

10,11

Квадрупольная деформация электронных оболочек в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов

© Е.П. Троицкая¹, Вал.В. Чабаненко¹, И.В. Жихарев^{1,2}, Е.Е. Горбенко², Е.А. Пилипенко¹

¹ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк, Украина

² Луганский национальный университет им. Т. Шевченко, Луганск, Украина

E-mail: zero@zero.fti.ac.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 5 июля 2011 г.
В окончательной редакции 1 ноября 2011 г.)

Динамика решетки кристаллов инертных газов строится с учетом деформации электронных оболочек атомов дипольного и квадрупольного типов в зависимости от смещения ядер. Полученные уравнения колебаний исследованы в длинноволновом приближении. Обсуждается роль трехчастичного взаимодействия и квадрупольной деформации электронных оболочек в нарушении соотношения Коши. Рассчитанные для Хе модули упругости Бирча и отклонения от соотношения Коши хорошо согласуются с имеющимся экспериментом в широком интервале давлений

1. Введение

Кристаллы инертных газов (КИГ) по сравнению с другими кристаллами представляют собой относительно простую систему для изучения, поскольку состоят из атомов с замкнутыми электронными оболочками. Особый интерес к КИГ связан с их свойствами при высоких давлениях, позволяющими интенсивно использовать их в качестве передаточных сред в ячейках алмазных наковален (diamond-anvill cell — DAC) [1].

Адиабатический потенциал U , необходимый для построения динамики кристаллических решеток, может быть рассчитан из первых принципов, либо аппроксимирован известной функцией расстояния, т.е. использован метод межатомных модельных (эмпирических) потенциалов. По мере поступления новой информации о фоновых спектрах и упругих свойствах кристаллов теория уточняется:

- 1) за счет включения взаимодействия более далеких соседей [2,3],
- 2) введением трехчастичного далеко- [4] и короткодействующего [5–10], а также
- 3) учитывая деформацию атомов дипольную [11,12] и квадрупольную [13,14] или подразделяя атомы на остовы и оболочки [15,16].

Многие физические свойства КИГ при небольших давлениях хорошо описываются с помощью *ab initio* или эмпирических парных потенциалов. Учет трехчастичных потенциалов в качестве небольшой поправки позволяет добиться согласия теории и эксперимента с погрешностью не более 1%. При высоких давлениях такие свойства, как уравнение состояния [17] и объемно зависимые модули упругости, также удается хорошо описать при помощи эффективных парных потенциалов, но введение нецентральных многочастичных сил становится все более важным, см, напр., [10] и ссылки там.

Применение Бриллюэновской спектроскопии в сочетании с методом DAC открыло новые возможности для интенсивного исследования упругих свойств КИГ в широком интервале давлений [18–21]. В последней статье из этой серии особо точных измерений упругих свойств подводятся итоги и обсуждается в частности, насколько хорошо теория, существующая в настоящее время, описывает эксперимент по отклонению от соотношения Коши (СК). Авторы [21] отмечают, что *ab initio* расчеты в теории функционала плотности (DFT) [22] даже качественно не воспроизводят отклонение от соотношения Коши δ . Эти расчеты для δ демонстрируют отрицательную зависимость от давления для всех КИГ (Ne, Ar, Kr, Xe) с коэффициентом, пропорциональным атомному весу. В эксперименте для δ последовательность Ne, Ar, Kr и Xe наблюдается только при нулевом давлении. С ростом давления, как показал эксперимент [21], наблюдается индивидуальная зависимость δ от давления, при $p \geq 10$ GPa тяжелые кристаллы Kr и Xe имеют $|\delta|$ меньше, чем $|\delta|$ для Ar, то есть, и *ab initio* расчеты, и эмпирические расчеты δ даже с использованием многочастичного взаимодействия [10] принципиально отличаются от экспериментальных значений δ для тяжелых КИГ.

Это обстоятельство связано с тем, что помимо многочастичных взаимодействий, к нарушению СК, как впервые показал Херпин [23], 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 СК приводят только квадрупольные члены.

В данной работе мы используем для исследования всех взаимодействий, приводящих к нарушению СК, модель динамики решетки с деформируемыми атомами,

развитую К.Б. Толпыго для ионных кристаллов [11,12] и кристаллов инертных газов [24]. Будет показано, что в этой модели в рамках единого подхода получаются и трехчастичное короткодействие, и квадрупольное взаимодействие, связанное с деформацией электронных оболочек атомов квадрупольного типа при смещениях ядер. Имея ввиду в дальнейшем развитие количественной теории конденсированного состояния при больших давлениях, мы считаем целесообразным перейти к расчетам из первых принципов, по крайней мере, для определения вида функциональных зависимостей и расчета величин важнейших параметров.

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

Следуя работам [24,25], выведем потенциальную энергию решетки U из среднего гамильтониана электронной подсистемы \bar{H} , минимизируя 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

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

l — номер ячейки (атома), ψ_0^l — основное состояние l -го изолированного атома, ψ_i^l — его i -е возбужденное состояние, $|c_i^l| \leq 1$, а также систему двойных скоррелированных возбужденных состояний

$$\Psi_{ij}^{ll'} = A c \psi_i^l \psi_j^{l'} \prod_{l''} \psi^{l''}; \quad (2)$$

в состоянии (2) атомы l и l' возбуждены соответственно на i и j уровни, а прочие атомы l'' слабо деформированы, как это описывает функция Ψ_0 (1). Состояние кристалла будем искать в виде суперпозиции состояний (1) и (2)

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \frac{1}{2} \sum_{ll'ij} c_{ij}^{ll'} \Psi_{ij}^{ll'}. \quad (3)$$

После составления среднего гамильтониана

$$\bar{H} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \quad (4)$$

и подстановки Ψ из (3), минимизируя его 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 дополнение к [24], при произвольных квадрупольных моментах $Q_{\alpha\beta}^l$

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{P}^l &= \sum_i e \int r_i |\psi^l|^2 d\tau = \text{const} \\ Q_{\alpha\beta}^l &= \sum_i e \int (3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2) |\psi^l|^2 d\tau = \text{const} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

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

$$m \ddot{u}_\alpha^l = - \frac{\partial U}{\partial u_\alpha^l}, \quad \frac{\partial U}{\partial P_\alpha^l} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial Q_{\alpha\beta}^l} = 0. \quad (6)$$

Учитывая члены третьего порядка по слабому межатомному взаимодействию $H_{ll'}$ и деформацию электронных оболочек атома, выражение для U получим в виде (детали расчета [24,25])

$$U = \min \bar{H} = \text{const} \left\{ \begin{aligned} &\left(\frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2\beta_{44}} (Q_{\alpha\beta}^l)^2 + \boldsymbol{\beta}^l \cdot \mathbf{P}^l + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}^l Q_{\alpha\beta}^l \right) \\ &+ \sum_l \left\{ \begin{aligned} &-\frac{1}{2} \sum_{l'} \left[\frac{C}{|r^{ll'}|^6} + \frac{C'}{|r^{ll'}|^8} + \frac{C''}{|r^{ll'}|^{10}} \right] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{l'} K(\mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l, \mathbf{P}^{l'}, Q_{\alpha\beta}^{l'}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{l'}^{n.n.} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) \end{aligned} \right\} \end{aligned} \right. \quad (7)$$

Первые 4 члена описывают деформацию электронных оболочек (α и β_{44} — коэффициенты дипольной и квадрупольной поляризуемостей). Следующие три члена дают силы Ван-дер-Ваальса. K — кулоновское (в классическом смысле) взаимодействие всех диполей и квадрупольей между собой. Наконец, короткодействующие силы определены формулой

$$\begin{aligned} \sum_{l'}^{n.n.} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) &= \sum_{l'} \langle 00 | \hat{H}_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + \alpha (\boldsymbol{\beta}^l)^2 \\ &+ \sum_{\alpha\beta} \beta_{44} (D_{\alpha\beta}^l)^2 - 2 \left(\sum_i \frac{1}{\Delta_i} \sum_{l'} \langle 00 | \hat{H}_{sr}^{ll'} | i0 \rangle \right)^2. \end{aligned} \quad (8)$$

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); $\sum_{l'}^{n.n.}$ — суммирование по ближайшим соседям;

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\beta}^l &= \frac{1}{\alpha} \sum_i \sum_{l'} \frac{\langle 0 | \mathbf{P}^l | i \rangle \langle i0 | \hat{H}_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + c.c.}{E_i - E_0}, \\ D_{\alpha\beta}^l &= \frac{1}{\beta_{44}} \sum_i \sum_{l'}^{n.n.} \frac{\langle 0 | \hat{Q}_{\alpha\beta}^l | i \rangle \langle i0 | \hat{H}_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + c.c.}{E_i - E_0}. \end{aligned} \quad (9)$$

Матричные элементы дипольных и квадрупольных моментов:

$$\langle 0 | \mathbf{P}^l | i \rangle = \int \psi_0^l \cdot \mathbf{P}^l \psi_i^l d\tau, \quad \langle 0 | \hat{Q}_{\alpha\beta}^l | i \rangle = \int \psi_0^l \cdot \hat{Q}_{\alpha\beta}^l \psi_i^l d\tau. \quad (10)$$

3. Уравнения колебаний решетки

Достаточно сложное выражение для U (7) можно упростить в гармоническом приближении, учитывая сферическую симметрию электронных оболочек атомов [25]. Определим безразмерную дипольную поляризуемость $A = \alpha/a^3$ (a — половина ребра куба). Коэффициенты квадрупольной поляризуемости $\beta_{\alpha\beta\gamma\delta}$ представляют собой тензор 4 ранга. В случае кубических кристаллов он имеет всего две независимые составляющие $\beta_{1111} = -2\beta_{1122}$ и $\beta_{1212} \equiv \beta_{44}$. Для сферически-симметричных атомов они относятся как 4/3 [14]. Мы введем безразмерную величину $b = (2/a^5)\beta_{44}$. Тензор $D_{\alpha\beta}^l$ в гармоническом приближении, с учетом симметрии окружения, также выражается всего через два независимых параметра, которые мы обозначим через w и v . $D_{\xi\xi}^l$ — диагональная компонента тензора $D_{\alpha\beta}^l$, когда ось x выбрана вдоль направления [110] на ближайшего соседа. Члены короткодействия, как и в [24], выражаются через два параметра H и G , а слагаемые $\beta^l \mathbf{P}^l$ выражаются, как и в предыдущих работах, через параметры g и h

$$\left. \begin{aligned} w &= \frac{3}{2e} \left[\frac{a}{\sqrt{2}} \frac{dD_{\xi\xi}^{l'}(r)}{dr} \Big|_{r_0} - D_{\xi\xi}^{l'}(r_0) \right]; & v &= \frac{3}{e} D_{\xi\xi}^{l'}(r_0) \\ G &= \frac{2a^3}{e^2} \left[\frac{d^2 U_{sr}}{dr^2} \Big|_{r_0} - \frac{1}{r_0} \frac{dU_{sr}}{dr} \Big|_{r_0} \right]; \\ H &= \frac{4a^3}{e^2} \frac{1}{r_0} \frac{dU_{sr}}{dr} \Big|_{r_0}; & B &= \frac{6C}{a^5 e^2}; & R &= \frac{8C'}{a^7 e^2}; \\ S &= \frac{10C''}{a^9 e^2}; & h &= \frac{2\sqrt{2} \cdot \beta(r_0) \cdot a^2}{e}; & g &= \frac{2a^3}{e} \frac{d\beta}{dr} - \frac{h}{2}; \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

$r_0 = a\sqrt{2}$ — равновесное расстояние между ближайшими соседями (прочие обозначения см. в [26,27]). Для большей симметрии введем вместо смещений и квадрупольных моментов величины размерности диполей $\mathbf{p}^l = e\mathbf{u}^l$, $q_{\alpha\beta}^l = Q_{\alpha\beta}^l/a$.

Выполняя дифференцирование в (6), подставляя все переменные \mathbf{p}^l , \mathbf{P}^l , $q_{\alpha\beta}^l$ в виде плоских волн $\exp\{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t\}$ и суммируя по l' , мы получим уравнения для амплитуд p_α , P_α , $q_{\alpha\beta}$ и $q_{\alpha\beta}^l$ в виде

$$\begin{aligned} \Omega^2 p_\alpha &= hP_\alpha \mu(\mathbf{k}) + g \left[P_\alpha \cdot v_\alpha(\mathbf{k}) + \sum_{\alpha\neq\beta} P_\beta \cdot \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right] \\ &+ Hp_\alpha \mu(\mathbf{k}) + G \left[p_\alpha v_\alpha(\mathbf{k}) + \sum_{\alpha\neq\beta} p_\beta \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right] \\ &+ \sum_{\beta} \left[\chi_{\alpha\beta}^{(6)}(\mathbf{k}) \cdot B + \chi_{\alpha\beta}^{(8)}(\mathbf{k}) \cdot R + \chi_{\alpha\beta}^{(10)}(\mathbf{k}) \cdot S \right] p_\beta \\ &- i \left\{ v \sum_{\beta} q_{\alpha\beta} \sigma_{\beta\beta}(\mathbf{k}) + w \left[\sum_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \cdot q_{\beta\beta} \right. \right. \\ &\left. \left. + 2 \sum_{\beta} q_{\alpha\beta} \sigma_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{P_\alpha}{A} + hp_\alpha \cdot \mu(\mathbf{k}) + gp_\alpha v_\alpha(\mathbf{k}) + g \sum_{\beta}^{(2)} p_\beta \cdot \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \\ &- \sum_{\beta} \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \cdot P_\beta - \sum_{\beta\gamma} \eta^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k}) \cdot q_{\alpha\beta}; \\ 0 &= \frac{1}{b} q_{\alpha\alpha} + i(w+v)p_\alpha \sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) + iw \sum_{\beta}^{(2)} p_\beta \sigma_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) \\ &+ \sum_{\gamma} \eta^{\alpha\alpha\gamma}(\mathbf{k}) \cdot P_\gamma - \sum_{\beta\gamma} \xi^{\alpha\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k}) \cdot q_{\beta\gamma} + \lambda; \quad (12) \\ 0 &= \frac{1}{b} q_{\alpha\beta} + i(p_\alpha \sigma_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) + p_\beta \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}))w + \frac{iv}{2} (p_\alpha \sigma_{\beta\beta}(\mathbf{k}) \\ &+ p_\beta \sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{k})) + \sum_{\gamma} \eta^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k}) \cdot P_\gamma - \sum_{\gamma\delta} \xi^{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{k}) \cdot q_{\gamma\delta}. \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \mu(\mathbf{k}) &= 3 - \sum_{\gamma<\beta} \cos k_\gamma \cdot \cos k_\beta; & v_\alpha(\mathbf{k}) &= 2 - \cos k_\alpha \sum_{\beta\neq\alpha} \cos k_\beta; \\ \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) &= \sin k_\alpha \cdot \sin k_\beta; & \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) &= \sin k_\alpha \cdot \cos k_\beta; \\ & & \sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) &= \sin k_\alpha \sum_{\alpha\neq\beta} \cos k_\beta. \end{aligned} \quad (13)$$

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

$$\chi_{\alpha\beta}^{(n)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{n} \left\{ \frac{\partial^2 F_n(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) \cdot e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}}}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta} - \frac{\partial^2 F_n(0, \boldsymbol{\rho})}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta} \right\}_{\rho=0}, \quad (14)$$

где $F_n(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) = \sum_1 \frac{e^{i\mathbf{k}(1-\boldsymbol{\rho})}}{|1-\boldsymbol{\rho}|^n}$; $n = 6, 8, 10$.

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

$$S(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) = \sum_1 \frac{e^{i\mathbf{k}(1+\boldsymbol{\rho})}}{|1+\boldsymbol{\rho}|}.$$

Соответственно с множителями 1, 1/3! и 1/(3!)². Функции $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ выведены в работе К.Б. Толпыго [11], а рассчитанные по Эвальду их значения для 28 точек 1/48 зоны Бриллюэна даны в [28]. Функции $\chi_{\alpha\beta}^{(6)}(\mathbf{k})$ рассчитаны в [26] путем преобразования сумм $F_6(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho})$ по формуле Эмерслебена [29]. 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 [30]. Функции $\eta^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ для 8 точек в \mathbf{k} -пространстве (для направлений [100] и [111]) приведены в [31], а функции $\xi^{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{k})$ для трех направлений — [30]. Система (26) 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 .

4. Модули упругости и отклонение от соотношения Коши в сжатых кристаллах инертных газов

Рассматривая уравнения (12) в приближении $k \ll 1$, разложим все функции (13) и (14) по степеням k до членов $\sim k^2$ включительно. При этом получится

$$\mu(\mathbf{k}) = k^2, \quad \nu_\alpha(\mathbf{k}) = \frac{k^2}{2} + \frac{k_\alpha^2}{2},$$

$$\sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) = 2k_\alpha, \quad \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = k_\alpha, \quad \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = k_\alpha \cdot k_\beta. \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = & \frac{2\pi}{3} \delta_{\alpha\beta} - 2\pi \cdot \frac{k_\alpha \cdot k_\beta}{k^2} - 0.2371k^2 \cdot \delta_{\alpha\beta} \\ & + 0.28999k_\alpha \cdot k_\beta + 0.42128k_\alpha^2 \cdot \delta_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (16)$$

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

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

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

$$\xi^{\alpha\alpha\alpha\alpha}(\mathbf{k}) = -0.1565 + \frac{\pi}{18} \cdot \frac{k_\alpha^4}{k^2},$$

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

Для других комбинаций значков

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

$$\alpha = \beta = \gamma \neq \delta, \quad \alpha = \beta \neq \gamma \neq \delta.$$

Далее

$$\chi_{\alpha\alpha}^{(6)}(\mathbf{k}) = -0.26247 \cdot k^2 - 0.71820 \cdot k_\alpha^2,$$

$$\chi_{\alpha\beta}^{(6)}(\mathbf{k}) = -1.12718 \cdot k_\alpha \cdot k_\beta, \quad \alpha \neq \beta;$$

$$\chi_{\alpha\alpha}^{(8)}(\mathbf{k}) = -0.18951 \cdot k^2 - 0.36463 \cdot k_\alpha^2,$$

$$\chi_{\alpha\beta}^{(8)}(\mathbf{k}) = -0.64568 \cdot k_\alpha \cdot k_\beta, \quad \alpha \neq \beta;$$

$$\chi_{\alpha\alpha}^{(10)}(\mathbf{k}) = -0.12523 \cdot k^2 - 0.20133 \cdot k_\alpha^2,$$

$$\chi_{\alpha\beta}^{(10)}(\mathbf{k}) = -0.37870 \cdot k_\alpha \cdot k_\beta, \quad \alpha \neq \beta. \quad (17)$$

Подставляя эти выражения (17) в (12), мы видим, что величина P_α по отношению к p_α имеет порядок k^2 , $q_{\alpha\beta}$ — порядок k . Так как P_α входит в первую группу уравнений (12) помноженным на k^2 , ими в этом приближении можно пренебречь. Исключая $q_{\alpha\alpha}$ и $q_{\alpha\beta}$ из последней группы уравнений (12) и подставляя их

в первую, приходим к уравнениям, имеющим характер уравнений теории упругости.

$$\begin{aligned} p_\alpha \Omega^2 = & p_\alpha k^2 \left[\frac{1}{2} G + H - 0.26247B - 0.18951R \right. \\ & \left. - 0.125235S - \frac{(w+v)^2}{1/b + 0.15649} \right] \\ & + (\mathbf{pk})k_\alpha \left[G - 1.12718B - 0.64568R - 0.37870S \right. \\ & \left. - \frac{(w+v)^2}{1/b + 0.15649} + \frac{1}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b + 0.23474} \right] \\ & + p_\alpha k_\alpha^2 \left[-\frac{1}{2} G + 0.40898B + 0.28085R + 0.17737S \right. \\ & \left. + \frac{2(w+v)^2}{1/b + 0.15649} - \frac{(w+2v)^2}{1/b + 0.23474} \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

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

$$\begin{aligned} \rho p_\alpha \omega^2 = & C_{44} p_\alpha k^2 + (C_{12} + C_{44})(\mathbf{pk})k_\alpha \\ & + (C_{11} - C_{12} - 2C_{44}) p_\alpha k_\alpha^2 \end{aligned} \quad (19)$$

и вводя в (18) размерные величины ω и \mathbf{K} , получим, следующие выражения для модулей упругости:

$$\begin{aligned} C_{44} = & \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2} G + H - 0.26247B - 0.18951R \right. \\ & \left. - 0.125235S - \frac{(w+v)^2}{1/b + 0.15649} \right]; \\ C_{12} = & \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2} G - H - 0.86471B - 0.45617R \right. \\ & \left. - 0.25347S + \frac{1}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} \right]; \\ C_{11} = & \frac{e^2}{2a^4} \left[G + H - 0.98067B - 0.55434R \right. \\ & \left. - 0.32656S - \frac{2}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

В приближении центральных сил параметр H может быть выражен через все прочие из условия, что при экспериментальном значении постоянной решетки ее энергия имеет минимум [25].

$$H = -\frac{1}{6} [1.80674 \cdot B + 0.80001 \cdot R + 0.38472 \cdot S]. \quad (21)$$

Тогда

$$C_{12} = C_{44} + \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{(w+v)^2}{1/b + 0.15649} + \frac{1}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} \right]. \quad (22)$$

Отсюда видно, что соотношение Коши $C_{12} = C_{44}$ при центральных короткодействующих силах справедливо только в пренебрежении квадрупольной деформацией атомов. Если же последняя существенна, то, как видно из (22), $C_{12} > C_{44}$. При $p = 0$ это неравенство действительно имеет место для большинства КИГ. Обратное неравенство может быть связано с нецентральностью U_{sr} (когда формула (21) перестанет быть справедливой) и наличием трехчастичных сил.

В предыдущей работе [32] были рассмотрены короткодействующие многочастичные силы, обязанные перекрыванию электронных оболочек атомов, в рамках модели К.Б. Толпыго без учета деформации электронных оболочек (первое слагаемое в формуле (8)). 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 ортогонализации волновых функций, изменяют ход дисперсионных кривых при всех \mathbf{k} , в частности нарушая соотношение Коши. Было получено хорошее согласие теоретического и экспериментального отклонения от соотношения Коши для Ag в широком интервале давлений.

В случае тяжелых КИГ следует учитывать квадрупольную деформацию электронных оболочек. Кроме того, поскольку нас интересуют упругие свойства КИГ при высоких давлениях, дополним выражение для U_{sr} (8) центральными короткодействующими силами между вторыми соседями ($r = 2a$) и трехчастичными короткодействующими силами, которые были получены в [32]. Дальнедействующие трехчастичные силы [4] 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 Бирча B_{ik} можно записать в виде

$$\begin{aligned} B_{11} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[G + H + 2F + 2E - \frac{2}{3} V_q - 1.2431B \right]; \\ B_{12} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2} G - H - 2F + \frac{1}{3} V_q - \frac{1}{2} V_t - 1.0699B \right]; \\ B_{44} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2} G + H + 2F - \frac{1}{2} T + \frac{1}{2} V_t - 0.3477B \right]; \end{aligned} \quad (23)$$

где введены новые параметры квадрупольного взаимодействия

$$V_q = \frac{b(2W - U)^2}{1 + 0.32673 \cdot b}; \quad T = \frac{8bW^2}{1 - 0.0661 \cdot b}; \quad (24)$$

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{e} \left[\frac{a}{\sqrt{2}} \frac{dD_{xx}(r)}{dr} \Big|_{r_0} - D_{xx}(r_0) \right]; \\ W &= \frac{1}{e} \left[\frac{a}{\sqrt{2}} \frac{dD_{xx}(r)}{dr} \Big|_{r_0} + D_{xx}(r_0) \right] \end{aligned} \quad (25)$$

и параметры короткодействующих сил между вторыми соседями

$$E = G(2a), \quad F = H(2a).$$

Энергия связи для КИГ с учетом вторых соседей и трехчастичного взаимодействия определяется формулой

$$E_{\text{coh}} = -\frac{Be^2}{6a} 2.1672 + 6U_{sr}(a\sqrt{2}) + 3U_{sr}(2a) + U_t, \quad (26)$$

где энергия трехчастичного взаимодействия [32]

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

Условие равновесия $dE_{\text{coh}}/da = 0$ вместо (21) дает:

$$H + 2F = -0.3612B - \delta H + 2R_t, \quad (27)$$

$$R_t = -\frac{a^2}{6e^2} \frac{dU_t(a)}{da} > 0. \quad (28)$$

Тогда отклонение от соотношения Коши (СК) с учетом (27), записанного через модули Бирча, примет вид

$$\begin{aligned} \delta &= C_{12} - C_{44} = B_{12} - B_{44} - 2p \\ &= \frac{e^2}{2a^4} \left[2\delta H - V_t + \frac{1}{2} T + \frac{1}{3} V_q - 4R_t \right]; \\ \delta_t &= \frac{e^2}{2a^4} [2\delta H - V_t - 4R_t]. \end{aligned} \quad (29)$$

δ_t — отклонение от СК только за счет трехчастичного взаимодействия. Параметры трехчастичного взаимодействия δH , δG , V_t , R_t получены в [32]. Они выражаются через интеграл перекрытия $S = S_{zz}^l$ и его производные S_i , f_i , что дает возможность рассчитать эти параметры индивидуально для каждого кристалла ряда Ne–Xe

$$\begin{aligned} \delta H &= -64a^3 S(r_1) [2S_2(r_1) f(r_2) + 3S(r_1) f_2(r_2) \\ &\quad - 2S_1(r_1) f_1(r_2)] \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \delta G &= -64a^3 [2s(r_1) S_3(r_1) f(r_2) + S_1^2(r_1) f(r_2) \\ &\quad + 4S(r_1) S_1(r_1) f_1(r_2) + 9S^2(r_1) f_3(r_2)], \end{aligned} \quad (31)$$

где $r_1 = r_0 = a\sqrt{2}$ — расстояние между ближайшими соседями, а $r_2 = a\sqrt{6}/2$, $f = S(r_2)/r_2$.

$$V_t = 128 \frac{a^3}{e^2} \left[S(r) \frac{a}{r} \frac{dS(r)}{dr} \right]_{r_0} \left[\frac{a}{R} \frac{df(R/2)}{dR} \right]_{R=a\sqrt{6}}. \quad (32)$$

Рассчитаем для Хе параметры трехчастичного взаимодействия аналогично работе [32] по формулам (30), (31), (32), (28) и параметры квадрупольного взаимодействия (24), (25). Как видно из (9), зависимость $D_{\alpha\beta}^{ll'}$ от сжатия может быть получена после расчета матричного

Безразмерные параметры трехчастичного δG , δH , V_t , R_t и квадрупольного V_q взаимодействия и отклонение от соотношения Коши δ , GPa для Xe в зависимости от давления p , GPa (сжатия $u = \Delta V/V_0$)

p	u	r_0	δG	δH	V_t	R_t	δ_t	V_q	δ_q	δ_{theory}	δ_{exp}
0.451	0.0924	7.9257	0.351978	-0.18425	-0.09746	0.021697	-5.3359	0.07957	5.141782	-0.19412	1.34
0.53	0.1036	7.8929	0.368636	-0.19354	-0.10207	0.028668	-5.70777	0.08336	5.476597	-0.23117	1.06
1.111	0.166	7.7054	0.478205	-0.25385	-0.13232	0.030766	-8.37128	0.108535	7.850624	-0.52066	0.6
1.351	0.1853	7.6455	0.518521	-0.27851	-0.14345	0.033766	-9.44837	0.118324	8.830106	-0.61826	0.5
1.531	0.1982	7.6049	0.549733	-0.2954	-0.15156	0.035959	-10.2574	0.125255	9.548373	-0.70902	0.7
2.112	0.2332	7.4926	0.634534	-0.34614	-0.17547	0.042666	-12.8354	0.146204	11.82872	-1.00668	0.3
2.442	0.2498	7.4382	0.680616	-0.3735	-0.18824	0.046314	-14.3024	0.157762	13.14186	-1.16056	0.3
2.961	0.2724	7.3627	0.747580	-0.4138	-0.20665	0.051789	-16.5819	0.175151	15.19772	-1.38418	0.4
3.732	0.3004	7.267	0.843454	-0.4716	-0.23309	0.059627	-20.0151	0.19979	18.26688	-1.74822	-0.8
4.369	0.3199	7.1988	0.910179	-0.51627	-0.2531	0.065795	-22.8438	0.219126	20.80424	-2.03957	-1.2
4.951	0.3356	7.143	0.982001	-0.55438	-0.26966	0.071423	-25.4235	0.236281	23.14226	-2.28128	-0.7
5.481	0.3485	7.0965	1.033971	-0.58935	-0.28498	0.076093	-27.7973	0.25143	25.27869	-2.5186	-1.9
6.078	0.3617	7.0482	1.092629	-0.62732	-0.30175	0.081394	-30.483	0.268249	27.71579	-2.76724	-1.8
6.27	0.3657	7.0335	1.111130	-0.63911	-0.30682	0.083074	-31.3462	0.273949	28.54299	-2.8032	-0.5
6.473	0.3698	7.0183	1.130659	-0.65151	-0.31215	0.08484	-32.262	0.27922	29.34479	-2.91719	-3.8
7.242	0.3843	6.964	1.201931	-0.69779	-0.33203	0.091438	-35.7572	0.300651	32.59312	-3.16404	-3.5
8.041	0.3979	6.9124	1.271700	-0.74307	-0.36096	0.098027	-39.3637	0.321804	35.94092	-3.42281	-1.1
9.704	0.4225	6.8169	1.407829	-0.83361	-0.38841	0.111301	-46.9759	0.36519	43.11929	-3.8566	-4.3
10.63	0.4345	6.7694	1.475367	-0.88275	-0.40846	0.118571	-51.31609	0.388153	47.13196	-4.18413	-5.6

Примечание. $r_0 = a\sqrt{2}$ — расстояние между ближайшими соседями [а.е.], δ_t — отклонение от соотношения Коши за счет учета трехчастичного взаимодействия, δ_q — отклонение от СК, обусловленное деформацией электронных оболочек в квадрупольном приближении, $\delta_{theory} = \delta_q + \delta_t$, δ_{exp} — экспериментальное отклонение от соотношения Коши [21].

элемента $\langle i0|H''_{sr}|00\rangle$. Проведем предварительные расчеты, основываясь на некоторых приближениях, во-первых положим [33]

$$\langle i0|H''_{sr}|00\rangle \approx \langle 00|H''_{sr}|00\rangle = V''_{sr} \approx A \frac{S^2(\mathbf{r}^{ll'})}{|\mathbf{r}^{ll'}|}, \quad (33)$$

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

циент порядка единицы. Кроме того, положим $T \approx 8V_q$ на основании формулы (24).

На рис. 1 показана зависимость искомого параметра V_q для Xe от сжатия $u = \Delta V/V_0$ ($\Delta V = V_0 - V(p)$, V_0 — объем при $p = 0$) при разных коэффициентах A . Видно, что лучший результат получается при $A = 0.8-0.75$. Для дальнейших расчетов мы примем $A = 0.77$.

В таблице приведены трехчастичные и квадрупольные параметры для Xe, а также вклад в δ за счет трехчастичного взаимодействия δ_t и за счет квадрупольного δ_q и δ_{exp} [21].

Наши расчеты [34] упругих свойств Xe были проведены на основе парного неэмпирического потенциала V_{sr} , рассчитанного с точностью до S^2 в приближении ближайших (первых) и вторых соседей. Однако в то время не было эксперимента для сравнения с нашими результатами. На рис. 2 представлен эксперимент 2009 г. [21] и наши расчеты модулей Бирча B_{ij} [34]. Как видно, согласие хорошее, учет вторых соседей вносит заметный вклад и необходим при больших давлениях. Трехчастичное и квадрупольное взаимодействие вносят небольшую поправку во все модули Бирча.

Как бы хорошо теория в модели жестких атомов на основе парных потенциалов ни описывала уравнение состояния и модули упругости, она всегда дает $C_{12} = C_{44}$ и не может описать значительное отклонение от СК, наблюдаемое на эксперименте для всех кристаллов независимо от типа химической связи при нулевом и ненулевом давлении.

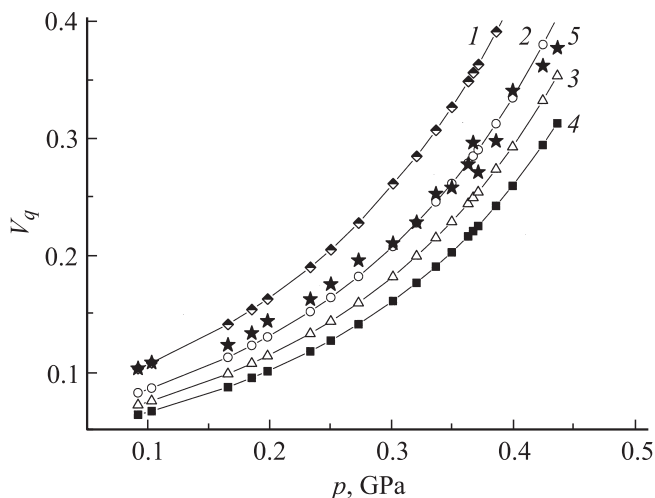


Рис. 1. Зависимость квадрупольного параметра V_q для Xe от сжатия. 1, 2, 3 и 4 — соответствуют коэффициентам $A = 1, 0.8, 0.75$ и 0.62 (см. формулу (33)). 5 — V_q рассчитано по формуле (29) при $\delta = \delta_{exp}$ [21].

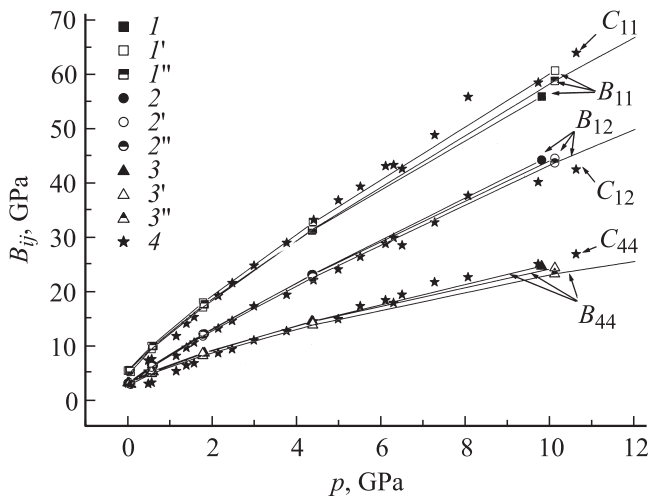


Рис. 2. Зависимость модулей Бирча B_{ij} для Хе от давления. $1, 1', 1''$ — расчет B_{11} в модели МЗ с учетом первых (1), вторых соседей ($1'$) [34], трехчастичного и квадрупольного взаимодействия ($1''$); $2, 2', 2''$ и $3, 3', 3''$ — то же для B_{12} и B_{44} соответственно; 4 — эксперимент [21].

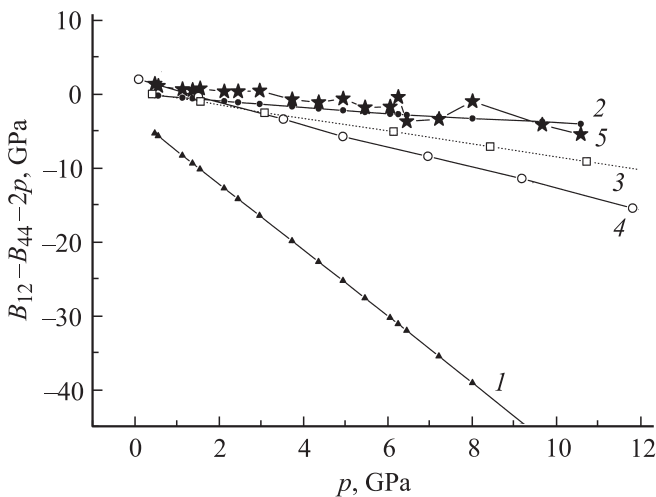


Рис. 3. Зависимость отклонения от соотношения Коши δ (29) для Хе от давления. Обозначения: 1 — наш расчет δ_t с учетом только трехчастичного взаимодействия ($V_q = T = 0$); 2 — наш расчет $\delta_{\text{theor}} = \delta_t + \delta_q$ с учетом квадрупольного взаимодействия V_q ($A = 0.77$), 3 — расчет в многочастичной модели с эмпирическими потенциалами [10], 4 — расчет в DFT [22], 5 — эксперимент [21].

Как видно из рис. 3 [10,22], отклонение от СК для Хе только за счет трехчастичного взаимодействия δ_t (кривая 1) совершенно не согласуется с экспериментальным δ_{exp} в отличие от Ar [32,35]. Наш расчет $\delta_{\text{theor}} = \delta_t + \delta_q$ (кривая 2) с учетом квадрупольной деформации δ_q описывает отклонение от СК в хорошем согласии с экспериментом. *Ab initio* расчеты в теории функционала плотности (DFT) [22] согласуются с экспериментом только вблизи $p = 0$. С ростом давления расхождение становится все заметнее. Та же тенденция про-

считывается в результатах [10], где расчеты выполнены на основе эмпирических потенциалов в многочастичной модели.

5. Заключение

Как было показано в работе [14], для щелочно-галлоидных кристаллов введение квадрупольной деформации улучшало согласие теории с экспериментом в оптических модах фоннных спектров. Точность измерений фоннных спектров кристаллов инертных газов и наличие только акустических мод в этих кристаллах не давало возможности однозначно определить параметры квадрупольного взаимодействия T , V по экспериментальным данным (классическая версия модели К.Б. Толпыго), как это можно было сделать для других параметров H , G , h , q [30]. Поэтому в ранних работах отмечалось, что отсутствие точного эксперимента для упругих свойств и фоннных частот, а так же незнание атомных волновых функций основного и возбужденного состояний кристалла делает весьма проблематичным дальнейшее развитие теории.

В серии работ [36–38] были рассмотрены неадиабатические эффекты, т.е. электрон-фоннные взаимодействия, обусловленные деформацией электронных оболочек в дипольном приближении. Это соответствует учету низших членов по параметру неадиабатичности. Как известно [39], они не вносят вклад в модули упругости. Следующий порядок, т.е. рассмотрение электрон-фоннного взаимодействия, обусловленного деформацией электронных оболочек в квадрупольном приближении, приводит к появлению соответствующих слагаемых в выражениях для модулей упругости (23). Они дают меньший вклад, по сравнению с парным потенциалом, но сравнимы с вкладом трехчастичного взаимодействия (параметры $|V_t|$ и V_q — одного порядка). Особенно это проявляется при анализе отклонения от СК δ_{exp} во всяком случае для тяжелых КИГ. Заметим, что *ab initio* расчеты в теории функционала плотности не воспроизводят δ_{exp} в случае Kr и Хе [21,22].

Исследование нарушения СК дало нам возможность установить природу и соотношение сил, формирующих свойства кристаллов при высоких давлениях. Таким образом, показано, что нарушение СК в тяжелых КИГ обусловлено двумя причинами:

во-первых, трехчастичными силами, вызванными перекрытием электронных оболочек атома в кристалле;

во-вторых, электрон-фоннным взаимодействием, связанным с деформацией электронных оболочек атома квадрупольного типа при смещении ядер.

Список литературы

- [1] R.J. Hemley, H.K. Ashcroft. Phys. Today **51**, 8, 26 (1998).
- [2] F. Herman. J. Phys. Chem. Sol. **8**, 405 (1959).
- [3] H. Cole, E. Kinike. Phys. Rev. Lett. **1**, 360 (1958).

- [4] В.М. Axilrod, E. Teller. *J. Chem. Phys.* **11**, 299 (1943).
- [5] L. Jansen. *Phys. Rev.* **135**, A1292 (1964).
- [6] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *УФЖ* **19**, 428 (1974).
- [7] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **16**, 795 (1974).
- [8] P. Loubeyre. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1857 (1987).
- [9] P. Loubeyre. *Phys. Rev. B* **37**, 5432 (1988).
- [10] E. Pechenic. I. Kelson, *Phys. Rev. B* **78**, 134 109 (2008).
- [11] К.Б. Толпыго. *ЖЭТФ* **20**, 497 (1950).
- [12] К.Б. Толпыго. *УФЖ* **4**, 72 (1959).
- [13] M. Lax. *Phys. Rev. Lett.* **1**, 133 (1958).
- [14] К.В. Толпыго. *Phys. Stat. Sol. (B)* **56**, 591 (1973).
- [15] B.G. Dick, A.W. Overhauser. *Phys. Rev.* **112**, 90 (1958).
- [16] W. Cochran. *Proc. Roy. Soc. (London)*. **A253**, 260 (1959).
- [17] Yu.A. Freiman, S.M. Tretyak. *Fiz. Nizk. Temp.*, **33**, 719 (2007).
- [18] H. Shimizu, N. Saitoh, and S. Sasaki. *Phys. Rev. B* **57**, 230 (1998).
- [19] H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, and S. Sasaki. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4568 (2001).
- [20] H. Shimizu, H. Imaeda, T. Kume, and S. Sasaki. *Phys. Rev. B* **71**, 014 108 (2005).
- [21] S. Sasaki, N. Wada, T. Kumi and H. Shimizu. *J. Raman Spectroscopy*, **40**, 121 (2009).
- [22] N. Tsuchiya and K. Kawamura. *J. Chem. Phys.* **117**, 5859 (2002).
- [23] A. Herpin. *J. Phys. Rad.* **14**, 611 (1953).
- [24] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **13**, 1135 (1971).
- [25] О.Н. Болонин, К.Б. Толпыго. *ФТТ* **15**, 6, 1674 (1973).
- [26] М.А. Белоголовский, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **13**, 7, 2109 (1971).
- [27] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **14**, 2867 (1972).
- [28] И.Г. Заславская, К.Б. Толпыго. *УФЖ* **1**, 3, 226 (1956).
- [29] O. Emersleben. *Zs. Phys.* **24**, 73 (1923).
- [30] О.Н. Болонин. Автореф. канд. дис. Дон ГУ, Донецк (1977). 17 с.
- [31] О.Н. Болонин, К.Б. Толпыго. *ФТТ* **18**, 3, 776 (1976).
- [32] Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко. *ФТТ*, **53**, 8, 1555 (2011).
- [33] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **17**, 1, 102 (1975).
- [34] E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko. *Phys. Stat. Sol. (b)* **243**, 12, 2672 (2006).
- [35] Е.Е. Горбенко, И.В. Жихарев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Н.В. Кузовой. *ФНТ* **37**, 5, 558 (2011).
- [36] Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко. *ФТТ* **47**, 9, 1685 (2005).
- [37] Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко. *ФТТ* **48**, 4, 695 (2006).
- [38] Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко. *ФТТ* **49**, 11, 2055 (2007).
- [39] В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов.* Наукова думка, Киев (1990). 376 с.