \left[\frac{a}{\sqrt{2}} \frac{dD_{xx}(r)}{dr} \Big|_{r_0} + D_{xx}(r_0) \right]. \quad (3.29)$$

Тогда отклонение от соотношения Коши записанное через параметры трехчастичного взаимодействия и квадрупольной деформации электронных оболочек имеет вид:

$$\delta = B_{12} - B_{44} - 2p = \delta_t + \delta_q; \quad \delta_t = \frac{e^2}{2a^4} [2\delta H - V_t - 4R_t]; \quad \delta_q = \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}T + \frac{1}{3}V_q \right]. \quad (3.30)$$

δ_t – отклонение от соотношения Коши только за счет трехчастичного взаимодействия (2.44). На основании выражений (2.34)-(2.38) и того факта, что интеграл перекрытия внешних p -орбиталей $S < 0$ получим $\delta G > 0$, $\delta H < 0$, $V_t < 0$ для всех КИГ при любых давлениях. Параметры квадрупольного взаимодействия $V_q > 0$, $T > 0$ по определению (3.28). Таким образом, 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 $\delta(p)$, что позволит определить природу и соотношение сил, формирующих упругие свойства при высоких давлениях.

Рассмотрим на примере кристаллического Ne, модель расчета зависимости параметров квадрупольной деформации от сжатия. Как видно из (3.28), (3.29), (3.9) зависимость V_q, T от сжатия определяются матричным элементом $\langle i0 | H_{sr}^{ll'} | 00 \rangle$. Метод Хартри-Фока позволяет рассчитать матричные элементы на многоэлектронных волновых функциях через одноэлектронные:

$$D_{\alpha\beta} \propto \langle i0 | \hat{H}_{sr}^{ll'} | 00 \rangle \propto V_{sr}.$$

Как впервые показано в работе [71], можно положить

$$V_{sr} \approx A_i \frac{S^2(r^{ll'})}{|\mathbf{r}^{ll'}|}, \quad (3.31)$$

где $|\mathbf{r}^{ll'}|$ - расстояние между атомами l и l' (для ближайших соседей $|\mathbf{r}^{ll'}| = a\sqrt{2}$);

A_i - некий коэффициент порядка единицы [3].

Для того, чтобы обосновать приближение (3.31), проведем расчеты, используя волновые функции $2p$ - и $3s$ -электронов изолированного атома Ne [72] подобно работе [94].

Короткодействующий парный потенциал $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$ рассчитывался на точно ортогонализированных волновых функциях $V_{sr}(S^n)$ (см. формулы (2.22), (2.9) и (2.23)) и приближенно $V_{sr}(S^2)$ [71,76,80].

На рис.3.1 и в *Таблице 3.1.* представлены парные потенциалы V_{sr} , и коэффициенты аппроксимации A_i потенциала V_{sr} через квадраты интегралов перекрытия 2p- и 3s-орбиталей, деленные на R (см. (3.31)) в зависимости от сжатия [3,95].

Из *Таблицы 3.1* видно, что последнему равенству (3.31) лучше всего соответствует $A_1 = 3.8 \pm 0.2$ и $|A_4| = 0.67 \pm 0.05$ для сжатий $0.0 \leq u \leq 0.7$.

Найдем параметры V_q и T по формулам (3.28), (3.29), (3.9), используя функциональную зависимость (3.31)

$$V_q = L_1 \left(S \frac{dS}{dR} + \frac{5}{2} \frac{S^2}{R} \right)^2; \quad (3.32)$$

$$T = 8L_2 \left(S \frac{dS}{dR} + \frac{1}{2} \frac{S^2}{R} \right)^2, \quad (3.33)$$

L_1 и L_2 - некоторые коэффициенты, содержащие безразмерную квадрупольную поляризуемость b слабо зависящую от сжатия.

Тогда вклад квадрупольного взаимодействия в δ будет

$$\delta_q = \frac{e^2}{2a^4} \left(\frac{1}{2} T + \frac{1}{3} V_q \right) = L \frac{e^2}{2a^4} \frac{S^2}{R} \left(\frac{13}{3} R \left(\frac{dS}{dR} \right)^2 + \frac{37}{12} \frac{S^2}{R} + \frac{17}{3} S \frac{dS}{dR} \right). \quad (3.34)$$

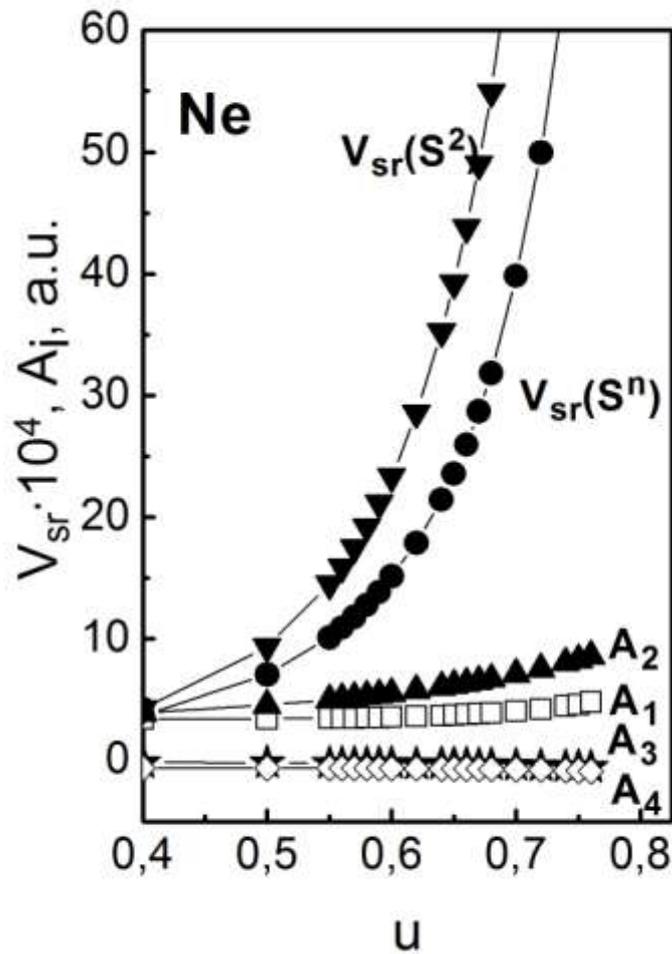


Рис. 3.1. Зависимость потенциала парного короткодействующего отталкивания V_{sr} и коэффициентов его аппроксимации A_i через функции интегралов перекрытия от сжатия. $V_{sr}(S^n)$ – расчет на точно ортогонализированных атомных орбиталях (см. (2.22),(2.9) и (2.23)); $V_{sr}(S^2)$ – расчет в приближении S^2 ; $A_1 = V_{sr}(S^n)/(S^2/R)$; $A_2 = V_{sr}(S^2)/(S^2/R)$; $A_3 = V_{sr}(S^n)/(\sigma S/R)$; $A_4 = V_{sr}(S^n)/(\tilde{\sigma} S/R)$. Остальные обозначения смотри ниже в примечании к Таблице 3.1 [94].

Таблица 3.1.

Зависимость парного потенциала V_{sr} , интегралов перекрытия $2p$ - и $3s$ -электронов и коэффициента аппроксимации A_i потенциала V_{sr} через эти интегралы перекрытия для Ne от сжатия $u = \Delta V / V_0$.

u	$p, \text{ГПа}$	R	$V_{sr}(\sim S^2) \cdot 10^4$	$V_{sr}(S^n) \cdot 10^4$	$S^2/R \cdot 10^4$	$S \cdot 10^2$	σ	$\sigma \cdot (S/R)$	$\tilde{\sigma}$	$\tilde{\sigma} \cdot (S/R)$	A_1	A_2	A_3	A_4
0.00	0.145	5.952	0.440	0.500	0.140	-0.914	0.396	-0.061	0.047	-0.007	3.564	3.136	-0.082	-0.696
0.10	0.402	5.747	0.699	0.772	0.221	-1.127	0.425	-0.083	0.059	-0.012	3.492	3.162	-0.093	-0.669
0.20	0.942	5.525	1.184	1.241	0.360	-1.410	0.458	-0.117	0.075	-0.019	3.451	3.292	-0.106	-0.648
0.30	2.120	5.285	2.155	2.086	0.609	-1.794	0.494	-0.168	0.097	-0.033	3.425	3.539	-0.124	-0.631
0.40	4.886	5.020	4.268	3.701	1.083	-2.332	0.535	-0.248	0.129	-0.060	3.417	3.940	-0.149	-0.619
0.50	12.145	4.724	9.359	7.068	2.052	-3.114	0.580	-0.383	0.174	-0.115	3.444	4.560	-0.185	-0.615
0.55	20.031	4.561	14.511	10.103	2.910	-3.643	0.605	-0.483	0.205	-0.164	3.472	4.987	-0.209	-0.617
0.56	22.267	4.527	15.909	10.906	3.129	-3.764	0.610	-0.507	0.212	-0.176	3.485	5.084	-0.215	-0.619
0.57	24.801	4.492	17.469	11.790	3.368	-3.890	0.616	-0.533	0.219	-0.190	3.501	5.187	-0.221	-0.621
0.58	27.681	4.457	19.221	12.766	3.629	-4.022	0.621	-0.560	0.227	-0.205	3.517	5.296	-0.228	-0.624
0.59	30.963	4.422	21.161	13.848	3.915	-4.161	0.626	-0.589	0.235	-0.221	3.538	5.406	-0.235	-0.627
0.60	34.824	4.385	23.348	15.137	4.227	-4.306	0.631	-0.620	0.243	-0.238	3.581	5.523	-0.244	-0.635
0.62	43.965	4.311	28.575	17.882	4.947	-4.618	0.642	-0.688	0.261	-0.279	3.615	5.776	-0.260	-0.641
0.64	56.294	4.234	35.235	21.440	5.816	-4.964	0.653	-0.765	0.280	-0.328	3.686	6.058	-0.280	-0.653
0.65	63.990	4.195	39.243	23.565	6.322	-5.150	0.659	-0.809	0.291	-0.357	3.727	6.207	-0.291	-0.661
0.66	72.977	4.154	43.801	25.973	6.880	-5.346	0.664	-0.854	0.301	-0.388	3.775	6.366	-0.304	-0.669
0.67	83.514	4.113	48.995	28.712	7.498	-5.553	0.670	-0.904	0.313	-0.423	3.829	6.535	-0.318	-0.680
0.68	95.926	4.071	54.932	31.841	8.184	-5.772	0.675	-0.957	0.325	-0.461	3.891	6.713	-0.333	-0.691
0.70	128.481	3.984	69.562	39.841	9.796	-6.248	0.686	-1.076	0.351	-0.550	4.067	7.101	-0.370	-0.724
0.72	174.092	3.894	89.033	49.962	11.809	-6.781	0.697	-1.214	0.380	-0.661	4.231	7.539	-0.412	-0.755
0.74	241.465	3.799	115.320	64.239	14.347	-7.383	0.708	-1.376	0.412	-0.800	4.478	8.038	-0.467	-0.803
0.75	286.795	3.750	131.821	73.404	15.903	-7.712	0.713	-1.467	0.429	-0.882	4.616	8.289	-0.500	-0.832
0.76	342.764	3.699	151.360	84.352	17.579	-8.064	0.719	-1.566	0.447	-0.975	4.799	8.610	-0.539	-0.866

Примечание: $S = S_{zz}^{ll'}$ – интеграл перекрытия между $2p$ -орбиталями невозбужденных изолированных атомов l и l' ;

$\sigma = \sigma^{ll'}$ – между $2p$ - и $3s$ -орбиталями изолированных атомов l и l' ; $\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}^{ll'}$ – между $2p$ -орбиталью невозбужденного изолированного атома l и $3s$ -орбиталью возбужденного атома l' в кристалле [94]; $A_1 = V_{sr}(S^n)/(S^2/R)$; $A_2 = V_{sr}(S^2)/(S^2/R)$;

$A_3 = V_{sr}(S^n)/(\sigma S/R)$; $A_4 = V_{sr}(S^n)/(\tilde{\sigma} S/R)$.

Расчет основных слагаемых из формулы (3.34)

$$F_1 = \frac{13}{3} R \left(\frac{dS}{dR} \right)^2, \quad F_2 = \frac{37}{12} \frac{S^2}{R}, \quad F_3 = \frac{17}{3} S \frac{dS}{dR} \quad (3.35)$$

(см. Таблица 3.2) показал, что $|F_2|$ и $|F_3|$ малы по сравнению с F_1 (пренебрегая ими, мы вносим ошибку $\sim 10\%$). С другой стороны, F_1 можно считать медленноменяющейся функцией сжатия по сравнению с S^2/R . Надо заметить, что если учесть все слагаемые (3.34), это будет, в данном случае, превышением точности, так как учет многочастичного взаимодействия ограничен трехчастичным $W_3 \sim S^3$. При учете следующего порядка $W_4 \sim S^4$ (W_4 составляет $\sim 10\%$ от W_3) необходимо учитывать, по крайней мере, слагаемые F_1, F_3 (3.35).

На основе определения (3.28) можно положить $T = 8V_q$, тогда

$$\delta_q(p) = \frac{13}{3} \frac{e^2}{2a^4} V_q(p); \quad V_q(p) = A_i V_q^0 \frac{S^2 / |R|}{S_0^2 / (a_0 \sqrt{2})}, \quad (3.36)$$

где V_q^0, S_0, a_0 – параметр квадрупольной деформации электронных оболочек, интеграл перекрытия и параметр решетки при $p=0$, соответственно. До сих пор теория не содержала подгоночных параметров, так как все параметры двухчастичного и трехчастичного взаимодействия ($H_0, G_0, F, E, \delta H, \delta G, V_i, R_i$) мы могли рассчитать с достаточной точностью индивидуально для каждого кристалла ряда Ne-Xe.

Таблица 3.2.

Безразмерные параметры квадрупольной деформации электронных оболочек атома V_q и отклонения от соотношения

Коши δ_q (3.36) для Ne при различных вариациях A_i в зависимости от сжатия u .

u	$p, ГПа$	R	$\frac{S^2}{R} \cdot 10^4$	$\frac{dS}{dR} \cdot 10^2$	$F_1 \cdot 10^3$	$F_2 \cdot 10^3$	$F_3 \cdot 10^3$	$V_q \cdot 10^2$			$\delta_q (ГПа)$		
								$A_i=0.7$	$A_i=0.6$	$A_i=0.5$	$A_i=0.7$	$A_i=0.6$	$A_i=0.5$
0	0.126	5.952	0.140	0.926	2.213	0.043	-0.480	0.129	0.111	0.092	0.262	0.225	0.187
0.1	0.396	5.747	0.221	1.134	3.203	0.068	-0.724	0.203	0.174	0.145	0.476	0.408	0.340
0.2	0.998	5.525	0.360	1.407	4.739	0.111	-1.124	0.331	0.284	0.237	0.906	0.776	0.647
0.3	2.406	5.285	0.609	1.774	7.203	0.188	-1.803	0.561	0.481	0.401	1.833	1.571	1.309
0.4	5.911	5.020	1.083	2.278	11.284	0.334	-3.010	0.998	0.855	0.713	4.005	3.433	2.861
0.5	15.644	4.724	2.052	2.992	18.330	0.633	-5.280	1.890	1.620	1.350	9.676	8.294	6.911
0.55	26.589	4.561	2.910	3.489	24.065	0.897	-7.203	2.680	2.297	1.914	15.788	13.533	11.277
0.6	47.049	4.385	4.227	4.043	31.068	1.304	-9.866	3.893	3.337	2.781	26.837	23.003	19.169
0.65	87.68	4.194	6.322	4.788	41.661	1.950	-13.971	5.822	4.991	4.159	47.959	41.108	34.257
0.7	174.863	3.984	9.796	5.655	55.217	3.021	-20.022	9.022	7.733	6.444	91.266	78.228	65.190
0.74	324.012	3.799	14.346	6.559	70.830	4.423	-27.439	13.212	11.325	9.437	161.757	138.649	115.541
0.76	453.327	3.699	17.578	7.061	79.910	5.419	-32.261	24.929	13.876	11.563	220.516	189.014	157.511

Для квадрупольного параметра V_q мы нашли функциональную зависимость, но определить абсолютную величину (т.е. коэффициенты L , L_1 и L_2) на основании формул (3.28), (3.29), (3.9) в настоящее время не представляется возможным. Поэтому мы предлагаем взять за основу начальное значение параметра $V_q^{\text{экс}}(p \approx 0)$ из экспериментального $\delta_{\text{экс}}^0$ в первой экспериментальной точке давления.

$$V_q^{\text{экс}} = \frac{3}{13} \frac{2a^4}{e^2} (\delta_{\text{экс}}^0 - \delta_t); \quad V_q^0 = V_q^{\text{экс}} \quad (3.37)$$

Для Ne $V_q^{\text{экс}} = 0.0147$ ($p = 4.695$ ГПа).

В случае отсутствия экспериментальных значений $\delta_{\text{экс}}^0$, можно воспользоваться точно рассчитанным трехчастичным параметром V_t и положить $V_q^0 = |V_t^0|$.

На рис. 3.2 (а,б,в,г) показан трехчастичный параметр V_t (2.38) и параметр V_q при вариации A_i (3.36), в зависимости от сжатия для кристаллов ряда Ne-Xe. Наилучшее согласие с $V_q^{\text{экс}}$ получается при $A_i = 0.45$ для Xe и $A_i = 0.6$ для Kr. В легких КИГ учет квадрупольного взаимодействия делает величину $V_q(p)$ положительной, близкой к экспериментальному значению $V_q^{\text{экс}}(p)$, в случае Ar при этом искажается функциональная зависимость. Для дальнейших расчетов выбираем $A_i = 0.5$ для Ne, $A_i = 0.1$ для Ar.

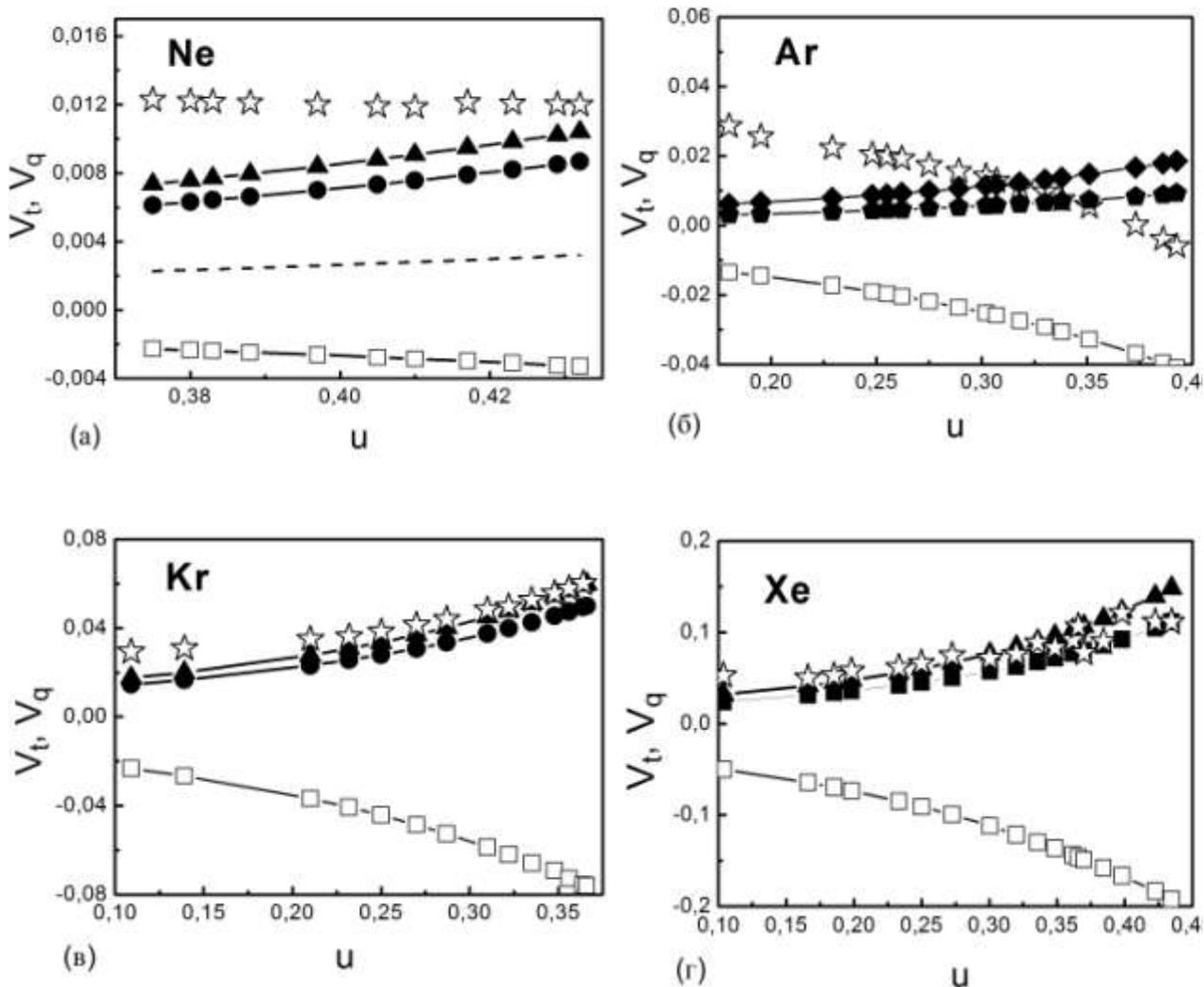


Рис. 3.2. Зависимость трехчастичного V_t (2.38) и квадрупольного V_q параметров при различных коэффициентах A_i (3.36) от сжатия для Ne (а), Ar (б), Kr (в) и Xe (г). Заполненные треугольник, круг, ромб, пятиугольник и квадрат соответствуют рассчитанным квадрупольным параметрам v_q с коэффициентами $A_i = 0.6, 0.5, 0.2, 0.1, 0.45$ (3.31), соответственно; пустой квадрат – трехчастичный параметр V_t (2.38); пунктирная линия соответствует $V_q^0 = |V_t^0|$; звездочки – V_q рассчитанное по формуле (3.37) при $\delta = \delta^{\text{экс}}$ [63].

Запишем модули упругости Бирча B_{ij} (3.27) в виде

$$\begin{aligned}
 B_{ij} &= B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q, \\
 B_{11}^t &= K(p)(\delta G + \delta H), \quad B_{11}^q = K(p)\left(-\frac{2}{3}V_q\right), \quad K(p) = \frac{e^2}{2a^4}, \\
 B_{12}^t &= K(p)\left[\frac{\delta G}{2} - \frac{V_t}{2} - \delta H\right], \quad B_{12}^q = K(p)\left(\frac{1}{3}V_q\right), \\
 B_{44}^t &= K(p)\left[\frac{\delta G}{2} + \frac{V_t}{2} + \delta H\right], \quad B_{44}^q = -K(p)4V_q,
 \end{aligned} \tag{3.38}$$

где B_{ij}^0 – рассчитанные нами ранее модули упругости Бирча с парным потенциалом в моделях М1, М3 и М5 [76,80] (см. так же рис.2.1 (а) и (2.42)). Для Ne параметры, модуль B_{44}^0 , вклад трехчастичного взаимодействия B_{44}^t , квадрупольного B_{44}^q и их сумма приведены в *Таблице 3.3*. Видно, что $B_{44}^q < 0$ и составляет $\approx 20\%$ от B_{44}^0 .

На рис.3.3 показаны модули упругости Бирча для Ne ($A_i = 0.5$). Согласие теории и эксперимента хорошее и зависит от модели расчета B_{ij}^0 . Для сдвиговых модулей B_{12}^0 (М3) и B_{44}^0 (М3) учет B_{44}^t и B_{44}^q немного улучшает результат. Для модуля B_{11}^0 (М5) этот вклад практически не заметен.

Из проведенного расчета следует, что модули упругости определяются главным образом моделью расчета парного потенциала. Для Ne важен учет вторых соседей. Расчет парного потенциала $V_{sr}(S^n)$ с учетом всего ряда по интегралам перекрытия (модель М5) улучшает согласие теоретического B_{11} с экспериментальным. Учет деформации электронных оболочек атомов не слишком изменяет модули упругости, кроме сдвигового B_{44} . Вероятно это объясняет, почему расчеты с эмпирическими потенциалами (см. напр., [28]) очень хорошо согласуется с $B_{12}^{экс}$ и с $B_{44}^{экс}$ по отдельности, но не воспроизводят адекватно их разность δ .

Таблица 3.3.

Безразмерные трехчастичные δH , δG , V_t , R_t , квадрупольный V_q ($A = 0.6$; $V_q^0 = V_q^{\text{экс}}$) параметры и сдвиговый модуль упругости Бирча B_{44} (ГПа) в модели МЗ для Ne с учетом трехчастичного B_{ij}^t и квадрупольного B_{ij}^q взаимодействий

$$(B_{ij} = B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q) \text{ в зависимости от сжатия } u .$$

u	p (ГПа)	$K(p)$ (ГПа)	δH $\cdot 10^2$	δG $\cdot 10^2$	V_t $\cdot 10^2$	R_t $\cdot 10^2$	V_q $\cdot 10^2$	B_{44}^0	B_{44}^t	B_{44}^q	B_{44}
0	0.145	46.885	-0.024	0.050	-0.028	0.010	0.092	0.906	-0.006	-0.173	0.727
0.1	0.402	53.957	-0.041	0.084	-0.046	0.018	0.145	1.662	-0.012	-0.314	1.336
0.2	0.942	63.132	-0.072	0.146	-0.080	0.032	0.237	3.157	-0.025	-0.597	2.535
0.3	2.120	75.435	-0.131	0.261	-0.143	0.060	0.401	6.299	-0.055	-1.209	5.035
0.4	4.886	92.648	-0.252	0.487	-0.266	0.119	0.713	13.417	-0.131	-2.641	10.645
0.5	12.145	118.143	-0.510	0.957	-0.521	0.250	1.350	31.190	-0.345	-6.380	24.465
0.55	20.031	135.962	-0.745	1.371	-0.745	0.372	1.914	49.609	-0.587	-10.410	38.612
0.6	34.824	159.083	-1.107	1.995	-1.082	0.567	2.781	81.741	-1.035	-17.695	63.012
0.65	63.990	190.084	-1.682	2.954	-1.595	0.884	4.159	140.592	-1.905	-31.622	107.065
0.7	128.481	233.457	-2.613	4.448	-2.392	1.417	6.444	255.101	-3.699	-60.176	191.227
0.74	174.092	282.534	-3.780	6.236	-3.339	2.110	9.437	431.384	-6.585	-106.653	318.145
0.76	241.465	314.355	-4.571	7.402	-3.953	2.594	11.563	572.294	-8.946	-145.395	417.952

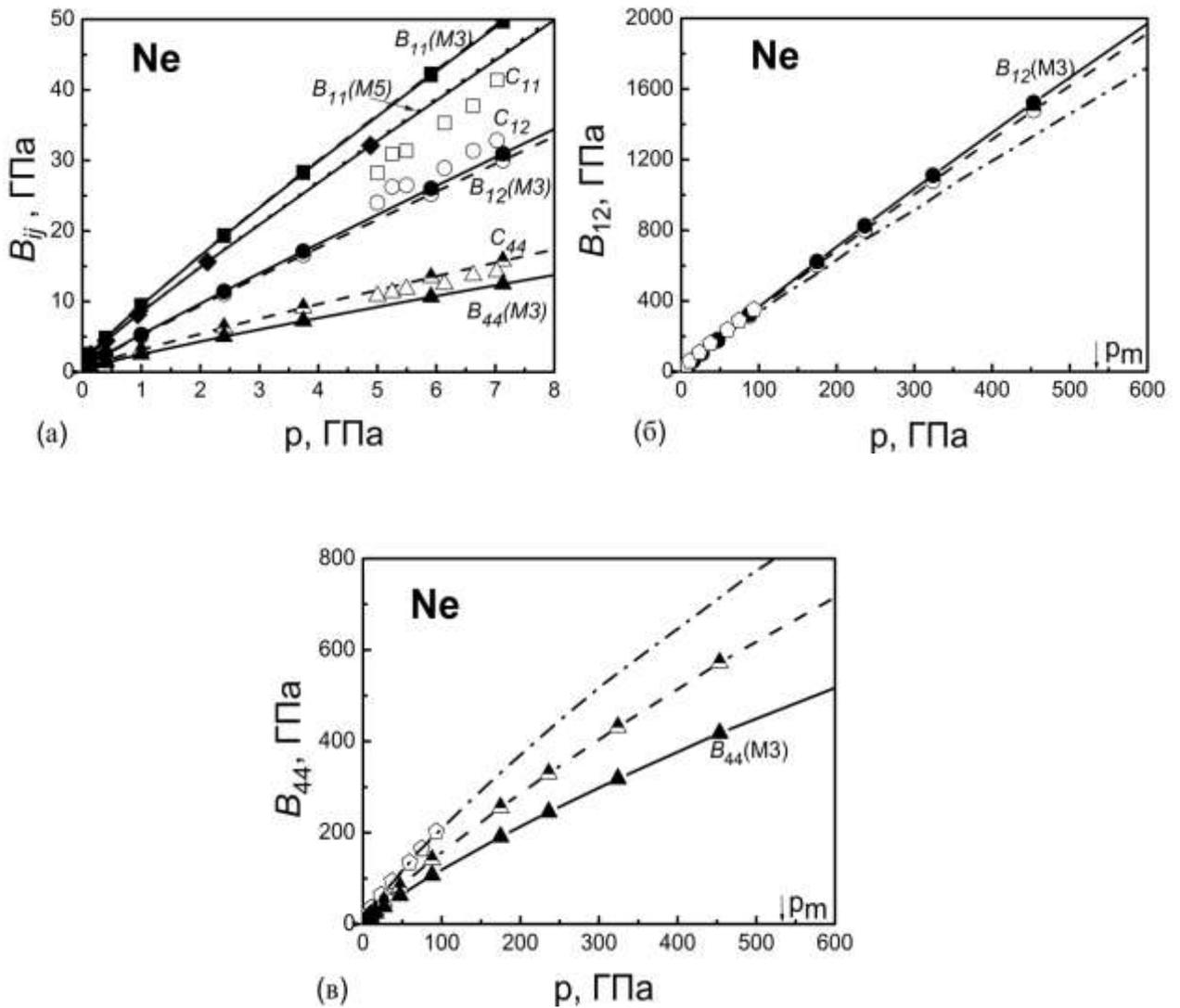


Рис.3.3 Барические зависимости модулей упругости Бирча [B_{ij} (а), B_{12} (б), B_{44} (в)] для Ne. Заполненные символы – настоящий расчет с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий $B_{ij} = B_{ij}^0(M3) + B_{ij}^t + B_{ij}^q$; заполненный ромб – настоящий расчет $B_{11} = B_{11}^0(M5) + B_{11}^t + B_{11}^q$; полузаполненные символы – расчеты $B_{ij}^0(M3)$ в модели M3 [76]; пунктирная линия – $B_{ij}^0(M5)$ в модели M5 [76]; пустые символы – эксперимент [61,63]; штрихпунктирная линия и пустой пятиугольник – расчеты в МВА [28] и в ТФП [40], соответственно. Стрелкой обозначена расчетная величина давления металлизации $p_m = 540$ ГПа [81,82].

На рис. 3.4 представлена зависимость отклонения от соотношения Коши δ от давления для Ne. Если сравнить с рис.2.4 (а) можно увидеть, что учет квадрупольного взаимодействия улучшает согласие с экспериментом [63], делая $\delta > 0$ и адекватно отражая функциональную зависимость $\delta^{\text{экс}}(p)$. Это привело к существенному отличию наших результатов от результатов других авторов, таких как *ab initio* расчеты в ТФП [40] и на основе эмпирических потенциалов [28].

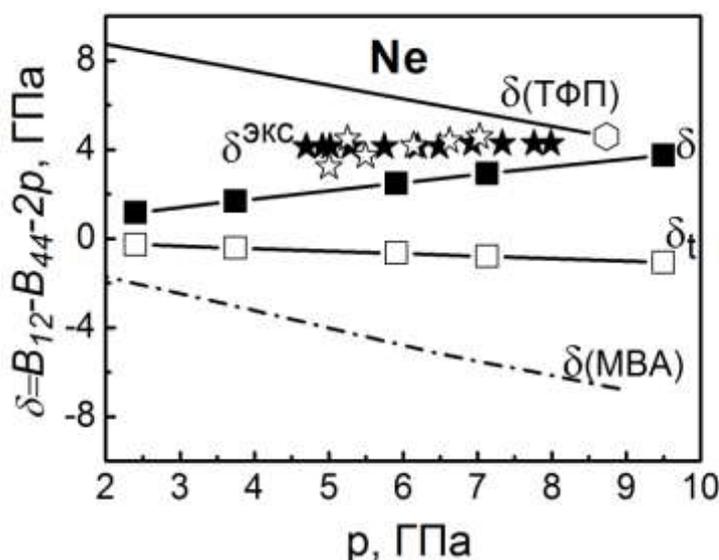


Рис. 3.4 Зависимость отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ для Ne от давления. Заполненный квадрат – настоящий расчет с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий; пустой квадрат – расчеты с учетом только трехчастичного взаимодействия (2.44); штрихпунктирная линия – расчеты в MBA [28] и пустой пятиугольник – *ab initio* расчеты в ТФП [40]. Заполненные звездочки – среднее экспериментальное значение [63]; пустые звездочки – эксперимент [61].

Проведенное *ab initio* исследование упругих свойств ГЦК-Ne для широкого интервала сжатия вплоть до области металлизации ($u = 0.77$, см.,

напр. [82]) позволило обосновать применение приближений для расчета параметров квадрупольной деформации электронных оболочек атомов. При этом определив функциональную зависимость $V_q(p)$, предлагается начальное значение взять из эксперимента $V_q^0 = V_q^{\text{экс}}$. Можно также воспользоваться точно рассчитанным параметром V_i и положить $V_q^0 = |V_i^0|$ ($p=0$) (см. пунктирную линию на рис.3.2(а)). Близость настоящих расчетов $\delta^{\text{теор}}$ при различных A_i к $\delta^{\text{экс}}$ демонстрирует устойчивость модели и контролируемость сделанных приближений.

Выводы

1. Неэмпирическая версия квантово-механической модели деформированных и поляризуемых атомов развивается для исследования упругих свойств атомарных кристаллов в широком интервале давлений. В адиабатическом потенциале кроме многочастичного взаимодействия рассматривается деформация электронных оболочек атома квадрупольного типа.
2. Получены общие выражения для параметров теории в гармоническом приближении, которые определяются через матричные элементы гамильтониана на волновых функциях основного и возбужденного состояний электронов атомов. Создан комплекс программ для точного расчета кулоновских интегралов – матричных элементов гамильтониана на s - и p -атомных орбиталях (а так же интегралов перекрытия этих орбиталей S , σ , $\tilde{\sigma}$).
3. Дано обоснование модели и приближений для определения параметров квадрупольной деформации электронных оболочек атомов. Параметры трехчастичного взаимодействия и квадрупольной деформации

электронных оболочек атома имеют один порядок величин (но противоположные знаки), поэтому при расчете каких либо свойств (в том числе упругих) сжатых атомарных кристаллов нельзя ограничиваться только трехчастичным взаимодействием.

4. Исследуются уравнения колебаний в длинноволновом приближении, на основании которых получены выражения для модулей упругости с учетом короткодействующего трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек атома справедливые при любых давлениях.
5. Модули упругости при любых давлениях формируются, в основном, парным взаимодействием. Объемный модуль B_{11} при учете трехчастичного и квадрупольного взаимодействий меняется незначительно, в B_{12} основную поправку вносит трехчастичное взаимодействие, а в B_{44} – квадрупольное. Отсюда следует, что в расчетах B_{ij} с помощью эмпирических потенциалов, по-видимому, неверно трехчастичную поправку определять из модуля B_{44} , как это сделано в МВА [28]. Поэтому получается, что при хорошем согласии рассчитанных в МВА B_{12} и B_{44} с экспериментальными значениями $B_{12}^{ЭК}$ и $B_{44}^{ЭК}$, их разность $\delta(p)$ не соответствует $\delta^{ЭК}(p)$.
6. Проведено исследование поведения вкладов трехчастичного и квадрупольного взаимодействий в отклонение от соотношения Коши δ для Ne в широком интервале давления. Установлено, что зависимость отклонения от соотношения Коши δ от давления есть результат двух конкурирующих взаимодействий – многочастичного и квадрупольного, проявляющегося в деформации электронных оболочек атомов при смещениях ядер. Показано, что эти вклады частично компенсируются, что обеспечивает для отклонения от соотношения Коши Ne положительную величину, слабо зависящую от давления в полном соответствии с экспериментом.

РАЗДЕЛ 4

УПРУГИЕ СВОЙСТВА АТОМАРНЫХ КРИОКРИСТАЛЛОВ С УЧЕТОМ ТРЕХЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ДЕФОРМАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ДАВЛЕНИЙ

В предыдущем разделе на основании общей теории, представленной в 3.1 и модели разработанной в 3.4, проведено количественное исследование упругих модулей Бирча и соотношения Коши для Ne в широком интервале давлений. Показано, что наблюдаемое отклонение от соотношения Коши $\delta(p)$ есть результат двух конкурирующих взаимодействий – многочастичного и квадрупольного, проявляющегося в деформации электронных оболочек атомов квадрупольного типа при смещениях ядер. *Ab initio* рассчитанные барические зависимости упругих модулей Бирча $B_{ij}(p)$ и отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ хорошо согласуются с экспериментом.

В этом разделе представим модули упругости Бирча для Ar, Kr и Xe, проведем исследование модулей упругости типа Фукса и упругой анизотропии Зенера атомарных крионокристаллов под давлением. Особое внимание будет уделено анализу соотношения Коши для сжатых кристаллов всего ряда Ne-Xe.

Коэффициент Зенера A_z , является наиболее известной мерой упругой анизотропии, который применяется для кубического монокристалла. Впервые это понятие было введено в 1947 году при исследовании β -латуни [96]. С течением времени, в литературе был описан широкий спектр единиц измерений упругой анизотропии. Авторы, наряду с коэффициентом Зенера для кубических кристаллов, использовали различные комбинации упругих постоянных для кристаллов с симметрией низшего порядка [40,97,98].

В 2006 Ледбеттер и Миглиори в работе [99] предложили способ вычисления упругой анизотропии, связанный с коэффициентом Зенера, который может быть применен ко всем кристаллическим систем, т. е. не зависящий от симметрии кристалла. Авторы, используя уравнение Кристоффеля, получили выражение для коэффициента анизотропии, как отношение максимальной и минимальной скорости сдвиговых звуковых волн. Для кристаллов с кубической симметрией этот коэффициент равен коэффициенту Зенера.

Недавно был предложен "Универсальный индекс упругой анизотропии" A^U , который определяется через сдвиговые и объемные модули, различным образом усредненные [100]. В случае изотропности материала этот индекс равен нулю.

Коэффициент упругой анизотропии Зенера A_Z для кристаллов с кубической симметрией, определяемый как отношение двух сдвиговых модулей Фукса, будет исследован в настоящем разделе для кристаллов Ne, Ar, Kr и Xe в широком интервале давлений.

4.1. Модули упругости типа Бирча сжатых кристаллов Ar, Kr и Xe в модели деформируемых атомов

В предыдущем разделе были получены выражения для модулей упругости Бирча B_{ij} (3.27), в которых выделены вклады от трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек квадрупольного типа (3.38).

$$B_{ij} = B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q$$

Параметры, необходимые для расчета модулей упругости B_{ij} (3.27) и отклонения от соотношения Коши (3.30) приведены в *Таблице 4.1.* для ряда кристаллов Ne-Xe в зависимости от сжатия. Для сравнения мы в таблице приводим параметры парного взаимодействия, определяемые выражениями (2.40), (2.41) (см. так же [76]). Как видно из таблицы параметр квадрупольной деформации электронных оболочек V_q и трехчастичные параметры имеют один порядок. Относительная роль трехчастичного взаимодействия растет от Ne к Xe и составляет 0.5%, 2.6%, 4.7% и 7.4%, соответственно. В работе [101] вклад трехчастичного взаимодействия в энергию связи для Xe составляет 7% в хорошем согласии с нашими расчетами.

В кристаллах Ar, Kr и Xe, как и в Ne, вклады B'_{11} и B^q_{11} в значительной степени компенсируются, модуль $B_{11} \approx B^0_{11}$. Основное отличие B_{12} от B^0_{12} определяется вкладом трехчастичного взаимодействия B'_{12} , которое положительно. Вклад в сдвиговый модуль B_{44} за счет квадрупольной деформации электронных оболочек атома $B^q_{44} < 0$ и значительно больше по величине, чем B^t_{44} ($|B^q_{44}| > |B^t_{44}|$). Данный анализ справедлив для всех КИГ при любых давлениях. Однако сравнительная величина вкладов B^t_{ij} , B^q_{ij} растет в ряду Ne, Ar, Kr, Xe [3,4,5,7,102]. Наиболее наглядно суммарные вклады трехчастичного и квадрупольного взаимодействий в модули упругости B_{ij} представлены на нижеследующих рисунках.

Таблица 4.1.

Безразмерные параметры парного короткодействия H_0 , G_0 , F , E (модель МЗ),
трехчастичного δG , δH , R_t , V_t и квадрупольного V_q взаимодействий в
зависимости от сжатия u .

u	p , ГПа	$K(p)$, ГПа	$H_0 \cdot 10^2$	$G_0 \cdot 10^2$	$F \cdot 10^2$	$E \cdot 10^2$	$\delta G \cdot 10^2$	$\delta H \cdot 10^2$	$R_t \cdot 10^2$	$V_t \cdot 10^2$	$V_q \cdot 10^2$
Ne: $V_q^0 = V_q^{exp} = 0,012$ ($p=4,6954$ ГПа), $A_i=0,5$											
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: $V_q^0 = V_q^{exp} = 0,0286$ ($p=1,338466$ ГПа), $A_i=0,1$											
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
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: $V_q^0 = V_q^{exp} = 0,029$ ($p=0,6163$ ГПа), $A_i=0,6$											
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
Xe: $V_q^0 = V_q^{exp} = 0,05$ ($p=0,451$ ГПа), $A_i=0,45$											
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

На рис. 4.1(а-в) – 4.3 (а-в) показаны модули упругости Бирча для кристаллов Ar, Kr и Xe. Согласие теории и эксперимента для модулей упругости хорошее и зависит от модели расчета B_{ij}^0 . Модель М1 лучше всего подходит в качестве базовой для расчета B_{12}^0 . Учет добавок B_{12}^t и B_{12}^q улучшает согласие теории и эксперимента. На основе модели М3 рассчитанные B_{ij}^0 лучше всего согласуются с экспериментом для Xe, а учет трехчастичного взаимодействия и квадрупольной деформации электронных оболочек несколько ухудшает это согласие.

Модули B_{12} и B_{44} представлены в широком интервале давления до области металлизации (см. рис 4.1 (б,в) – 4.3(б,в)). Наши результаты для B_{12} и результаты других авторов (*ab initio* расчеты в ТФП [40], и с помощью метода встроенного атома МВА на основе эмпирических потенциалов [28]) хорошо согласуются между собой при не слишком больших давлениях.

Как видно из рис. 4.1(б) – 4.3(б) результаты расчета B_{12} в модели МВА попадают в интервал между нашими результатами, полученными в моделях М1 и М3. В тяжелых КИГ наши расчеты B_{44} с учетом деформации электронных оболочек B_{44}^q и трехчастичного взаимодействия B_{44}^t ложатся ниже, чем расчеты B_{44} в ТФП и эмпирической модели МВА с учетом только трехчастичного взаимодействия. Однако именно учет B_{44}^q обеспечивает $B_{44} \leq 0$ при 75 ГПа, что соответствует переходу Xe из ГЦК в ГПУ фазу [103].

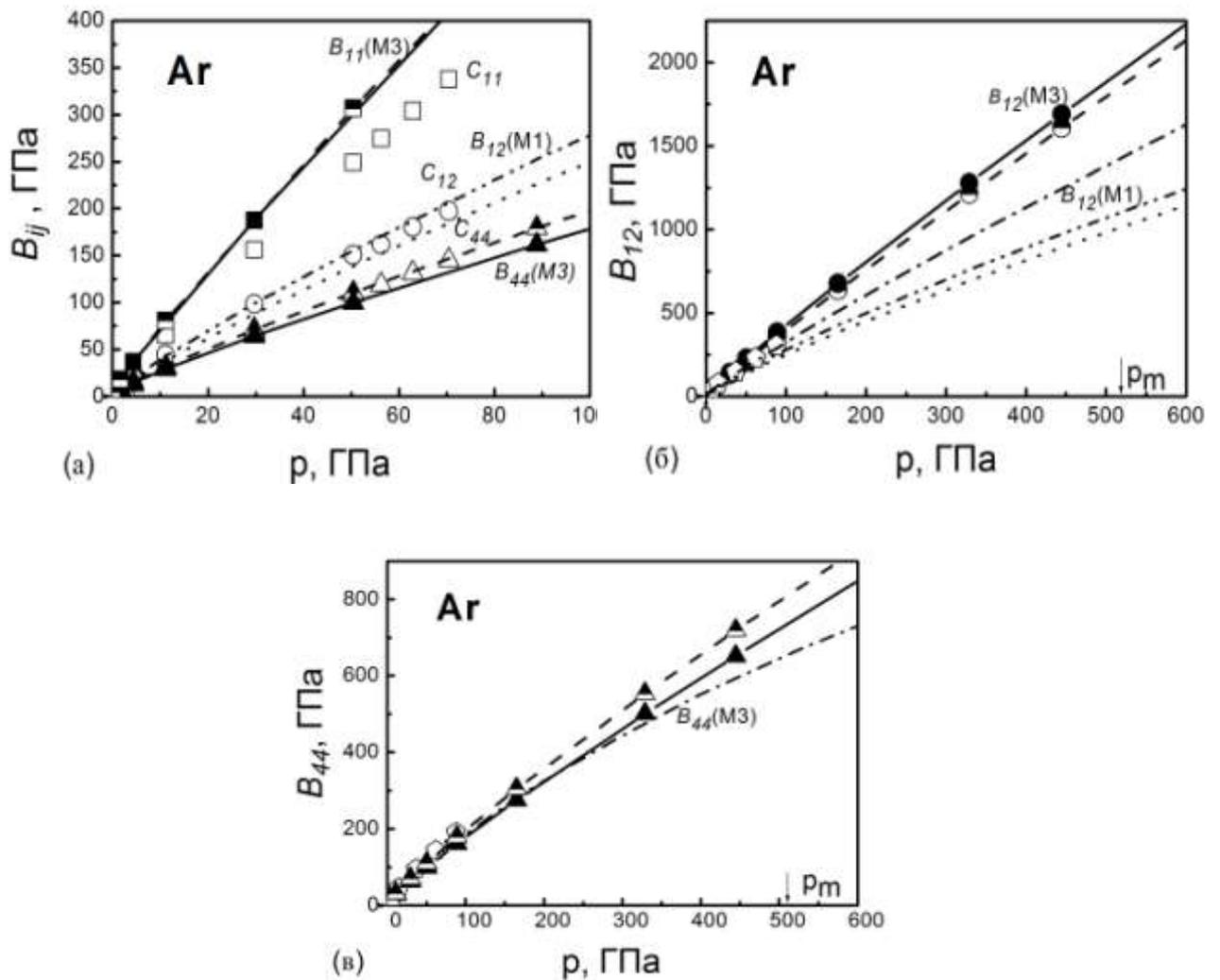


Рис. 4.1. Барические зависимости модулей упругости Бирча [B_{ij} (а), B_{12} (б), B_{44} (в)] для Ar. Заполненные символы – настоящий расчет с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий $B_{ij} = B_{ij}^0(M3) + B_{ij}^t + B_{ij}^q$; штрихпунктирная линия с 2 точками – настоящий расчет $B_{11} = B_{11}^0(M1) + B_{11}^t + B_{11}^q$; полузаполненные символы – расчеты $B_{ij}^0(M3)$ в модели M3 [76]; пунктирная линия – $B_{11}^0(M1)$ в модели M1 [76]; штрихпунктирная линия и пустой пятиугольник – расчеты в МВА [28] и в ТФП [40], соответственно; пустые символы – эксперимент [21]. Стрелкой обозначена расчетная величина давления металлизации $p_m = 510 \text{ ГПа}$ [42].

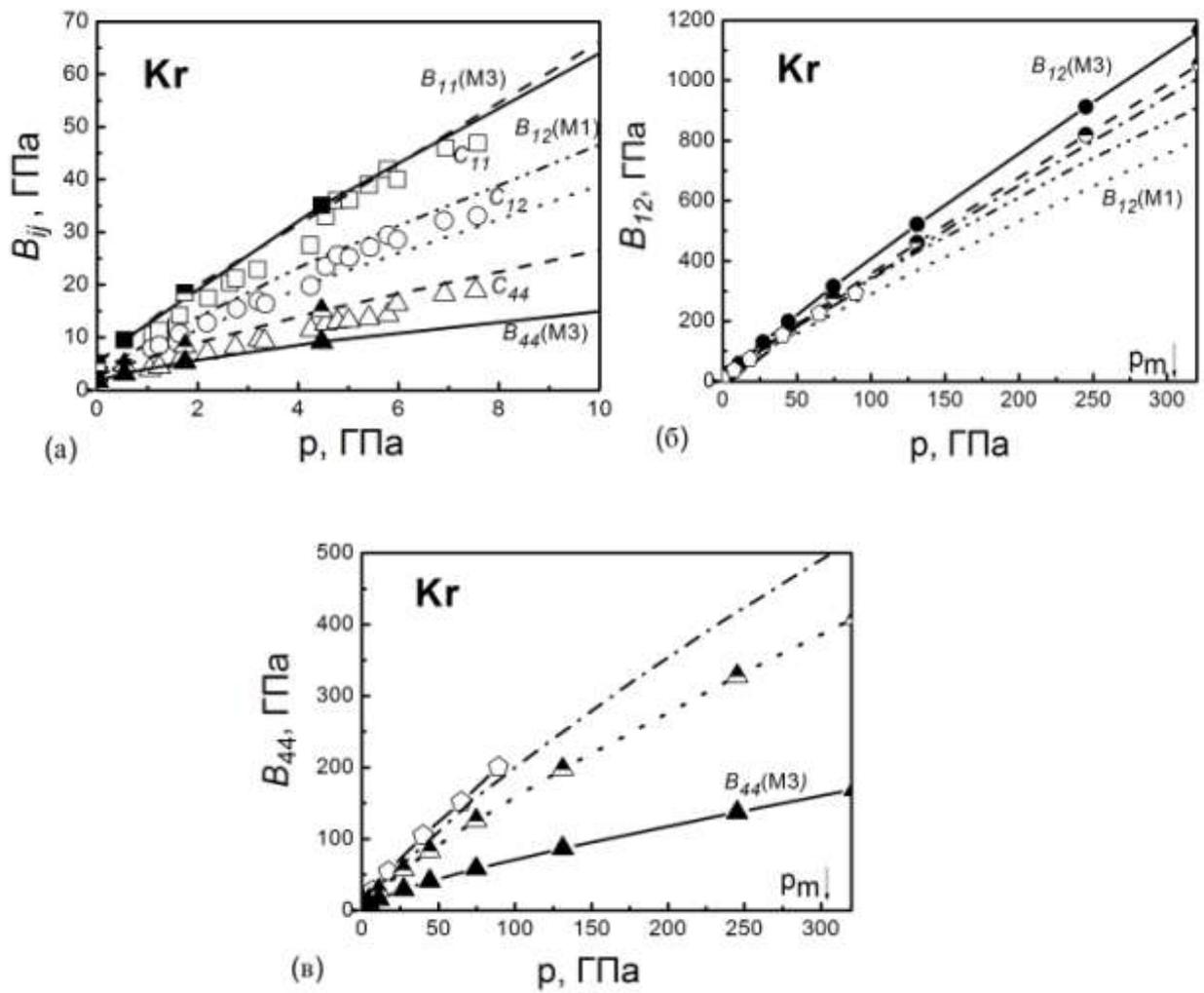


Рис. 4.2. Барические зависимости модулей упругости Бирча [B_{ij} (а), B_{12} (б), B_{44} (в)] для Kr. Пустые символы – эксперимент [84]. Остальные обозначения см. на рис.4.1. Стрелкой обозначена расчетная величина давления металлизации $p_m = 310$ ГПа [42].

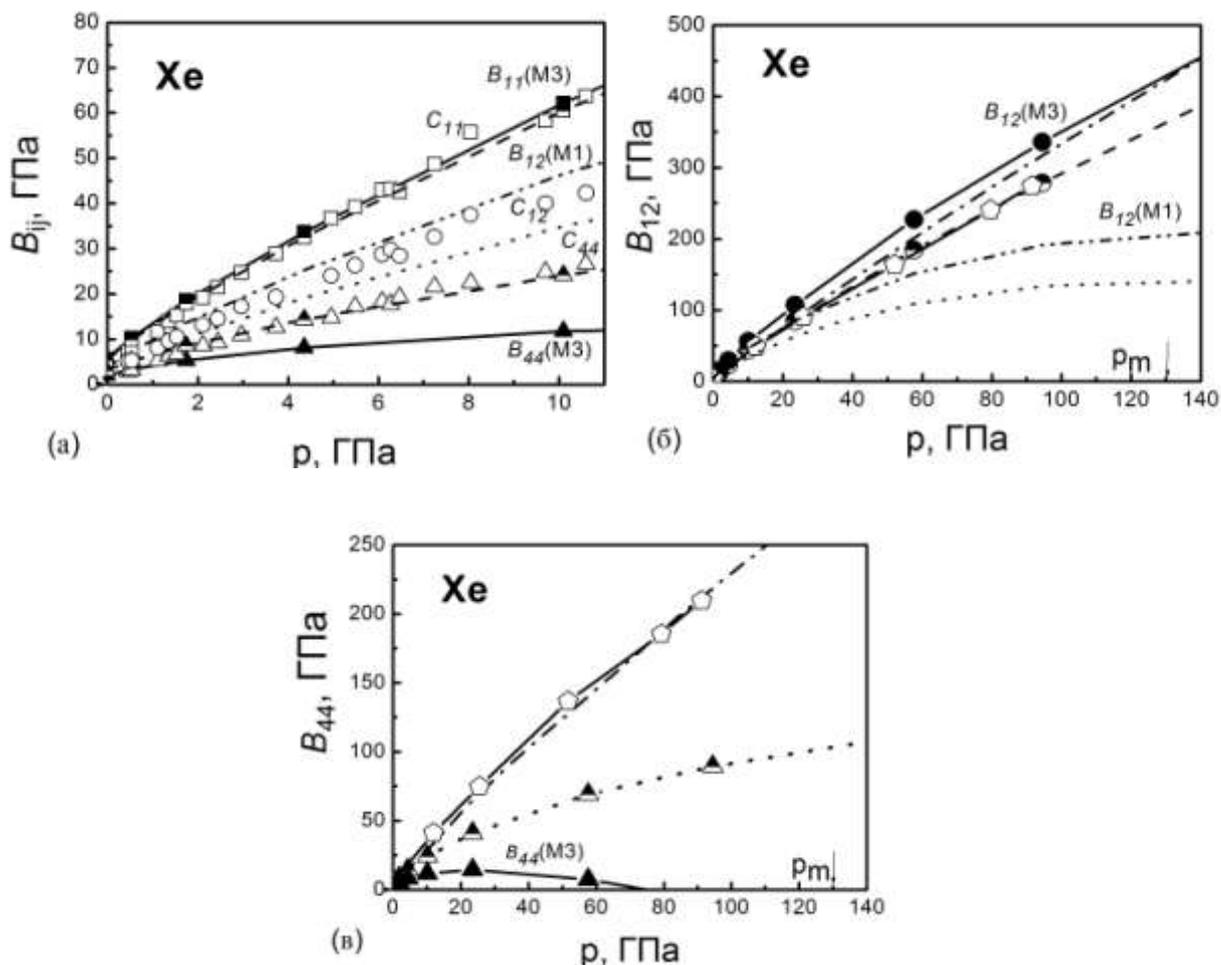


Рис.4.3. Барические зависимости модулей упругости Бирча [B_{ij} (а), B_{12} (б), B_{44} (в)] для Хе. Пустые символы – эксперимент [63]. Остальные обозначения см. на рис.4.1. Стрелкой обозначена расчетная величина давления металлизации p_m от 121 до 138 ГПа [103,104].

Отметим, что при высоком давлении учет трехчастичного и квадрупольного взаимодействия приводит к нарушению линейной барической зависимости, характерной для $B_{ij}^0(p)$ [5,76].

Представленные рис.3.3, 4.1-4.3 показывают, что достаточно хорошее согласие с экспериментом модулей B_{ij} можно получить как с помощью *ab initio* расчетов, так и используя эмпирические потенциалы. Более того, наши расчеты B_{ij}^0 в модели М3 на основе парного потенциала [76] так же хорошо

согласуются с экспериментальными B_{ij} . Основным критерием правильности построения теории в данном случае может служить адекватное воспроизведение зависимости $\delta(p)$ для всего ряда кристаллов Ne-Xe (см. далее подраздел 4.3).

4.2. Модули упругости типа Фукса и упругая анизотропия Зенера в сжатых кристаллах инертных газов

При больших деформациях, таких как всесторонне сжатие, одноосные сжатия и сдвиги вместо модулей упругости Бирча удобно использовать модули типа Фукса, представляющие собой производную свободной энергии по параметрам деформации.

Используя связь между модулями упругости (1.31) запишем модули типа Фукса B_{ij} в виде

$$\begin{aligned} B_{11} &= \frac{e^2}{6a^4} [2G - H - 2F + 2E - V_t - 2.710107B]; \\ B_{33} &= \frac{e^2}{8a^4} [G + 4H + 8F + 2E - 2V_q + V_t - 0.231934B]; \\ B_{44} &= \frac{e^2}{4a^4} [G + 2H + 4F - 8V_q + V_t - 0.52494B]. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Модули Фукса (4.1) можно представить как

$$\begin{aligned} B_{ij} &= B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q; \\ B_{11}^t &= \frac{1}{3} K(p) [2\delta G - \delta H - V_t], \quad B_{11}^q = 0, \quad K(p) = \frac{e^2}{2a^4}, \\ B_{33}^t &= \frac{1}{4} K(p) [\delta G + 4\delta H + V_t], \quad B_{33}^q = K(p) \left[-\frac{1}{2} V_q \right], \\ B_{44}^t &= \frac{1}{2} K(p) [\delta G + 2\delta H + V_t], \quad B_{33}^q = K(p) [-4V_q]. \end{aligned} \quad (4.2)$$

На рис. 4.4(а-в) приведены результаты расчетов модулей упругости Фукса V_{ij} с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий в зависимости от сжатия u для Ne, Ar, Kr и Xe.

Как видно из рис. 4.4(а) согласие теоретической величины V_{11} и экспериментальной [105] хорошее и зависит от выбора модели расчета парного потенциала. Так для Ne в качестве базовой необходимо использовать модель M5 [76], для Ar – M1, а для тяжелых кристаллов инертных газов Kr и Xe – M3 [76].

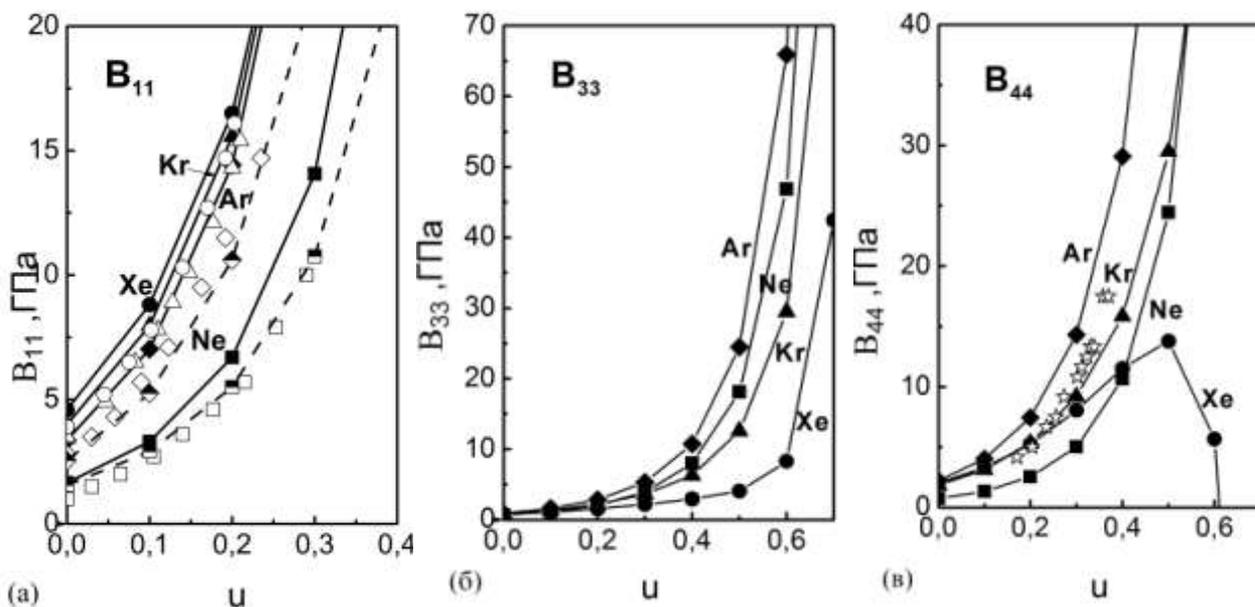


Рис.4.4 (а-в). Зависимость модулей Фукса V_{11} (а), V_{33} (б), V_{44} (в) от сжатия u для кристаллов Ne, Ar, Kr, Xe. Заполненные символы – настоящий расчет с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий $V_{ij} = V_{ij}^0(M3) + V_{ij}^t + V_{ij}^q$, полузаполненный квадрат – $V_{11} = V_{11}^0(M5) + V_{11}^t + V_{11}^q$ для Ne [76], полузаполненный ромб – $V_{11} = V_{11}^0(M1) + V_{11}^t + V_{11}^q$ для Ar; пустые символы (квадрат, ромб, треугольник и круг) – экспериментальные значения V_{11} для Ne, Ar, Kr и Xe, соответственно [105]; звездочка – экспериментальное значение V_{44} для Kr [84].

В отклонениях теории (расчет на основе моделей М3 и М5) от эксперимента заметна определенная тенденция: теоретический модуль B_{11} ложиться несколько выше экспериментальных кривых для всего ряда Ne-Xe.

Зависимость сдвигового модуля B_{33} от сжатия имеет тот же характер, что и $B_{11}(u)$, хотя монотонность в ряду Ne, Ar, Kr, Xe нарушается (рис.4.4(б)).

В Хе при сжатиях $u = 0.6$ сдвиговый модуль B_{44} обращается в нуль. Это указывает на появление абсолютной неустойчивости и необходимости фазового перехода. Действительно такой переход был экспериментально обнаружен в [106]. Это переход из ГЦК- в ГПУ-фазу при 75 ГПа непосредственно перед металлизацией, происходящей при $u = 0.65$ (132 ГПа) [103].

Анизотропия является следствием того, что в структуре кристалла в разных направлениях различны расстояния и силы связи между атомами и проявляется тем сильнее, чем ниже симметрия кристаллов. Количественно упругую анизотропию оценивают по максимальному различию модулей упругости. Так коэффициент упругой анизотропии Зенера A_Z для кристаллов с кубической симметрией определяется как отношение двух сдвиговых модулей Фука

$$A_Z = \frac{B_{44}}{B_{33}}; \quad (4.3)$$

$A_Z=1$, если материал изотропный. Модуль B_{44} относится к сдвигу всей плоскости (100) в произвольном направлении, а B_{33} к сдвигу через плоскости (110) в направлении $[1\bar{1}0]$ [96].

На рис. 4.5(а-г) упругая анизотропия Зенера A_Z представлена как функция давления для Ne, Ar, Kr и Хе. Для экспериментальных данных Ne характерно быстрое уменьшение от 4,9 при $p=5$ ГПа до 3,6 при $p=7$ ГПа [61].

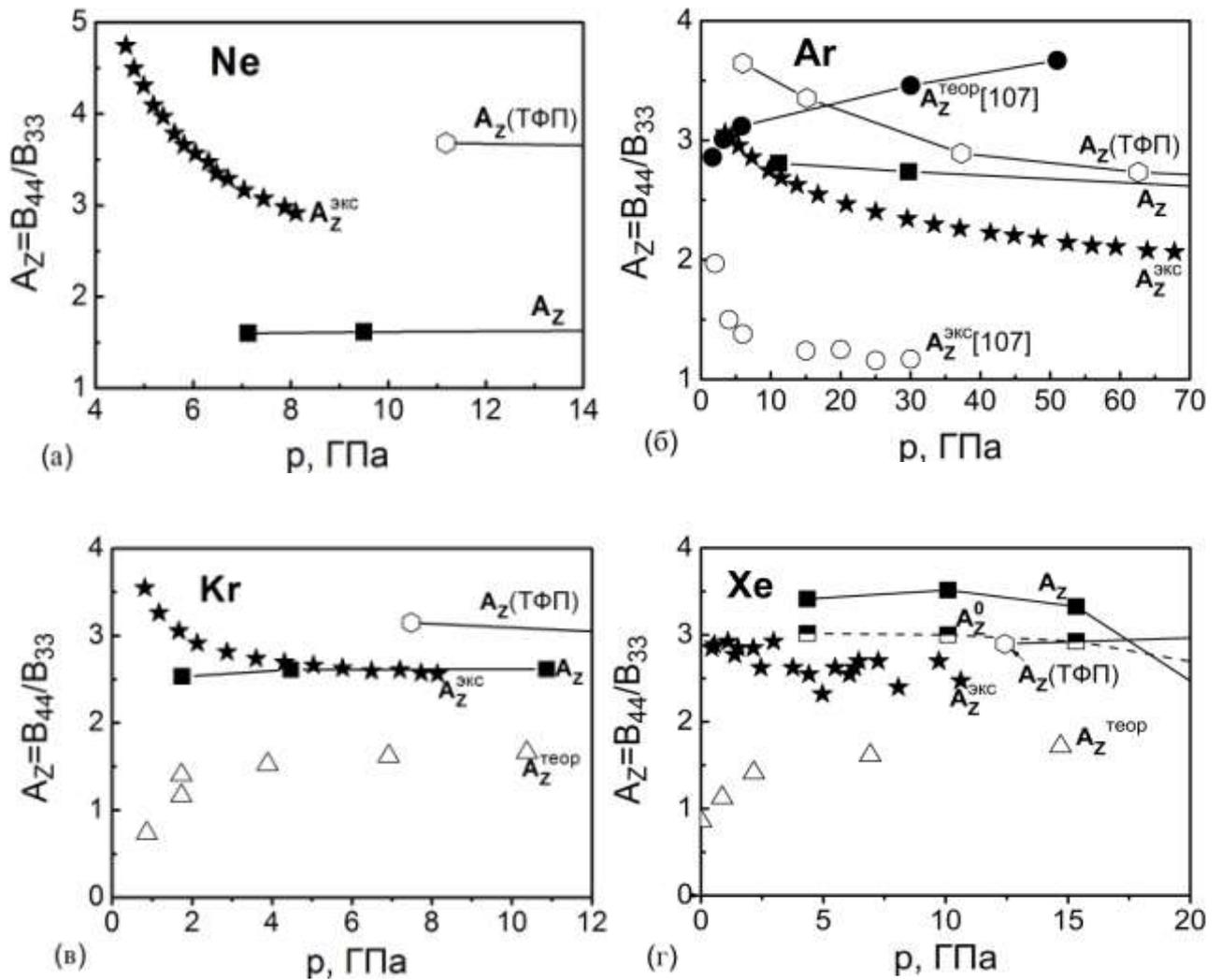


Рис. 4.5 (а-г). Зависимость коэффициента упругой анизотропии Зенера A_Z от давления для Ne (а), Ar (б), Kr (в) и Xe (г). Заполненный квадрат – настоящий расчет с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий; полузаполненный квадрат – наш расчет на основе парного потенциала; пустой пятиугольник – расчет в ТФП [40]; звездочки – эксперимент для Ne [61], Ar [21], Kr [84], Xe [63]; заполненный круг – теоретический расчет A_Z полученный в работе [107]; пустой круг – эксперимент [107]; пустой треугольник – расчет полученный в работе [30]

Как видно из рис. 4.5(а) наш расчет A_z для Ne расположен ниже экспериментальной кривой [61] и расчетов в теории функционала плотности ТФП [40].

Экспериментальная зависимость коэффициента Зенера A_z от давления была определена до 30 ГПа [107] и 70 ГПа [21] для Ar, и до 8 ГПа [84] для Kr. На рис. 4.5(б, в) видно, что полученные нами значения A_z ложатся между 2.8 и 2.5 и с ростом давления стремятся к изотропному пределу $A_z = 1$. Как можно увидеть, наши результаты для Ar и Kr согласуются с экспериментом [21,84] и расчетами других авторов [40, 107] довольно хорошо. На примере Ar хорошо видно различие в экспериментальных данных полученных группами авторов Шимизу и др. [21] и Гримсдич и др.[107]. Это различие объясняется тем, что авторы [107,108] измеряли барическую зависимость продольной акустической скорости для произвольных неизвестных направлений в монокристаллах Ar и Kr без определения ориентации кристалла. В отличие от них Шимизу с коллегами [21,61,63,84] при измерении модулей упругости проводили идентификацию ориентации кристалла для каждого давления.

Как видно на рис. 4.5 (г), наш расчет A_z для сжатого Xe, основанный на парном потенциале, находится в хорошем согласии с экспериментом [63], и соответствует классической зависимости $A_z(p)$. Рассчитанные величины A_z с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий, ложатся несколько выше, чем экспериментальные данные, и начиная с 15 ГПа быстро стремятся к нулю, демонстрируя неустойчивость ГЦК-фазы. В работе [106] при рентгеновском исследовании сжатого Xe, было показано, что ГЦК-Xe начиная с $p=14$ ГПа превращается в промежуточную плотноупакованную фазу, а затем полностью преобразуется на ГПУ структуру при 75 ГПа.

Как можно увидеть из рис.4.5(а-г) общим для экспериментальных результатов всего ряда Ne-Xe [21,61,63,84,107], является уменьшение

коэффициента упругой анизотропии Зенера A_z с ростом давления и стремление к изотропному пределу $A_z = 1$. Однако, как отмечается в работах [45,30], для КИГ характерно увеличение теоретической упругой анизотропии с ростом давления, что противоречит эксперименту. Результат расчетов коэффициента упругой анизотропии Зенера в широком интервале давления (сжатия) представлен в *Таблице 4.2* и на рис.4.6.

Таблица 4.2

Коэффициент упругой анизотропии Зенера A_z с учетом многочастичного взаимодействия и квадрупольной деформации электронных оболочек атома.

u	Ne		Ar		Kr		Xe	
	p, ГПа	A_z	p, ГПа	A_z	p, ГПа	A_z	p, ГПа	A_z
0	0.12577	1.077625	0.016293	2.434	0.003	2.175	-0.034	2.7025
0.1	0.39583	1.160236	0.507104	2.560	0.543	2.340	0.527	3.0353
0.2	0.99819	1.22918	1.650368	2.651	1.749	2.464	1.740	3.3602
0.3	2.40156	1.285417	4.358211	2.703	4.468	2.533	4.349	3.6952
0.4	5.9108	1.32799	11.12668	2.702	10.870	2.523	10.096	3.9254
0.5	15.64443	1.352117	29.70535	2.629	27.190	2.349	23.454	2.4811
0.6	47.04933	1.344672	88.87489	2.452	74.576	1.977	57.653	0.6841
0.7	174.8627	1.272939	328.9479	2.137	245.234	1.447	-	-
0.8	952.7774	1.058673	1842.881	1.662	-	-	-	-

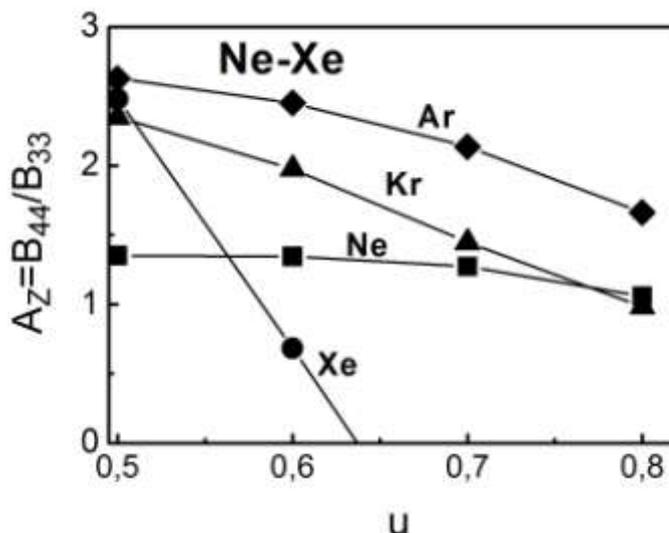


Рис. 4.6. Зависимость коэффициента упругой анизотропии Зенера A_Z от сжатия для кристаллов ряда Ne-Xe. Заполненный квадрат, ромб, треугольник и круг – настоящий расчет с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий для Ne, Ar, Kr и Xe, соответственно.

Полученные нами величины A_Z постепенно увеличиваются до определенного сжатия, подобно другим теоретическим работам [45,30,107]. Однако, у нас в отличие от этих работ, начиная с сжатий $u = 0.6$ в легких кристаллах Ne и Ar, $u = 0.4$ в Kr и $u = 0.5$ в Xe наблюдается уменьшение A_Z и стремление его к изотропному пределу $A_Z = 1$, что соответствует эксперименту.

4.3. Отклонение от соотношения Коши в сжатых кристаллах ряда Ne-Xe

Как уже упоминалось ранее, основной вклад во все модули упругости вносит парное взаимодействие. Даже в сдвиговых модулях Бирча B_{12} и B_{44} роль трехчастичного и эффектов деформации электронных оболочек маскируется более значительным парным взаимодействием. В расчетах B_{ij} с использованием эмпирических потенциалов традиционно параметр

трехчастичной корреляции определяется из условия $B_{44}^{теор} = B_{44}^{эк}$, что принципиально неверно. Как мы показали (см. формулу (3.38)), поправка к B_{44}^0 определяется не трехчастичным взаимодействием, а эффектом деформации электронных оболочек в квадрупольном приближении. Игнорирование этого обстоятельства, по нашему мнению, приводит к несоответствию рассчитанных $\delta(p)$ с экспериментом, хотя модули $B_{12}(p)$ и $B_{44}(p)$ согласуются с экспериментом достаточно хорошо. Роль трехчастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек проявляется в барической зависимости отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ в наиболее рафинированном виде.

Рис. 4.7 представляет зависимость отклонения от соотношения Коши δ от давления для Ag (а), Kr (б), Xe (в). Из рис. 4.7 (а) видно, что наши расчеты $\delta = \delta_t + \delta_q$ очень близки к многочастичным расчетам $\delta(p)$, в особенности к результату, полученному в работе [62]. В случае кристаллического Ag для адекватного описания зависимости $\delta(p)$ достаточно учета только многочастичного взаимодействия.

Рис. 4.7(б, в) представляет зависимость δ от давления для тяжелых КИГ. Наши расчеты хорошо (в пределах ошибки измерений) согласуются с экспериментальными данными. В Kr и Xe полученная величина δ имеет слабую зависимость от давления, что существенно отличает наши результаты от результатов других авторов [28,40]. Результаты *ab initio* расчета в ТФП [40] и эмпирической модели МВА [28] близки к эксперименту только при $p=0$, с увеличением давления наблюдается принципиальное расхождение.

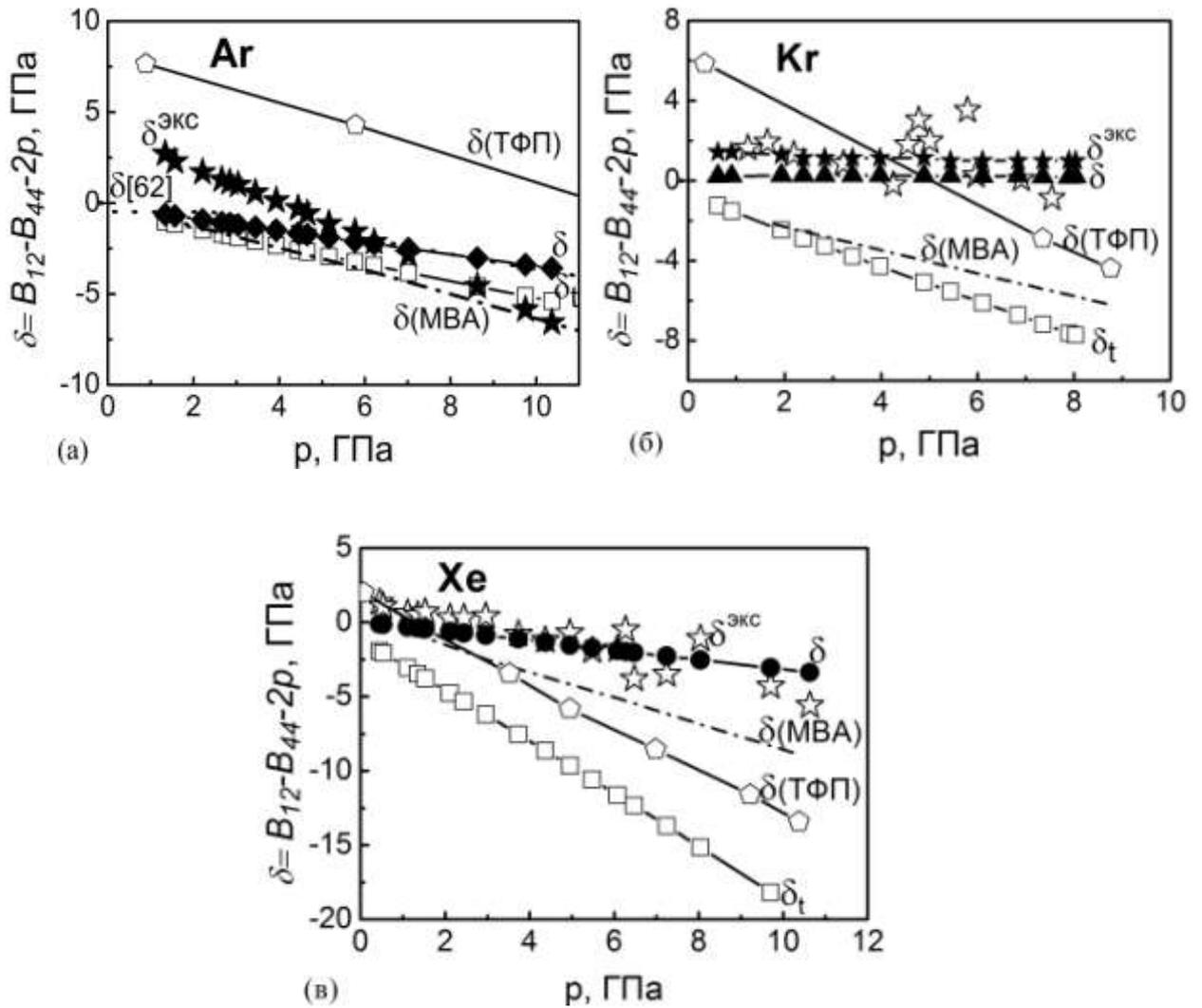


Рис.4.7 Барическая зависимость отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ для Ar (а), Kr (б), Xe (в). Заполненные ромб, треугольник и круг – настоящие расчеты с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий ($\delta = \delta_i + \delta_q$) для Ar ($A_i=0,1$), Kr ($A_i=0,6$) и Xe ($A_i=0,45$) соответственно; пустой квадрат – расчет с учетом только трехчастичного взаимодействия $\delta(p) = \delta_i(p)$; штрихпунктирная линия – расчет в МВА [28], пунктирная линия – результат полученный в работе [62] и пустой пятиугольник – расчет в ТФП [40], пустые звездочки – эксперимент Kr [84] и Xe [63] соответственно; заполненные звездочки – среднее экспериментальное значение [21, 63]

Как видно из сводного рис. 4.8(а) отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ для кристаллов ряда Ne-Xe, учет только трехчастичного взаимодействия приводит к соотношению $\delta_t^{Ne} > \delta_t^{Ar} > \delta_t^{Kr} > \delta_t^{Xe}$, подобно расчетам в ТФП [40] и не воспроизводит наблюдаемую на эксперименте нерегулярную зависимость $\delta^{Ne} > \delta^{Kr} > \delta^{Xe} > \delta^{Ar}$ [63]. В случае Ar преобладает многочастичное взаимодействие, сжатый Ar имеет отрицательное отклонение от соотношения Коши, абсолютная величина которого увеличивается с ростом давления [6]. 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 [5] (см. рис. 4.8(б)). Это связано с тем, что для адекватного описания экспериментальной зависимости $\delta(p)$ в Ne, Kr и Xe необходимо учитывать также и деформацию электронных оболочек в квадрупольном приближении. Зависимость отклонения от соотношения Коши δ от давления есть результат двух конкурирующих взаимодействий – многочастичного и квадрупольного, проявляющегося в деформации электронных оболочек атомов при смещениях ядер. В случае Ne, Kr и Xe вклады этих взаимодействий в значительной степени компенсируются, что обеспечивает для $\delta(p)$, слабую зависимость от давления в полном соответствии с экспериментом.

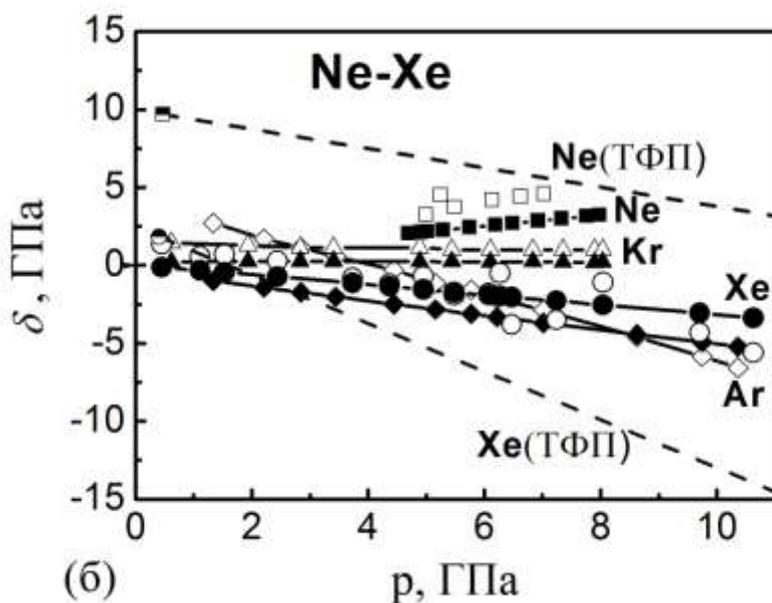
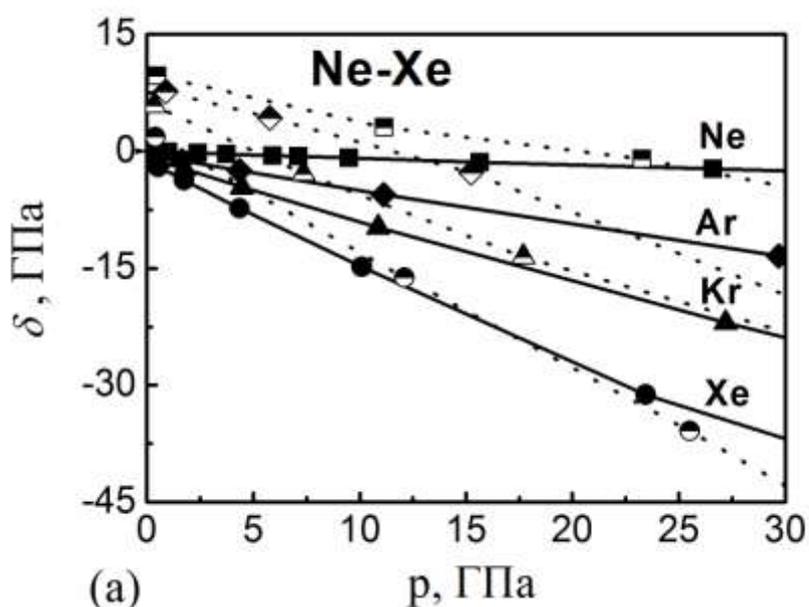


Рис.4.8. Зависимость отклонения от соотношения Коши от давления для Ne, Ar, Kr и Xe. (а) заполненные символы – расчеты $\delta(p) = \delta_i(p)$ без учета квадрупольного взаимодействия ($\delta_q = 0$); полузаполненные символы – *ab initio* расчеты в ТФП [40]. (б) заполненные символы – настоящий расчет $\delta(p) = \delta_i(p) + \delta_q(p)$; пустые символы – эксперимент $\delta(p)$ для Ne [61], Ar [21], Kr [84] и Xe [63]; остальные обозначения те же, что на части (а).

Адекватное воспроизведение индивидуальной зависимости $\delta(p)$ для каждого кристалла ряда Ne-Xe позволяет выявить наиболее важные взаимодействия в них, т.е. структуру межатомных потенциалов, и может служить основным критерием правильности построения теории упругих свойств атомарных кристаллов под давлением.

Выводы

1. Проведенный анализ расчетов и измерений модулей упругости напряженного кристалла показал, что межатомный потенциал с учетом трехчастичного взаимодействия и квадрупольной деформации электронных оболочек атомов отражает все существенные черты поведения кристаллов инертных газов под давлением.
2. Показано, что параметры трехчастичного и квадрупольного взаимодействий имеют один порядок, однако, $|V_t| < V_q$ для Ne и $|V_t| > V_q$ для остальных кристаллов, что свидетельствует о необходимости совместного учета этих взаимодействий. Относительная роль трехчастичного взаимодействия растет в ряду Ne-Xe и составляет 0.5%, 2.6%, 4.7%, 7.4%, соответственно.
3. В кристаллах Ar, Kr и Xe, как и в Ne, 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 ($|B_{44}^q| > |B_{44}^t|$). Сравнительная величина вкладов B_{ij}^t , B_{ij}^q растет в ряду Ne, Ar, Kr, Xe.

4. Линейная барическая зависимость модулей упругости при высоком давлении характерная для модулей Бирча $B_{ij}^0(p)$, рассчитанных на основе парного потенциала, нарушается при учете трехчастичного и квадрупольного взаимодействий. Это обеспечивает обращение в нуль сдвигового модуля B_{44} для Хе при 75ГПа, что соответствует ГЦК-ГПУ переходу.
5. Рассчитанная величина коэффициента упругой анизотропии Зенера A_z постепенно увеличивается до определенного сжатия. Однако начиная с сжатий $u=0.6$ в легких кристаллах, $u=0.4$ в Кг и $u=0.5$ в Хе наблюдается уменьшение A_z , в отличие от других теоретических работ, и стремление его к изотропному пределу $A_z=1$, что соответствует эксперименту.
6. Полученные нами расчеты показали, что при отличном от нуля давлении барические зависимости $\delta(p)$ для тяжелых кристаллов Кг и Хе занимают промежуточное положение между $\delta(p)$ для легких кристаллов Не и Аг в полном соответствии с экспериментом.
7. Индивидуальная зависимость отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ для каждого из кристаллов есть результат двух конкурирующих взаимодействий – многочастичного и квадрупольного, проявляющегося в деформации электронных оболочек атомов квадрупольного типа при смещениях ядер.
8. Показано, что δ не зависит от параметров парного потенциала. Это делает его незаменимым тестом для проверки роли многочастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек.
9. Адекватное воспроизведение экспериментальной барической зависимости отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ может служить основным критерием правильности построения теории упругих свойств сжатых атомарных кристаллов.

ВЫВОДЫ

Проведенный анализ расчетов модулей упругости сжатых кристаллов показал, что межатомный потенциал с учетом трехчастичного взаимодействия и квадрупольной деформации электронных оболочек атомов отражает все существенные черты поведения кристаллов инертных газов под давлением.

Основные результаты диссертации заключаются в следующем:

1. Проведено *ab initio* исследование многочастичного взаимодействия, связанного с перекрытием электронных оболочек атомов, в короткодействующем потенциале отталкивания. Предложена простая форма трехчастичного взаимодействия на основе *ab initio* расчетов короткодействующего отталкивания в рамках метода Хартри-Фока, которая не имеет ни вариационных, ни подгоночных параметров.

2. Количественно исследована деформация электронных оболочек атома квадрупольного типа. Параметры трехчастичного и квадрупольного взаимодействий выражены через интегралы перекрытия атомных орбиталей соседних атомов и их производные, и имеют один порядок величин.

3. Показано, что в случае кристаллического Ar преобладает многочастичное взаимодействие.

4. Показано, что основной вклад в модули упругости, независимо от величины давления, вносит парное взаимодействие. А именно, объемный модуль B_{11} при учете трехчастичного и квадрупольного взаимодействий практически не изменяется, в сдвиговом модуле B_{12} основную поправку к парному взаимодействию вносит трехчастичное взаимодействие, в модуле B_{44} – квадрупольное.

5. В области высокого давления линейная барическая зависимость модулей упругости Бирча, рассчитанных на основе парного потенциала, нарушается при учете трехчастичного и квадрупольного взаимодействий. Это обеспечивает обращение в нуль сдвигового модуля B_{44} для Хе при 75 ГПа, что соответствует ГЦК-ГПУ переходу, наблюдаемого экспериментально.

6. Показано, что зависимость отклонения от соотношения Коши носит индивидуальный характер для каждого из кристаллов. Однако, в случае Не, Кг и Хе вклады двух конкурирующих взаимодействий – многочастичного и квадрупольного, с хорошей точностью компенсируются, что обеспечивает слабую зависимость отклонения от соотношения Коши от давления в полном соответствии с экспериментом.

В заключение считаю своим долгом и приятной обязанностью выразить искреннюю благодарность своему научному руководителю доктору физико-математических наук, старшему научному сотруднику Троицкой Елене Петровне за научное руководство, непосредственное участие в научных исследованиях на протяжении всей моей деятельности и помощь в подготовке диссертации.

Хочу поблагодарить своих коллег – сотрудников отделов «Теории магнетизма и фазовых переходов» руководимого доктором физико-математических наук, профессором Тарасенко С.В. и «Теории динамических свойств сложных систем» руководимого доктором физико-математических наук, профессором Пашкевичем Ю.Г. – за своевременные полезные советы, научные дискуссии и творческую атмосферу.

Отдельно хочу поблагодарить своих соавторов – кандидата физико-математических наук, доцента кафедры физики Горбенко Е.Е. и ведущего инженера Чабаненко В.В. – за тесное сотрудничество и поддержку.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [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] Born M. Dynamic theory of crystals lattices/ M.Born, K.Huang – London: Oxford University Press, 1954. – 432 p.

-
- [9] London F.Z. Ueber einige eigenschaften und anwendungen der molekularkraefte/ F.Z. London// Phys. Chem. – 1930. – Vol. 11B. – P.222.
- [10] Born M. Quantentheorie der molekeln/ M.Born, R. Zur Oppenheimer// Ann. Phys. – 1927. – Vol. 84, N. 20. – P. 457-484.
- [11] Криокристаллы// Под общ. ред. академиков АН УССР Б.И. Веркина, А.Ф. Прихотько – Киев: Наукова думка, 1983. – 528 с.
- [12] Physics of cryocrystals/ Yu.A. Freiman, V.G. Manzhelii, M.L. Klein, A.A. Maradudin. – New York: AIP Publishers, 1996.–691с.
- [13] Wette F.W. Model potentials for the noble gas solids/F.W. de Wette, L.P. Cotter// Solid State Commun – 1968. – Vol. 6, N. 4. – P 227-232.
- [14] Belonoshko A. B. Molecular dynamics study of melting and fcc-bcc transitions in Xe/A. B. Belonoshko, R. Ahuja, B. Johansson// Phys. Rev. Lett. – 2001 – Vol.87. – 165505
- [15] Aziz R. A. An accurate intermolecular potential for argon/ R. A. Aziz and H. H. Chen// J. Chem. Phys. – 1977. – Vol. 67, N.12. – P.5719-5726.
- [16] Aziz R.A. The Ne-Ne interatomic potential revisited/ R.A. Aziz, M.J.Slaman// Chem.Phys. – 1989. – Vol.130. – P.187-194.
- [17] Aziz R.A. The argon and krypton interatomic potential revisited/ R.A. Aziz, M.J.Slaman// Mol. Phys. – 1986. – Vol.58, N.4. – P. 679-697
- [18] Aziz R.A. On the Xe-Xe potential energy curve and related properties/ R.A. Aziz, M.J.Slaman// Mol. Phys. – 1986. – Vol.57, N.4. – P. 825-840.
- [19] Ahlrichs S.R. Intermolecular forces in simple systems/ S.R. Ahlrichs, P. Penco, G. Scoles// Chem. Phys. – 1976. – Vol.19. – P. 119-130.
- [20] Hepburn J. A simple but reliable method for the prediction of intermolecular potentials/J. Hepburn, G. Scoles and R. Penco// Chem. Phys. Letters – 1975. – Vol. 36, N.4 – P.451-456
- [21] 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.

-
- [22] Axilrod B. M. Interaction of the van der Waals type between three atoms/ B. M. Axilrod, E. Teller// J. Chem. Phys. – 1943. – Vol.11, N.6. – P. 299-300.
- [23] Horton G.H. Ideal Rare-Gas Crystals/ G.H.Horton// Amer. J. Phys. – 1968. – Vol.36, N.2. – P. 93-119.
- [24] Bruch L.W. Calculations and estimates of the ground state energy of helium trimers/ W.Bruch, I.J.McGree// J.Chem. Phys. – 1973 – Vol. 59, N.1. – P. 409-413.
- [25] Loubeyre P. Three-body exchange interaction in dense helium/ P. Loubeyre// Phys. Rev. Lett. – 1987. – Vol.58, N.18. – P. 1857-1860.
- [26] Loubeyre P. Three-body exchange interaction in dense rare gases/ P. Loubeyre// Phys. Rev. B. – 1988. – Vol.37, N.10. – P. 5432-5439.
- [27] Freiman Yu. A. Many-body interactions and high-pressure equations of state in rare-gas/ Yu. A. Freiman, S.M. Tretyak// ФНТ. – 2007. – Vol. 33, N. 6/7. – P. 719-727.
- [28] Pechenic E. Many-body model of rare gases at high pressures/ E. Pechenic, I. Kelson, G. Makov// Phys. Rev. B – 2008. – Vol.78. – 134109.
- [29] M P. Verma. The contribution of three-body overlap forces to the dynamical matrix of Alkali Halides/ Verma M P, Singh R K.// Phys Stat Sol – 1969. – Vol.33. – P. 769-778
- [30] Gupta S. Seismic wave velocities of rare gas solids through elastic properties in Earth's lower mantle/ S.Gupta, S.C. Goyal. //Sci China Ser D-Earth Sci. – 2009. – Vol.52, N.10. – P.1599-1611.
- [31] Dick B.G. Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals/ B.G. Dick, A.W. Overhauser// Phys. Rev. – 1958. – Vol.112, N1. – P. 90-103.
- [32] Cochran W. Theory of the lattice vibrations of germanium/ W. Cochran// Proc. Roy. Soc. (London) – 1959. – Vol. A253. – P. 260-276.
- [33] Jain S.K. Effect of polarisability on the vibrational and thermal properties of rare gas solids/ S.K. Jain, G.P. Srivastava// Can. J. Phys. – 1978. – Vol. 56, N. 7. – P. 849-858.

-
- [34] Acocella D. Thermal and elastic properties of solid neon/ D.Acocella, G.K.Horton, E.R.Cowley// *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 61, N 13. – P. 8753-8758.
- [35] Hohenberg P. In homogenous electron gas/ P. Hohenberg, W. Kohn// *Phys. Rev. B.* – 1964. – Vol. 136, N 3. – P. 864-871.
- [36] Kohn W. Self consistent equations including exchange and correlation effects/ W. Kohn, L.J. Sham// *Phys. Rev. A.* – 1965. – Vol 140, N 4. – P. 1133-1137.
- [37] Ceperley D.M. Ground state of an electron gas by a stochastic method/ D.M. Ceperley, B.J. Alder// *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – Vol. 45, N 7. – P. 566-569.
- [38] Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности/ В. Кон// *УФН.* – 2002. – Т. 172, № 3. – С 336-348.
- [39] Lattice dynamics of solid xenon under pressure/ J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson// *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 88, N. 7. – 075504.
- [40] Tsuchiya T. First-principles study of systematics of high-pressure elasticity in rare gas solids, Ne, Ar, Kr, and Xe/ T. Tsuchiya, K. Kawamura// *J. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 117, N 12. – P. 5859-5865.
- [41] W. Kohn Van der Waals energies in density functional theory/ Kohn W., Meir Y., Makarov D.E.// *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – Vol. 80, N 19. – P. 4153-4156.
- [42] First-principles study of solid Ar and Kr under high compression/ J.Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier// *Phys. Rev. B.* – 1995. – Vol. 52, N 21. – P. 15165–15169.
- [43] Structure, bonding, and geochemistry of xenon at high pressures/ W.A.Caldwell, J.H.Nguyen, B.G.Pfrommer, F.Mauri, S.G.Louie, R.Jeanloz// *Science* – 1997. – Vol. 277, N. 5328. – P. 930-933.
- [44] Springborg M. Structural and electronic properties of Xe/ M. Springborg// *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2000. – Vol. 12 – P. 9869-9883.
- [45] Iitaka T. First principles calculation of elastic properties of solid argon at high pressures/ T. Iitaka, T. Ebisuzaki// *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 65. – 012103.

-
- [46] Максимов Е.Г. Расчеты физических свойств ионных кристаллов из первых принципов/ Е.Г.Максимов, В.И.Зиненко, Н.Г.Замков// УФН. – 2004. – Т. 174, № 11. – С.1145-1170.
- [47] Иванов О.В. Микроскопические вычисления электронной поляризуемости и динамики решетки ионных кристаллов/ О.В. Иванов, Е.Г. Максимов// ЖЭТФ. – 1995. – Т. 108, №5. – С. 1841-1859.
- [48] Ivanov O.V. Generalized variational approach to Kim-Gordon electron gas theory for ionic crystals/ O.V. Ivanov, E.G. Maksimov// Solid State Commun. – 1996. – Vol.97, N.3. – P.163-167.
- [49] Maksimov E.G. Microscopical calculations of lattice dynamics of ionic crystals and its dependence on the pressure/ E.G. Maksimov, D.A. Shport, O.V. Ivanov// Solid State Commun. – 1997. – Vol. 101, N.6. – P. 393-396.
- [50] Толпыго К.Б. Физические свойства решетки типа каменной соли, построенной из деформируемых ионов/ К.Б. Толпыго// ЖЭТФ. – 1950. – Т. 20, № 6. – С. 497-510.
- [51] Толпыго К.Б. Дальнодействующие силы и уравнения динамики гомеоплярных кристаллов типа алмаза/ К.Б. Толпыго// ФТТ. – 1961. – Т 3, № 4. – С.943-956.
- [52] Машкевич В.С. Электрические, оптические и упругие свойства кристаллов типа алмаза I/ В.С. Машкевич, К.Б. Толпыго // ЖЭТФ. – 1957. - Т.32. – С. 520-525.
- [53] Толпыго К.Б. Распространение динамической теории кристаллических решеток с деформированными атомами на кристаллы элементов нулевой группы/ К.Б.Толпыго, Е.П. Троицкая// ФТТ. – 1971. – Т. 13, № 4. – С. 1135-1144.
- [54] Троицкая Е.П. Динамическая теория кристаллических решеток элементов нулевой группы с деформируемыми атомами: Автореф. дисс... канд.физ.-мат.наук/ Е.П.Троицкая – Донецк, 1974 – 19с.

-
- [55] Толпыго К.Б. Силовые параметры и фононная дисперсия в кристаллах элементов нулевой группы/ К.Б.Толпыго, Е.П. Троицкая// ФТТ. – 1972. – Т. 14, № 10. – С. 2867-2872.
- [56] Murnaghan F.D. Finite deformation of elastic solids/ F.D. Murnaghan- N.Y.: Wiley. – 1951. – 140 p.
- [57] Wallace D. Thermoelastic theory of stressed crystals and higher-order elastic constants/ D. Wallace// Solid State Phys. – 1970. – Vol. 25. – P. 301-404.
- [58] Барьяхтар В.Г. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов/ В.Г.Барьяхтар, Е.В.Зароченцев, Е.П.Троицкая – Киев: Наукова думка, 1990. – 373с.
- [59] Brazhkin V. V. The inversion of relative shear rigidity in different material classes at megabar pressures/ V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin// J. Phys.: Condens. Matter – 2002. – Vol. 14. – P. 10861-10867.
- [60] Ramirez R. Anharmonic phonon energies in rare-gas solids derived by path-integral simulations/ R.Ramirez, C.P.Herrero// Phys. Rev. B – 2005. – Vol. 72 – 024303.
- [61] High-pressure elastic properties of liquid and solid neon to 7 GPa/ H.Shimizu, H. Imaeda, T. Kume, S. Sasaki// Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71. – 014108.
- [62] 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
- [63] 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.
- [64] He Yi-guang. First-principle study of solid neon under high compression/ Yi-guang He, Xiu-zhang Tang, Yi-kang Pu// Physica B – 2010. – Vol. 405. – P. 4335-4338.
- [65] Grechnev A. Lattice distortion in hcp rare gas solids/ A. Grechnev, S. M. Tretyak, Yu. A. Freiman// ФНТ. – 2010. – Т. 36, № 4 – С. 333-337.

-
- [66] Rizi A. A thermodynamic equation of state for the critical region of argon/ A. Rizi, A. Abbaci// *J. Mol. Liquids* – 2012. – Vol.171. – P. 64-70.
- [67] Universal features of the equation of state of solids/ P. Vinet, J.H. Rose, J.Ferrante, L.R. Smidth// *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1989. – Vol. 1. – P. 1941-1963.
- [68] Hama J. The search for a universal equation of state correct up to very high pressures/ J. Hama, K. Suito// *J. Phys.: Cond. Matt.* – 1996. – Vol.8, N.1 – P. 67-82.
- [69] Перекрытие локализованных орбиталей и зоны изоляторов под давлением/ В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П.Троицкая, Ю.В. Еремейченкова// *ФТТ.* – 1998. – Т. 40, № 8 – С. 1464–1472.
- [70] Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов/ И.В. Абаренков, И.М. Антонова, В.Г.Барьяхтар, В.Л.Булатов, Е.В.Зароченцев. – Киев: Наукова думка, 1991. – 450 с.
- [71] Толпыго К.Б. Короткодействующие силы в кристаллах элементов нулевой группы/ К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая// *ФТТ.* – 1975. – Т. 17, № 1. – С. 102-110.
- [72] 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.
- [73] Еремейченкова Ю.В. Интегралы Слэтера-Костера в расчетах энергетической структуры кристаллов под давлением/ Ю.В. Еремейченкова, Е.П. Троицкая, А.В. Чайка// *ФТВД.* – 1999. – Т. 9, № 3. – С. 20-29.
- [74] Толпыго К.Б. Трехчастичное взаимодействие в кристаллах благородных газов /К.Б.Толпыго, Е.П.Троицкая// *ФТТ.* – 1974. – Т. 16, № 3. – С. 795-799.
- [75] Neuman M. M. Path-integral Monte Carlo simulations of solid neon at room temperature/ M. M. Neuman, M.Zoppi//, *Phys.Rev B.* – 2000. – Vol. 62. – P. 41-44.

-
- [76] Interatomic potential and elastic constants of rare-gas crystals under pressure/ E.V.Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P.Troitskaya, Val.V.Chabanenko, E.E. Horbenko// Phys. Status Solidi B. – 2006. – Vol. 243, N 12. – P. 2672-2686.
- [77] Silvera L.F. The isotropic intermolecular potential for H₂ and D₂ in the solid and gas phases/ L.F. Silvera, V.V.Goldman// J. Chem. Phys. – 1978. – Vol.69, N.9. – P. 4209-4213.
- [78] *Ab initio* теория многочастичного взаимодействия и соотношения Коши в сжатых кристаллах инертных газов/ Е.П. Троицкая, В.В.Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко// ФТТ. – 2011. – Т.53, №8. – С.1155-1163.
- [79] Birch F. Elasticity and constitution of the Earth's interior/F. Birch// J. Geophys. Res. – 1952. – Vol. 57. – P. 227-286.
- [80] Горбенко Е.Е. Теория атомных свойств сжатых кристаллов инертных газов: дисс. канд.физ.-мат.наук: 01.04.07: защищена 13.03.2008/ Е.Е.Горбенко –Донецк, 2008. – 131с.
- [81] March N.H. In: Advances in high pressure research. V. 3/ N.H. March. – N.Y.:Ed.R.S. Bradley. Academic Press. – 1969. – P. 241.
- [82] Зароченцев Е.В. Природа запрещенной щели и переход изолятор-металл под давлением/ Е.В.Зароченцев, Е.П. Троицкая// ФТТ. – 2002. – Т. 44, № 7. – С. 1309-1317.
- [83] Зароченцев Е.В. Отклонения от соотношения Коши в ионных и вандерваальсовых кристаллах/ Е.В. Зароченцев, В.И. Орехов, Е.П. Троицкая// ФТТ. – 1974. – Т. 16, № 8. – С. 224-2255.
- [84] Shimizu H. High-pressure elastic properties of liquid and solid krypton to 8 GPa/ H.Shimizu, N. Saitoh , S. Sasaki// Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 57, N. 1. – P. 230-233.
- [85] Herpin A. Les forces de polarisabilite dans les cristaux/ A. Herpin.// J. Phys.Rad. – 1953. – Vol.14. – P. 611-619.
- [86] Толпыго К.Б. Силы взаимодействия между ионами и уравнения колебаний ионных решеток, полученные на основе многоэлектронного

рассмотрения состояний ионов и адиабатического приближения/ К.Б. Толпыго// УФЖ. – 1959. – Т. 4, № 1. – С. 72-92.

[87] Tolpygo K. B. Exchange-quadrupole forces and phonon dispersion for the simplest cubic crystals/ К. В. Толпыго// Phys. Stat. Sol. (b) – 1973. – Vol. 56, N.2. – P.591-601.

[88] Болонин О.Н. Квадрупольная деформация атомов в динамике решетки твердых благородных газов/О.Н.Болонин, К.Б.Толпыго// ФТТ. – 1973. – Т. 15, № 6. – С. 1674-1682.

[89] Заславская И.Г. Спектр собственных колебаний NaCl с учетом деформации ионов/ И.Г.Заславская, К.Б. Толпыго// УФЖ. – 1956. – Т. 1, № 3. – С. 226-245.

[90] Белоголовский М.А. Исследование уравнений колебаний кристаллов элементов нулевой группы, учитывающих деформацию электронных оболочек/ М.А. Белоголовский, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая// ФТТ. – 1971. – Т. 13, № 7. – С. 2109-2116.

[91] Emersleben O. Berechnung von gittersummen/ O. Emersleben// Phys. Zs. – 1923. – Vol. 24. – P. 73-83.

[92] Болонин О.Н.. Квадрупольное взаимодействие в динамике решетки кристаллов.- Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук/ О.Н. Болонин – Донецк, 1977. – 131 с.

[93] Болонин О.Н. Спектр собственных колебаний NaCl с учетом квадрупольной деформации ионов/ О.Н. Болонин, К.Б.Толпыго// ФТТ. – 1976. – Т. 18, № 3. – С. 776-779.

[94] Срибная В.К. Экситон Френкеля в кристаллах благородных газов/ В.К. Срибная, К.Б.Толпыго, Е.П. Троицкая// ФТТ. – 1978. – Т. 20, № 6. – С. 1688-1698.

[95] Квадрупольное взаимодействие в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов. 2. Упругие свойства и соотношение Коши в сжатом неоне/ Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В.

Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко// ФТВД. – 2012. – Т. 22, № 2. – С. 37-53.

[96] Zener C. Contributions to the theory of beta-phase alloys/ C.Zener// Phys. Rev. – 1947. – Vol.71, N. 12. – P. 846-851.

[97] Jona F. Structural and elastic properties of β -brass/ F. Jona, P.M. Marcus// J Phys: Condens Matter. – 2001. – Vol. 13. – P. 5507-5514

[98] Elastic anisotropy, isothermal compressibility, and gruneisen parameter of gas single crystals/ V.D. Farajov, Z.A. Iskenderzade, E.K Kasumova, E.M. Kurbanov// Inorg Mater. – 2005. – Vol. 41, N.9. – 911913.

[99] Ledbetter H. A general elastic-anisotropy measure/ H. Ledbetter, A. Migliori// J Appl Phys. – 2006 – Vol.100. – 063516

[100] Ranganathan S.I. Universal elastic anisotropy index/ S.I Ranganathan, M.Ostoj-Starzewski// Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 101. – 055504

[101] *Ab initio* calculation of ground-state properties of rare-gas crystals/ K. Rosciszewski, B.Paulus, P.Fulde, H. Stoll// Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 60, N. 11. – P. 7905–7910.

[102] Троицкая Е.П. Адиабатический потенциал и упругие свойства кристаллов инертных газов под давлением в модели деформируемых атомов/ Е.П.Троицкая, Е.А. Пилипенко// ФТВД. – 2014 – Т. 24, № 2. – С.7-23

[103] Optical evidence for the metallization of xenon at 132(5) GPa/ K.F. Goettel, J.H. Eggert, J.F. Silvera, W.C. Moss// Phys. Rev. Lett. – 1989. – Vol. 62. – P. 665-668.

[104] Electrical conductivity of xenon at megabar pressures//M.I. Eremets, E.A. Gregoryanz, V.V. Struzhkin, H.K. Mao, R.J. Hemley, N. Mulders, N.M. Zimmerman// Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 85. – 2797.

[105] Anderson M.S. Experimental equation of state for the rare-gas solids/ M.S. Anderson, C.A. Swenson// J. Phys. Chem. Sol. – 1975. – Vol. 36, N 1. – P. 145-161.

-
- [106] Pressure-induced structural phase transitions in solid xenon/ A.P.Jephcoat, H.K.Mao, L.W.Finger, D.F.Lox, R.J.Hemley, C.S.Zha// Phys. Rev. Lett. – 1987. – Vol. 59. – P. 2670-2673.
- [107] Grimsditch M. Brillouin scattering and three-body forces in argon at high pressure/ M. Grimsditch, P. Loubeyre, A. Polian// Phys. Rev. B. – 1986. – Vol. 33, N 10. – P. 7192-7200.
- [108] Solid krypton: equation of state and elastic properties/ A. Polian, J.M. Besson, M. Grimsditch, W.A. Grosshans// Phys. Rev. B. – 1989. – Vol. 39, N. 2. – P. 1332-1336.

ПРИЛОЖЕНИЕ А.
АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ АТОМАРНЫХ
КРИОКРИСТАЛЛОВ В МОДЕЛИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ И
ПОЛЯРИЗОВАННЫХ АТОМОВ

Повторим основные этапы получения выражения для потенциальной энергии кристаллов инертных газов на основе адиабатического приближения, развитого К.Б. Толпыго для ионных и валентных кристаллов [53,54]. Ограничимся рассмотрением кристаллов, атомы которых в свободном состоянии стабильны, не очень изменяются при объединении в кристалл и остаются, конечно, при этом нейтральными. Это потребует предположения о малости энергии взаимодействия атомов. Деформация атомов при их объединении в кристалл будет учтена тем, что волновая функция ψ^l атомов в кристалле немного отличается от волновых функций свободных атомов ψ_0^l , поэтому предположение о малости величин c_i^l и $c_{ij}^{ll'}$ в формулах (1.19), (1.23) имеет физическое обоснование.

Запишем гамильтониан в виде суммы гамильтонианов отдельных атомов H^l , членов взаимодействия $H^{ll'}$ и энергии всех атомов во внешнем поле напряженности $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$. Члены взаимодействия, как и поле \mathbf{E}_0 , будут считаться величинами первого порядка малости по параметру λ , который в конце расчетов будет положен равным единице

$$H = \sum_l \hat{H}^l + \frac{1}{2} \sum_{ll'} \hat{H}^{ll'} - \lambda \sum_l \mathbf{E}_0(\mathbf{r}^l) \hat{\mathbf{P}}^l \quad (\text{A.1})$$

где гамильтониан кулоновского взаимодействия атомов l и l' имеет вид

$$\hat{H}^{ll'} = \frac{e^2 Z^2}{|\mathbf{r}^{ll'}|} - \sum_x \frac{e^2 Z}{|\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}_x^l|} - \sum_{x'} \frac{e^2 Z}{|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}_{x'}^{l'}|} + \sum_{xx'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_x^l - \mathbf{r}_{x'}^{l'}|} \quad (\text{A.2})$$

Z – заряд ядра;

\mathbf{r}^l – радиус – вектор l атома;

\mathbf{r}_x^l – радиус – вектор x электрона l атома;

$\hat{\mathbf{P}}^l$ – оператор дипольного момента l атома: $\hat{\mathbf{P}}^2 = e \sum_x \mathbf{r}_x^l$, а \mathbf{P}^l - его среднее

значение на функции ψ^l (1.20). В дальнейшем мы вычислим \bar{H} на функции Ψ (1.23) и найдем его условный минимум при $\int |\Psi|^2 d\tau = 1$ при постоянстве всех \mathbf{P}^l , как в [50,51].

В результате для КИГ было получено [53] выражение для средней потенциальной энергии \bar{H}_{mn} в адиабатическом приближении с учетом деформации электронных оболочек атомов, содержащее искажение ψ функций валентных электронов при смещениях их ядер и одновременно – силы Ван-дер-Ваальса $-\frac{1}{2} \sum_{ll'} \frac{C}{|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|^6}$.

Составим систему уравнений $\frac{\partial \bar{H}}{\partial \mathbf{P}^l} = 0$, которые дадут абсолютный

$\min \bar{H}$. Однако, \mathbf{P}^l будем оставлять в качестве дополнительных параметров до последнего этапа – нахождения динамических уравнений колебаний, так как процедура исключения \mathbf{P}^l из всех уравнений технически очень сложна.

При расчете среднего значения от \hat{H}^l мы будем сохранять члены не выше λ^3 . Как будет видно в дальнейшем, коэффициенты c_i^l и $c_{ij}^{ll'}$ имеют порядок не ниже λ каждый. Поэтому произведением четырех и более таких коэффициентов можно пренебрегать. Интегралы неортогональностей,

которые участвуют при ортогонализации ψ^l разных узлов, будем также считать порядка λ .

В этом приближении:

$$\sum_l \bar{H}^l = \sum_l \left\{ \begin{aligned} & E_0 + \sum_i \left[|c_i^l|^2 (E_i - E_0) + \lambda^2 (c_i^l \alpha_i + c.c.) \right] + \\ & + 2 \sum_{l'ij} \left[c_{ij}^{l'} c_i^{l'*} c_j^{l''*} (E_i - E_0) + c.c. + |c_{ij}^{l''}|^2 (E_i - E_0) \right] \end{aligned} \right\}, \quad (\text{A.3})$$

где $\lambda^2 \alpha_i = \int \psi_0^l * \hat{H}^l \psi_i^l d\tau = \langle 0 | \hat{H}^l | i \rangle$.

При вычислении среднего от оператора взаимодействия $\hat{H}^{l''}$ удобно представить последний приближенно в виде суммы диполь - дипольного взаимодействия, которое получается разложением (A.2) по степеням

$\frac{r_x^l}{r^{l''}} \ll 1$ до членов второго порядка включительно

$$H_{lr}^{l''} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^l \hat{\mathbf{P}}^{l'}}{|\mathbf{r}^{l''}|^3} - 3 \frac{(\hat{\mathbf{P}}^l \mathbf{r}^{l''})(\hat{\mathbf{P}}^{l'} \mathbf{r}^{l''})}{|\mathbf{r}^{l''}|^5}. \quad (\text{A.4})$$

И оператора короткодействия $H_{sr}^{l''}$, которым можно пренебречь на больших расстояниях между атомами $r^{l''} \gg a$. При интегрировании на детерминантных функциях $H_{sr}^{l''}$ дает два интеграла: кулоновский и обменный (который будем сохранять только для нескольких ближайших соседей).

Будем обозначать их вместе символом $\langle \dots | H_{sr}^{l''} | \dots \rangle$ (на место точек следует подставить номера i, j функций l и l' узлов, между которыми берется матричный элемент).

При усреднении диполь-дипольного взаимодействия, имеющего порядок λ^3 , достаточно брать средние дипольные моменты \mathbf{P}^l в первом

приближении (1.20). Тогда сохраняя члены, содержащие не более двух множителей c_i^l и $c_{ij}^{l'}$ имеем:

$$\frac{1}{2} \sum_{l'} \bar{H}^{l'} = \frac{1}{2} \sum_{l'} \left\{ \begin{aligned} & \left[\langle 00 | H_{sr}^{l'} | 00 \rangle + 2 \sum_i \left[c_i^l \langle 00 | H_{sr}^{l'} | i0 \rangle + c.c. \right] + \right. \\ & 2 \sum_i |c_i^l|^2 \langle i0 | H_{sr}^{l'} | i0 \rangle + \sum_{ij} \left[c_{ij}^{l'} \langle 00 | H_{sr}^{l'} | ij \rangle + c.c. \right] + \\ & 2 \sum_{l''ij} \left[c_{ij}^{l''} c_j^{l''*} \langle 00 | H_{sr}^{l''} | i0 \rangle + c.c. \right] + 2 \sum_{l''ij} |c_{ij}^{l''}|^2 \left(\begin{aligned} & \langle i0 | H_{sr}^{l''} | i0 \rangle \\ & - \langle 00 | H_{sr}^{l''} | 00 \rangle \end{aligned} \right) + \\ & \frac{\hat{\mathbf{P}}^l \hat{\mathbf{P}}^{l'}}{|\mathbf{r}^{l'}|^3} - 3 \frac{(\hat{\mathbf{P}}^l \mathbf{r}^{l'}) (\hat{\mathbf{P}}^{l'} \mathbf{r}^{l'})}{|\mathbf{r}^{l'}|^5} + 2 \sum_{i \neq j} c_i^{l'} c_j^l \langle i0 | H_{sr}^{l'} | j0 \rangle + \\ & \sum_{ij} \left[c_i^l c_j^{l'} \langle 00 | H_{sr}^{l'} | ij \rangle + c_i^{l'} c_j^l \langle i0 | H_{sr}^{l'} | 0j \rangle + c.c. \right] + \\ & \sum_{ij} \left[c_{ij}^{l''} \langle 00 | H_{sr}^{l''} | ij \rangle + c.c. \right] + \sum_{ijn \neq i} \left[c_{ij}^{l''} c_n^{l''*} \langle n0 | H_{sr}^{l''} + H_{lr}^{l''} | ij \rangle + c.c. \right] + \\ & \sum_{l''} \sum_{ijn} \left[c_{ij}^{l''*} c_{nj}^{l''} \langle i0 | H_{sr}^{l''} | n0 \rangle + c.c. \right] + \\ & \sum_{l''} \sum_{ijm} \left[c_{ij}^{l''*} c_{jm}^{l''} \langle i0 | H_{sr}^{l''} + H_{lr}^{l''} | 0m \rangle + c.c. \right] + \\ & \sum_{ij} |c_{ij}^{l''}|^2 \left(\langle ij | H_{sr}^{l''} | ij \rangle - \langle 00 | H_{sr}^{l''} | 00 \rangle \right) + \\ & \left. \frac{1}{2} \sum_{ijnm} \left[c_{ij}^{l''*} c_{nm}^{l''} \langle ij | H_{sr}^{l''} + H_{lr}^{l''} | nm \rangle + c.c. \right] \right\}. \end{aligned} \quad (A.5)$$

Среднее значение энергии кристалла во внешнем поле есть

$$-\sum_l \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) \mathbf{P}^l \quad (A.6)$$

В этой формуле \mathbf{P}^l должен браться в приближении λ и λ^2 т.е. (см. далее (A.14)-(A.16))

$$\mathbf{P}^l = \sum_i (c_i^l \mathbf{B}_{0i}^l + c.c.) + \sum_{ij} c_i^{l*} c_j^l \mathbf{B}_{ij}^l + \sum_{l'} \sum_{ij} (c_i^{l'*} c_{ij}^{l''} \mathbf{B}_{0i}^l + c.c.), \quad (\text{A.7})$$

где для краткости обозначим

$$\mathbf{B}_{ij}^l = \langle i | \hat{\mathbf{P}}^l | j \rangle. \quad (\text{A.8})$$

Наконец

$$\langle ij | H_{sr}^{l''} + H_{lr}^{l''} | nm \rangle = \int \psi_i^{l'*}(r) \psi_j^{l''*}(r') \hat{H}^{l''} (\psi_n^l(r) \psi_m^{l'}(r') - \psi_m^{l'}(r) \psi_n^l(r')) d\tau d\tau' \quad (\text{A.9})$$

Складывая все члены среднего гамильтониана, находим вариационные параметры c_i^l и $c_{ij}^{l''}$ из условий связанного экстремума

$$\frac{\partial}{\partial c_i^l} \left[\bar{H} + \sum_{l''} \boldsymbol{\theta}_{l''} \mathbf{P}^{l''} \right] = 0; \quad \frac{\partial}{\partial c_{ij}^{l''}} \left[\bar{H} + \sum_{l''} \boldsymbol{\theta}_{l''} \mathbf{P}^{l''} \right] = 0, \quad (\text{A.10})$$

$\boldsymbol{\theta}_{l''}$ – векторный множитель Лагранжа. Поскольку мы рассматриваем основное состояние электронной подсистемы, не несущее тока, все ψ -функции и коэффициенты c_i^l , $c_{ij}^{l''}$ можно без нарушения общности, считать реальным. Тогда первая группа уравнений (A.10) запишется:

$$\begin{aligned} & \Delta_i c_i^l + \lambda^2 \alpha_i + \lambda \sum_{l'} \langle 00 | H_{sr}^{l''} | i0 \rangle + \lambda \sum_{l'n} c_{ni}^{l'l} \langle 00 | H_{sr}^{l''} | 00 \rangle + \\ & \sum_{l'j} c_{ij}^{l''} c_i^{l'} (\Delta_i + \Delta_j) + \frac{\lambda}{2} \sum_{l'j} c_j^l (\langle i0 | H_{sr}^{l''} | j0 \rangle + \langle j0 | H_{sr}^{l''} | i0 \rangle) + \\ & \lambda \sum_{l'j} c_j^{l'} (\langle 00 | H_{sr}^{l''} | ij \rangle + \langle 00 | H_{sr}^{l''} | ij \rangle) + \\ & \lambda \sum_{l'nj} c_{nj}^{l''} \langle i0 | H_{sr}^{l''} + H_{lr}^{l''} | nj \rangle + \sum_{l'j} \boldsymbol{\theta}_{l'} \mathbf{B}_{0j}^{l''} c_{ij}^{l''} + \boldsymbol{\theta}_{l'} \left(\mathbf{B}_{0i}^{l''} + \sum_n c_n^l \mathbf{B}_{in}^l \right) = 0, \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

где $\Delta_i = E_i - E_0$, E_i , E_0 – энергии i возбужденного и основного состояния атома, соответственно.

Решение системы нелинейных (A.10) в общем виде невозможно и поэтому воспользуемся методом последовательных приближений. Для этого представим искомые величины c_i^l , $c_{ij}^{l'}$ и θ_l в виде рядов по параметру взаимодействия

$$\begin{aligned} c_i^l &= c_i^{l(0)} + \lambda c_i^{l(1)} + \lambda^2 c_i^{l(2)} + \dots \\ c_{ij}^{l'} &= c_{ij}^{l'(0)} + \lambda c_{ij}^{l'(1)} + \lambda^2 c_{ij}^{l'(2)} + \dots \\ \theta_l &= \theta_l^{(0)} + \lambda \theta_l^{(1)} + \lambda^2 \theta_l^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Ясно, что в отсутствие взаимодействия между атомами и поля \mathbf{E}_0 будут отсутствовать и все дипольные моменты \mathbf{P}^l и коэффициенты c_i^l , $c_{ij}^{l'}$ обратятся в нуль. Поэтому разложение последних по степеням λ начинается с членов первого порядка. Это же относится и к величине θ_l , т.е.

$$c_i^{l(0)} = c_{ij}^{l'(0)} = \theta_l^{(0)} \equiv 0. \quad (\text{A.13})$$

В дальнейшем мы ограничимся в (A.10) членами порядка λ^2 включительно, что позволит рассмотреть $\min \bar{H}$ до членов порядка λ^3 включительно. Кроме (A.12) для этого необходимо положить

$$\mathbf{P}^l = \lambda \mathbf{P}^{l(1)} + \lambda^2 \mathbf{P}^{l(2)}, \quad (\text{A.14})$$

где

$$\mathbf{P}^{l(1)} = -\sum_i (c_i^{l(1)} \mathbf{V}_{0i}^l + c.c.), \quad (\text{A.15})$$

$$\mathbf{P}^{l(2)} = - \left[\begin{array}{l} \sum_i (c_i^{l(2)} \mathbf{B}_{0i}^l + c.c.) + \sum_{in} c_i^{l(1)*} c_n^{l(1)} \mathbf{B}_{in}^l + \\ \sum_{lij} (c_j^{l(1)*} c_{ij}^{l(1)} \mathbf{B}_{0i}^l + c.c.) + \sum_{lijn} (c_{ij}^{l(1)*} c_{nj}^{l(1)} \mathbf{B}_{in}^l) \end{array} \right]. \quad (\text{A.16})$$

Дальнейшие вычисления \bar{H} показывают, что члены в $c_{ij}^{l(1)}$ порядка λ^2 сокращаются и поэтому выражения для $c_{ij}^{l(1)}$ достаточно брать лишь в первом порядке по λ . Аналогично рассмотрим вторую группу уравнений (A.10).

В приближении для $c_{ij}^{l(1)}$ порядка λ вторая группа уравнений (A.10) будет

$$(\Delta_i + \Delta_j) c_{ij}^{l(1)} + \frac{\lambda}{2} (\langle 00 | H_{sr}^{l(1)} + H_{lr}^{l(1)} | ij \rangle + \langle 00 | H_{sr}^{l(1)} + H_{lr}^{l(1)} | ji \rangle) = 0. \quad (\text{A.17})$$

Решение уравнений (A.11), (A.17) в первом порядке по λ имеет вид

$$c_i^{l(1)} = -\frac{1}{\Delta_i} \left[\mathbf{B}_{0i}^l \boldsymbol{\theta}_i^{(1)} + \sum_{l'} \langle 00 | H_{sr}^{l'} | i0 \rangle \right], \quad (\text{A.18})$$

$$c_{ij}^{l(1)} = -\frac{1}{2(\Delta_i + \Delta_j)} \left[\langle 00 | H_{sr}^{l(1)} + H_{lr}^{l(1)} | ij \rangle + \langle 00 | H_{sr}^{l(1)} + H_{lr}^{l(1)} | ji \rangle \right]. \quad (\text{A.19})$$

Подставляя эти выражения в (A.7) мы находим $\boldsymbol{\theta}_l$ через дипольный момент \mathbf{P}^l

$$\boldsymbol{\theta}_l^{(1)} = -\frac{1}{2} \mathbf{P}^{l(1)} - \boldsymbol{\beta}^l; \quad \alpha = 2 \sum_i \Delta_i^{-1} (\mathbf{B}_{0ix}^l)^2, \quad (\text{A.20})$$

(из соображения симметрии тензор

$$2 \sum_i \Delta_i^{-1} \mathbf{B}_{0ix}^l \mathbf{B}_{0iy}^l = \alpha \delta_{xy} \quad (\text{A.21})$$

здесь изотропен, α – поляризуемость).

$$\boldsymbol{\beta}^l = \sum_{l'} \boldsymbol{\beta}^{l'} = \sum_{l'} \frac{2}{\alpha} \sum_i \Delta_i^{-1} \mathbf{B}_{0i}^l \langle 00 | H_{sr}^{l'} | i0 \rangle, \quad (\text{A.22})$$

$$c_i^{l(1)} = \frac{1}{\alpha \Delta_i} \mathbf{P}^l \mathbf{B}_{0i}^l + \frac{1}{\Delta_i} \mathbf{B}_{0i}^l \boldsymbol{\beta}^l - \frac{1}{\Delta_i} \sum_{l'} \langle 00 | H_{sr}^{l'} | i0 \rangle. \quad (\text{A.23})$$

В формуле (A.19) для наших целей достаточно взять

$$\langle 00 | H^{l'} | ij \rangle \approx \langle 00 | H_{lr}^{l'} | ij \rangle = \frac{\mathbf{B}_{0i}^l \mathbf{B}_{0j}^{l'}}{|\mathbf{r}^{l'}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{B}_{0i}^l \mathbf{r}^{l'}) (\mathbf{B}_{0j}^{l'} \mathbf{r}^{l'})}{|\mathbf{r}^{l'}|^5}. \quad (\text{A.24})$$

Сравнивая коэффициенты при λ^2 в (A.11), найдем $c_i^{l(2)}$. В выражении для $c_i^{l(2)}$ мы оставим только члены с диполь - дипольным взаимодействием, так как учет короткодействия в обмене приведет к поправочным членам $\sim \lambda^3$, которые несущественны. По этой же причине не нужно учитывать члены $(n \neq j) \sim \langle n | \hat{H}^l | j \rangle$. Итак

$$\begin{aligned}
c_i^{l(2)} = \Delta_i^{-1} & \left\{ \sum_{l'j} \frac{\mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}'_{0j}}{\Delta_j \alpha} \langle 0j | H_{sr}^{l''} | i0 \rangle + \sum_{l'nm} \frac{\langle 00 | H_{lr}^{l''} | nm \rangle \langle nm | H_{lr}^{l''} | 00 \rangle}{\Delta_n + \Delta_m} + \right. \\
& \left. + \sum_n \frac{(\mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}'_{ni})(\mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}'_{0n})}{\Delta_n \alpha^2} + \sum_{l'j} \frac{\langle 00 | H_{lr}^{l''} | ij \rangle \mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}'_{0j}}{\Delta_i + \Delta_j \alpha} \right\} - \\
- \frac{\mathbf{B}'_{0j}}{\Delta_j \alpha} \sum_x \frac{2\mathbf{B}'_{0x}}{\Delta_x} & \left\{ \sum_{l'j} \frac{\mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}'_{0j}}{\Delta_j \alpha} \langle 0j | H_{lr}^{l''} | x0 \rangle + \sum_{l'nm} \frac{\langle 00 | H_{lr}^{l''} | nm \rangle \langle nm | H_{lr}^{l''} | x0 \rangle}{\Delta_n + \Delta_m} + \right. \\
& \left. + \sum_n \frac{(\mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}'_{nx})(\mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}'_{0n})}{\Delta_n \alpha^2} + \sum_{l'j} \frac{\mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}'_{0j}}{\alpha} \frac{\langle 00 | H_{lr}^{l''} | xj \rangle}{\Delta_x + \Delta_j} \right\} - \\
- \frac{\mathbf{B}'_{0j} \mathbf{P}^{l(2)}}{\alpha \Delta_i} - \sum_{nm} \frac{(\mathbf{B}'_{nm} \mathbf{B}'_{0i})(\mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}'_{0m})(\mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}'_{0n})}{\alpha^3 \Delta_i \Delta_n \Delta_m} - 2 \sum_{l'jn} \frac{(\mathbf{B}'_{0i} \mathbf{B}'_{0n})(\mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}'_{0j}) \langle jn | H_{lr}^{l''} | 00 \rangle}{\alpha^2 \Delta_i \Delta_j (\Delta_i + \Delta_j)} - \\
- \sum_{l'jnm} \frac{(\mathbf{B}'_{nm} \mathbf{B}'_{0i}) \langle mj | H_{sr}^{l''} | 00 \rangle \langle 00 | H_{sr}^{l''} | nj \rangle}{\alpha \Delta_i (\Delta_j + \Delta_m) (\Delta_j + \Delta_n)}.
\end{aligned} \tag{A.25}$$

При подстановке разложений (A.12) в выражения для среднего гамильтониана (A.3), (A.5) представим его виде:

$$\bar{H} \approx \sum_l E_0 + \frac{\lambda}{2} \sum_{l''} \langle 00 | H^{l''} | 00 \rangle + \lambda^2 \bar{H}_2 + \lambda^3 \bar{H}_3, \tag{A.26}$$

$$\bar{H}_2 = \sum_l \left\{ \sum_i \left[2c_i^{l(1)} \left(\alpha_i + \sum_{l'} \langle 00 | H_{sr}^{l''} | i0 \rangle \right) + (c_i^{l(1)})^2 \Delta_i \right] + \right. \\
\left. + \sum_{l'ij} \left[(c_{ij}^{l'(1)})^2 \Delta_i + c_{ij}^{l''(1)} \langle 00 | H_{lr}^{l''} | ij \rangle \right] \right\}, \tag{A.27}$$

$$\bar{H}_3 \approx \sum_l \left\{ \sum_i 2c_i^{l(2)} c_i^{l(1)} \Delta_i + \sum_{l'} \left[\sum_{ij} c_i^{l(1)} c_j^{l'(1)} \langle i0 | H_{sr}^{l''} | 0j \rangle + \sum_{im} c_i^{l(1)} c_{nm}^{l''(1)} \langle i0 | H_{lr}^{l''} | nm \rangle + \right. \right. \\
\left. \left. + \sum_{l'jn} c_{ij}^{l''(1)} c_{jn}^{l'(1)} \langle i0 | H_{lr}^{l''} | 0n \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq n, m} c_{ij}^{l''(1)} c_{nm}^{l''(1)} \langle ij | H_{lr}^{l''} | nm \rangle \right] \right\}. \tag{A.28}$$

Причем в \bar{H}_3 мы тоже пренебрегаем всеми взаимодействиями, кроме диполь-дипольного.

Наконец, подставив выражения для $c_i^{l(1)}$, $c_{ij}^{l(1)}$ и $c_i^{l(2)}$ в (A.26)- (A.28), окончательно найдем приближенную потенциальную энергию КИГ, как функцию дипольных моментов \mathbf{P}^l и координат ядер \mathbf{r}^l .

$$U = \min \bar{H} = \sum_l \left\{ \begin{aligned} & E_0 + \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \frac{1}{2} \left[\sum_{l'}^{(n)} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + \alpha \left(\sum_{l'}^{(n)} \beta^{ll'} \right)^2 - \right. \\ & \left. - 2 \sum_i \Delta_i^{-1} \left(\sum_{l'}^{(n)} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle \right)^2 \right] - \\ & \frac{1}{2} \sum_{l''} U_{lr}^{ll''} - \frac{1}{2} \sum_{l'} \frac{3\Delta\alpha^2}{4} \frac{1}{|\mathbf{r}^{ll'}|^6} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{l'} \left[\frac{\mathbf{P}^l \mathbf{P}^{l'}}{|\mathbf{r}^{ll'}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{P}^l \mathbf{r}^{ll'}) (\mathbf{P}^{l'} \mathbf{r}^{ll'})}{|\mathbf{r}^{ll'}|^5} \right] + \sum_{l'}^{(n)} \mathbf{P}^l \gamma^{ll'} + \\ & \frac{1}{2} \sum_{l'}^{(n)} \frac{\langle 00 | H_{lr}^{ll'} | ij \rangle \langle ij | H_{lr}^{ll'} | nm \rangle \langle nm | H_{lr}^{ll'} | 00 \rangle}{4\Delta^2} + \\ & + \sum_{in} \frac{(\mathbf{P}^l \mathbf{B}_{0i}^l) (\mathbf{P}^l \mathbf{B}_{in}^l) (\mathbf{P}^l \mathbf{B}_{0n}^l)}{\alpha^3 \Delta^2} \end{aligned} \right\}, \quad (\text{A.29})$$

где

$$\gamma^{ll'} = \frac{1}{2} \sum_{in} \Delta^{-1} \left\{ \begin{aligned} & \mathbf{B}_{in}^l \left[-3 \frac{(\mathbf{B}_{0i}^l \mathbf{r}^{ll'}) (\mathbf{B}_{0n}^l \mathbf{r}^{ll'})}{|\mathbf{r}^{ll'}|^5} + \frac{(\mathbf{B}_{0i}^l \mathbf{B}_{0n}^l)}{|\mathbf{r}^{ll'}|^3} \right] + \\ & + \mathbf{B}_{0i}^l \left[-3 \frac{(\mathbf{B}_{in}^l \mathbf{r}^{ll'}) (\mathbf{B}_{0n}^l \mathbf{r}^{ll'})}{|\mathbf{r}^{ll'}|^5} + \frac{(\mathbf{B}_{in}^l \mathbf{B}_{0n}^l)}{|\mathbf{r}^{ll'}|^3} \right] \end{aligned} \right\}, \quad (\text{A.30})$$

$$\mathbf{V}_{in}^l = \langle i | H^l | n \rangle, \quad (\text{A.31})$$

$$U_{lr}^{ll''} = \frac{\Delta\alpha^3}{2} \left(|\mathbf{r}^{ll''}| |\mathbf{r}^{ll''}| |\mathbf{r}^{ll''}| \right)^{-3} \left\{ \begin{aligned} & 1 - \frac{9}{8} \left[\frac{(\mathbf{r}^{ll''} \mathbf{r}^{ll''})^2}{|\mathbf{r}^{ll''}|^2 |\mathbf{r}^{ll''}|^2} + \frac{(\mathbf{r}^{ll''} \mathbf{r}^{ll''})^2}{|\mathbf{r}^{ll''}|^2 |\mathbf{r}^{ll''}|^2} + \frac{(\mathbf{r}^{ll''} \mathbf{r}^{ll''})^2}{|\mathbf{r}^{ll''}|^2 |\mathbf{r}^{ll''}|^2} \right] + \\ & + \frac{27}{8} \frac{(\mathbf{r}^{ll''} \mathbf{r}^{ll''})(\mathbf{r}^{ll''} \mathbf{r}^{ll''})(\mathbf{r}^{ll''} \mathbf{r}^{ll''})}{|\mathbf{r}^{ll''}|^2 |\mathbf{r}^{ll''}|^2 |\mathbf{r}^{ll''}|^2} \end{aligned} \right\}. \quad (\text{A.32})$$

Знак $\sum_l^{(n)}$ означает суммирование по n ближайшим соседям.

При получении выражения (A.29) мы пользовались допущением, выдвинутым Лондоном [9]. Предполагается, что возбужденные состояния, дающие соответствующий вклад в вышеуказанные типы взаимодействий, лежат в сравнительно узких энергетических интервалах $\Delta E_i \ll E_i - E_i$. Тогда мы можем считать приближенно, что величина $\Delta_i \approx \Delta$ и не зависит от индекса возбуждения i для всех существенных возбуждений. При этом члены $\sim \lambda^3$, содержащие в себе $\mathbf{P}^{l(1)} \mathbf{P}^{l(2)}$ и $\beta^l \mathbf{P}^{l(2)}$ дополняют слагаемые $\sim \lambda^2$, содержащие $(\mathbf{P}^{l(1)})^2$ и $\beta^l \mathbf{P}^{l(1)}$ до выражений, содержащих полные дипольные моменты

$$\mathbf{P}^l = \lambda \mathbf{P}^{l(1)} + \lambda^2 \mathbf{P}^{l(2)}.$$

Среди слагаемых $\sim \lambda^3$ присутствуют диполь-дипольные силы и слагаемые той же формы, что и в членах λ^2 (их включение в \bar{H} сводится к переопределению величин α , β^l – членов короткодействия и трехчастичного взаимодействия).

Слагаемые

$$\sum_{l''} \mathbf{P}^l \gamma^{l''} \text{ и } \frac{1}{2} \sum_{\substack{l'' \\ i \neq n \\ j \neq m}}^{(n)} \frac{\langle 00 | H_{lr}^{l''} | ij \rangle \langle ij | H_{lr}^{l''} | nm \rangle \langle nm | H_{lr}^{l''} | 00 \rangle}{4\Delta^2} \quad (\text{A.33})$$

в (A.29) на самом деле равны нулю. Действительно, как видно из выражений (A.30) и (A.33) в первом индексы i, n , а во втором i, j, n, m можно рассматривать как индексы промежуточных состояний. Тогда, учитывая определение \mathbf{V}_{in}^l и $H_{lr}^{l''}$, получены из (A.30), что

$$\gamma_{l''}^\alpha \sim \sum_{\chi_1 \chi_2 \chi_3} \langle 0 | x_{\chi_1 \alpha}^l x_{\chi_2 \beta}^l x_{\chi_3 \gamma}^l | 0 \rangle = A_{\alpha \beta \gamma}^l,$$

а из (A.33), что

$$\sum_{ijnm} \langle 00 | H_{lr}^{l''} | ij \rangle \langle ij | H_{lr}^{l''} | nm \rangle \langle nm | H_{lr}^{l''} | 00 \rangle \sim A_{\alpha \beta \gamma}^l A_{\delta \mu \nu}^l.$$

Величины $A_{\alpha \beta \gamma}^l$ ($\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$, $x_{\chi \alpha}^l$ – компонента радиуса – вектора \mathbf{r}_x^l) представляют собой по определению матричные элементы от произведения трех операторов $\sum_x \mathbf{e} \mathbf{r}_x^l$ по волновым функциям основных состояний атома Ψ_0^l . В силу того, что функции основных состояний атома Ψ_0^l имеют кубическую симметрию величины $A_{\alpha \beta \gamma}^l = 0$, вследствие требования об инвариантности всех выражений относительно пространственной инверсии. Совершенно аналогично, последнее слагаемое в (A.29) можно представить как

$$P_\alpha^l P_\beta^l P_\gamma^l A_{\alpha \beta \gamma}^l$$

и оно равно нулю.

Итак, окончательно получаем:

$$U = \min \bar{H} \approx const +$$

$$\sum_l \left\{ \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \sum_{l'}^{(n)} \boldsymbol{\beta}^{ll'} \mathbf{P}^l - \frac{1}{2} \left[\sum_{l'} \frac{C}{|\mathbf{r}^{ll'}|^6} + \left(3 \frac{(\mathbf{P}^l \mathbf{r}^{ll'}) (\mathbf{P}^{l'} \mathbf{r}^{ll'})}{|\mathbf{r}^{ll'}|^5} - \frac{\mathbf{P}^l \mathbf{P}^{l'}}{|\mathbf{r}^{ll'}|^3} \right) \right] + \frac{1}{2} \sum_{l'}^{(n)} U_{sr}(\mathbf{r}^{ll'}) \right\} \quad (\text{A.34})$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{ll''} U_{lr}^{ll''} - \sum_l \mathbf{E}_0(\mathbf{r}^l) \mathbf{P}^l,$$

$$\text{где } \sum_{l'}^{(n)} U_{sr}(\mathbf{r}^{ll'}) = \sum_{l'} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + \alpha (\boldsymbol{\beta}^l)^2 - 2 \sum_i \Delta_i^{-1} \left(\sum_{l'}^{(n)} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle \right)^2. \quad (\text{A.35})$$

Мы видим, что отличие от прежних результатов состоит только в добавлении сил Ван-дер-Ваальса, включение которых обязано более гибкой аппроксимации функции электронной системы Ψ (1.23) по сравнению с Ψ_0 построенной из атомных функций (1.21), т.е. корреляции двухатомных возбуждений, описывающих состояние (1.22).