

01,07

Многоатомные взаимодействия в теории модулей упругости высокого порядка: общая теория

© И.А. Осипенко¹, О.В. Кукин², А.Ю. Гуфан^{1,2}, Ю.М. Гуфан¹¹ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия² Научно-исследовательский институт „Спецвузавтоматика“, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: Alexander.gufan@gmail.com

(Поступила в Редакцию 23 апреля 2013 г.)

Сделано предположение, что полная потенциальная энергия кристалла $U(\{\mathbf{r}_{ik}\})$ как функция векторов \mathbf{r}_{ik} , соединяющих центры равновесного положения атомов i и k , может быть представлена в виде суммы неприводимых энергий взаимодействия в кластерах, содержащих пары, тройки и четверки атомов, расположенных на узлах кристаллической решетки $A2$: $U(\{\mathbf{r}_{ik}\}) \equiv \sum_{N=1}^4 E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\})$. Фигурные скобки обозначают „вся совокупность“. Из соображений симметрии найден полный набор инвариантов $\{I_j(\{\mathbf{r}_{ik}\})\}_N$, от которых может зависеть энергия каждого отдельного кластера как функция векторов, соединяющих равновесные положения центров атомов, входящих в кластер $E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\}) \equiv E_N(\{I_j(\{\mathbf{r}_{ik}\})\}_N)$. Векторы \mathbf{r}_{ik} представлены в виде разложения по базису решетки Браве. Это позволило представить инварианты $\{I_j(\{\mathbf{r}_{ik}\})\}_N$ в виде полиномов целых чисел, умноженных на τ_2^m . Здесь τ_2 — половина ребра элементарной ячейки структуры $A2$, а m — константа, определяемая моделью энергии взаимодействия в парах, тройках и четверках атомов. В качестве примера рассмотрен модельный потенциал взаимодействия между атомами в виде суммы потенциала Леннарда–Джонса и аналогично устроенных потенциалов взаимодействия троек и четверок атомов. В рамках этой модели получены аналитические выражения модулей упругости второго и третьего порядков кристаллов со структурой $A2$.

Авторы выражают искреннюю благодарность РФФИ за поддержку работы (гранты № 10-05-00258а и 10-02-00826а).

1. Введение

Решение многих¹ задач физики конденсированного состояния требует знания зависимости энергий многоатомных взаимодействий от координат атомов. Вид этой зависимости неизвестен, во всех моделях теории конденсированного состояния он выбирается *a priori*. В системах, содержащих малое число атомов, значения энергии двух-, трех- и четырехатомных взаимодействий обычно рассчитывают в рамках различных приближений, основываясь на моделях квантовой химии (МКХ) [2–9]. В МКХ энергии состояний существенно определяются структурой молекулы и вычисляются на основе предположений о числе учитываемых электронных состояний, параметризации и виде волновых функций и о состояниях электронов каждого из атомов, участвующих в образовании химической связи [8]. В кристаллах нет изолированных молекул или кластеров с изолированной электронной структурой, что делает нереальным строгое вычисление даже энергии основного состояния. Поэтому при расчетах полной потенциальной энергии кристаллов $U(\{\mathbf{r}_{ik}\})$ как функции векторов \mathbf{r}_{ik} , соединяющих центры равновесного положения атомов i и k , на основе МКХ широко используются разные приближенные методы. Наиболее популярна гипотеза о зависимости полной

¹ Зависимость мягкой моды от давления, анизотропия теплового расширения, энергии вакансий [1–3] и т.д.

корреляционной энергии кристалла только от электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ [4,9], т.е. фактически от объема v , приходящегося на один атом: $\rho(\mathbf{r}) \sim v^{-1}$. При расчетах электронной плотности структура кристалла учитывается только путем рассмотрения структуры, образуемой ближайшими соседями, и пренебрегается значительной частью энергии анизотропии. Фактически определяется электронная плотность в „большом“ кластере заданной формы. Для определения вида $E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\})$ в кластерах из N атомов наряду с МКХ используют и „полуэмпирические“ [2] или „молекулярные“ [10,11] модели, в которых вид $E_a(\{\mathbf{r}_{ik}\})$ постулируется на основе моделей, которые считаются более строгими. Используются и „чисто классические модели“, в которых взаимодействие постулируется без привязки к состояниям атомов [11–12]. В таких „классических“ (не квантовых) моделях предполагается, что $U(\{\mathbf{r}_{ik}\})$ системы многих атомов можно формально представить в виде суммы неприводимых энергий взаимодействия атомов в кластерах, состоящих из всех пар, троек, четверок и т.д. атомов [12–13].

Первым шагом к построению теории макроскопических свойств на основе представления о взаимодействиях между атомами является выбор модели, т.е. вида зависимости $U(\{\mathbf{r}_{ik}\})$. В адиабатическом приближении, которое используется в работе, это означает выбор зависимости неприводимых частей потенциальных энергий взаимодействия в группах произвольно расположен-

ных N атомов от векторов, соединяющих их центры: $E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\})$. Так, существует много моделей, учитывающих только парные взаимодействия атомов² [10,14,15]. В них предполагается конкретный вид зависимости $E_2(\mathbf{r}_{12})$ [11,12]. Заметим также, что значения параметров, характеризующих, например, парные взаимодействия в конкретных веществах, существенно зависят от предполагаемого аналитического вида, например, трехатомных взаимодействий [16] и т.д.

Вид зависимости $E_2(\mathbf{r}_{12})$ достаточно произвольно постулируется и в МКХ. Более того, на этом шаге теории вид $E_2(\mathbf{r}_{12})$ в квантовых и молекулярных моделях совпадает. Отличие в том, что в молекулярных моделях вид $E_2(\mathbf{r}_{12})$ постулируется, а параметры $E_2(\mathbf{r}_{12})$ определяются непосредственным сравнением результатов вычислений и эксперимента. В приближениях МКХ параметры $E_2(\mathbf{r}_{12})$ заданного вида вычисляются, но для вычисления $E(\mathbf{r}_{12})$ требуется постулировать значения большего числа параметров, часть которых не может быть измерена [2,17–19]. В частности, МКХ основываются на предположениях о значении параметров, описывающих предполагаемое в модели состояние атомов. К таким параметрам относятся число и вид учитываемых орбиталей, значения интегралов перекрытия волновых функций орбиталей, центрированных на разных атомах, спин-орбитальное взаимодействие и т.п. [3,6,20].

По определению, неприводимые энергии взаимодействия атомов в кластерах, состоящих из N атомов, зависят только от координат N атомов, образующих кластер. Положения других атомов на неприводимую часть энергии выделенной группы атомов не влияют. Часть энергии кластера, зависящая от положения атомов, внешних по отношению к данному кластеру, входит в неприводимую энергию кластеров, содержащих большее число атомов.

В работе [21] показано, что до тех пор, пока значение потенциальной энергии определяется феноменологическими параметрами, для вычисления всех независимых модулей жесткости второго, третьего, четвертого и пятого порядков необходимо и достаточно учитывать неприводимые энергии взаимодействия в кластерах, содержащих только пары, тройки и четверки атомов.

В литературе используются различные модели для описания упругих характеристик одних и тех же веществ. Модели различаются зависимостями потенциальной энергии кристалла (корреляционной энергии) от степеней свободы, характеризующих структуру кристал-

² Неприводимой энергией взаимодействия двух частиц будем называть ту часть полной энергии их взаимодействия, которая зависит только от расстояния между центрами частиц, предполагаемых сферическими. Иными словами, эту часть энергии можно назвать неприводимой энергией взаимодействия двух центров. Анизотропная часть энергии взаимодействия двух частиц, зависящая от их формы, например энергия взаимодействия диполь–заряд, диполь–диполь..., входит в неприводимую энергию взаимодействия трех, четырех и т.д. центров. В металлах перечисленными электростатическими взаимодействиями можно пренебречь из-за экранирования электростатических взаимодействий свободными электронами.

ла. В зависимости от принятых предположений о виде корреляционной энергии для одного и того же вещества получают разные значения модулей упругости $C_{\alpha\beta}$, $C_{\alpha\beta\gamma}$, причем вычисленные значения³ $C_{\alpha\beta}$, $C_{\alpha\beta\gamma}$ иногда существенно отличаются от установленных экспериментально [6]. Общие соображения, используемые для ограничения вида аналитической зависимости энергии взаимодействия между атомами в группах из N атомов ($E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\})$) от их взаимного расположения, недостаточно полны для однозначного выбора $E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\})$. Далее показано, что аргументы $E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\})$ при $N = 3$ могут быть представлены в виде функций трех полиномов, зависящих только от \mathbf{r}_{ik}^2 (при $N = 4$ подобных полиномов девять).

После выбора $E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\})$ остается задача установления зависимости $U(\{\mathbf{r}_{ik}\})$ от аналитического вида и параметров, определяющих значения $E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\})$. Необходимо так провести суммирование всех $E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\})$, чтобы одни и те же слагаемые энергии не входили в выражение для полной энергии $U(\{\mathbf{r}_{ik}\})$ несколько раз, несмотря на то что некоторые кластеры содержат одни и те же атомы. В нашей работе этот результат достигается методом „формального суммирования“. Последнее означает, что получаемая в результате вычислений сумма представляет собой функцию феноменологических параметров, определяющих значения $E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\})$. Сами же параметры определяются не по свойствам кластеров, предсказываемым на основе выбранного вида $E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\})$, а путем сравнения макроскопических характеристик кристалла, предсказываемых на основе полученного суммирования вида $U(\{\mathbf{r}_{ik}\})$, и результатов экспериментальных исследований. При этом значения всех параметров, определяющих $E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\})$, находятся одновременно. Проблема исключения из полной суммы $U(\{\mathbf{r}_{ik}\})$ сумм энергий частично пересекающихся частей разных кластеров в предлагаемом подходе отсутствует. Ее заменяет задача формального суммирования бесконечных решеточных сумм неприводимых потенциальных энергий кластеров. В результате такого суммирования выявляется аналитический вид зависимости полной потенциальной энергии $U(\{\mathbf{r}_{ik}\})$ от параметров, определяющих вид и значение неприводимых энергий взаимодействия $E_2(\{\mathbf{r}_{ik}\})$, $E_3(\{\mathbf{r}_{ik}\})$, $E_4(\{\mathbf{r}_{ik}\})$.

Итак, первая задача состоит в выявлении зависимости неприводимых энергий каждого из кластеров⁴ $E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\})$ от взаимного расположения всех N атомов, составляющих кластер. Вторая задача связана с поиском такого метода суммирования неприводимых потенциаль-

³ Греческие индексы соответствуют компонентам тензоров деформаций в обозначениях Фойгхта: $(xx) \equiv 1$, $(yy) \equiv 2$, $(zz) \equiv 3$, $(yz) \equiv 4$, $(xz) \equiv 5$, $(xy) \equiv 6$, и индексы α , β , γ , $\delta \dots$ принимают значения 1, 2, 3, 4, 5 и 6.

⁴ При расчете $U(\{\mathbf{r}_{ik}\})$ путем суммирования неприводимых энергий пар, троек, четверок и т.д. атомов необходимо учитывать и группы атомов, расстояния между которыми существенно превосходят расстояния между ближайшими соседями. Употребляемый нами термин „кластер“ подразумевает группу атомов, расположенных на узлах кристаллической решетки.

ных энергий всех кластеров, чтобы полученная сумма была равна полной потенциальной энергии кристалла. Третья задача — найти аналитические выражения упругих модулей кристалла как функций параметров, определяющих $E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\})$. Эта задача в работе решена стандартными методами аналитически. В сопутствующей отдельной публикации возможности построенной общей схемы рассуждений будут проиллюстрированы на примере вычисления деформационных характеристик металлического Co (фаза кобальта со структурой A2 стабильна, например, в пленках толщиной 357 Å [22]).

2. Вид зависимости неприводимых энергий взаимодействия в тройках и четверках атомов от разностей их координат

Энергия взаимодействия атомов в кристалле зависит только от их взаимного расположения и потому может быть представлена в виде [12–13,23]

$$\begin{aligned}
 U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n \dots) = & \sum_{u < j} E_2(\mathbf{r}_{ij}) + \sum_{i < j < k} E_3(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{jk}, \mathbf{r}_{ki}) \\
 & + \sum_{i < j < k < l} E_4(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}, \mathbf{r}_{il}, \mathbf{r}_{jk}, \mathbf{r}_{jl}, \mathbf{r}_{kl}) + \dots \\
 & \dots + \sum_{i < j < \dots < n} E_n(\mathbf{r}_{ij}, \dots) + \dots
 \end{aligned} \quad (1)$$

Первое слагаемое $\sum_{i < j} E_2(\mathbf{r}_{ij})$ имеет смысл полной неприводимой энергии взаимодействия всех пар атомов с номерами i и j . Слагаемое $\sum_{i < j < k} E_3(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{jk}, \mathbf{r}_{ki})$ учитывает полную неприводимую потенциальную энергию взаимодействия⁵ в кластерах, содержащих все тройки атомов. Аналогично слагаемое $\sum_{i < j < k < l} E_4(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}, \mathbf{r}_{il}, \mathbf{r}_{jk}, \mathbf{r}_{jl}, \mathbf{r}_{kl})$ представляет собой потенциальную энергию взаимодействия в кластерах, содержащих четверки атомов. Нижние индексы i и k у векторов \mathbf{r}_{ik} обозначают номера атомов в кластере.

Группа симметрии G_N неприводимой потенциальной энергии N произвольно расположенных в пространстве атомов $E_N(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{13}, \dots, \mathbf{r}_{N-1,N})$ равна прямо-му произведению группы вращений трехмерного пространства ($O(3)$) на группу перестановок (P_N) номеров N одинаковых атомов: $G_N \equiv O(3) \otimes P_N$. Согласно [24,25], можно говорить о шести типах зависимости $E_N(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{13}, \dots, \mathbf{r}_{N-1,N})$ от $(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{13}, \dots, \mathbf{r}_{N-1,N})$.

⁵ Неприводимой энергией взаимодействия n атомов E_n называют ту часть полной потенциальной энергии системы N атомов $E_N(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{13}, \mathbf{r}_{23}, \dots, \mathbf{r}_{mn} \dots)$, которая не может быть представлена в виде суммы энергий взаимодействия пар, троек, ... и/или $N-1$ атомов. Например, полная потенциальная энергия кластера, состоящего из трех атомов с номерами 1, 2 и 3, имеет вид $E(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = E_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + E_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) + E_2(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1) + E_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$. Последнее слагаемое и есть неприводимая энергия взаимодействия тройки атомов.

Заметим, что $E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\})$ может зависеть только от инвариантных относительно $G_N \equiv O(3) \otimes P_N$ аргументов, к какому бы из шести типов ни принадлежала модель $E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\})$. Теория инвариантов [24–26] позволяет установить самый общий вид комбинаций компонент векторов $\{\mathbf{r}_{ik}\} \equiv (\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{13}, \dots, \mathbf{r}_{N-1,N})$, инвариантных относительно $G_N \equiv O(3) \otimes P_N$. Таким образом, симметрия $G_N \equiv O(3) \otimes P_N$ позволяет установить самый общий вид аргументов $E_N(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{13}, \dots, \mathbf{r}_{N-1,N})$. Эти аргументы представляют собой полиномы $\{J_l(\{\mathbf{r}_{ik}\})\}_N$ компонент векторов $\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{13}, \dots, \mathbf{r}_{N-1,N}$, образующие целый рациональный базис инвариантов (ЦРБИ) групп $G_N \equiv O(3) \otimes P_N$.

ЦРБИ группы $O(3) \otimes P_3$, построенный на основе компонент векторов $\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{jk}$ и \mathbf{r}_{ki} , состоит из трех полиномов [25–27], которые могут быть записаны в виде

$$I_1 = \mathbf{r}_{ij}^2 + \mathbf{r}_{jk}^2 + \mathbf{r}_{ki}^2,$$

$$I_2 = \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 + \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{ki}^2 + \mathbf{r}_{ki}^2 \mathbf{r}_{ij}^2, \quad I_3 = \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{ki}^2. \quad (2)$$

Приводимый в (2) базис значительно сокращен по сравнению с базисами, использованными в [25–27]. Такое сокращение возможно потому, что $E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\})$ — сложная не полиномиальная функция $\{J_l(\{\mathbf{r}_{ik}\})\}_N$, что позволяет использовать соотношения вида

$$(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_{jk})^2 = \mathbf{r}_{ik}^2 = \mathbf{r}_{ij}^2 + \mathbf{r}_{jk}^2 - 2\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{jk}$$

для сокращения числа базисных функций. При этом из числа аргументов $E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\})$ полностью устраняются скалярные произведения типа $\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{jk}$.

Аналогичный базис инвариантов группы $G_4 = O(3) \otimes P_4$, построенный на основе компонент $\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}, \mathbf{r}_{il}, \mathbf{r}_{jk}, \mathbf{r}_{jl}$ и \mathbf{r}_{kl} , состоит из девяти полиномов, которые (с учетом отмеченного выше для о скалярных произведений) векторов могут быть представлены в виде

$$Y_1 = \mathbf{r}_{ij}^2 + \mathbf{r}_{ik}^2 + \mathbf{r}_{il}^2 + \mathbf{r}_{jk}^2 + \mathbf{r}_{jl}^2 + \mathbf{r}_{kl}^2$$

$$\begin{aligned}
 Y_2 = & \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{ik}^2 + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{il}^2 + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 + \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{il}^2 + \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 \\
 & + \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 + \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 + \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{jl}^2 \mathbf{r}_{kl}^2,
 \end{aligned}$$

$$Y_3 = \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 + \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jk}^2,$$

$$Y_4 = \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{il}^2 + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 + \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 \mathbf{r}_{kl}^2,$$

$$Y_5 = \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 + \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jl}^2,$$

$$\begin{aligned}
 Y_6 = & \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 \\
 & + \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 + \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 \\
 & + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jl}^2,
 \end{aligned}$$

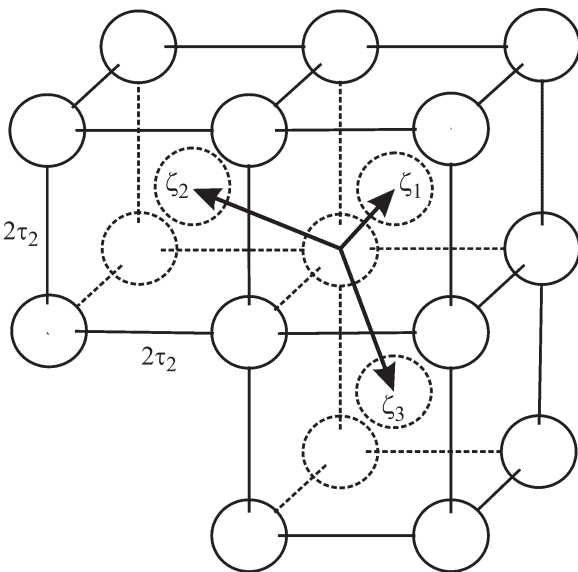
$$\begin{aligned}
 Y_7 = & \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 \\
 & + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 \\
 & + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{kl}^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Y_8 &= \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{jl}^2, \\
 Y_9 &= \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 \\
 &+ \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{ik}^2 \mathbf{r}_{il}^2 \mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{r}_{jl}^2 \mathbf{r}_{kl}^2. \quad (3)
 \end{aligned}$$

Инварианты (2), (3) описывают все допустимые симметрией виды аргументов энергий неприводимых взаимодействий в кластерах, состоящих из троек и четверок одинаковых атомов. Любая модель потенциальной энергии может быть представлена в виде сложной функции полиномов (2), (3) [27].

3. Вычисление значений инвариантов, определяющих упругую энергию кристаллов со структурой A2 (ОЦК)

Вычислим неприводимые потенциальные энергии каждого кластера, состоящего из трех и четырех атомов, расположенных на узлах решетки A2. Для этого необходимо вычислить значения инвариантов (2) и (3) на всех возможных тройках и четверках атомов в структуре A2 и задать модель потенциальной энергии, т.е. $E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\})$, как функцию полиномов базисов (2) и (3), характеризующих заданный кластер: $E_N(\{\mathbf{r}_{ik}\}) \Rightarrow E_{kl}(\{I_k\}, \{Y_l\})$. Метод вычисления значений инвариантов на узлах кристаллической решетки, принадлежащих конкретному кластеру, был предложен в [26]. Для проведения таких вычислений заметим, что любому вектору \mathbf{r}_{ik} , соединяющему центры атомов i и k в кристаллической решетке, содержащей один атом в примитивной ячейке, можно сопоставить набор целых чисел: значений проекций \mathbf{r}_{ik} на базисные векторы элементарных трансляций кристаллической решетки. Затем нужно выразить полиномы базиса через



Фрагмент структуры A2, содержащий три элементарные ячейки.

проекции векторов, соединяющих центры атомов в кластерах, на векторы элементарных трансляций решетки. Последнее позволяет фактически с нулевой затратой машинного времени вычислять значения полиномов, зависящих от квадратов расстояний между атомами.

Инварианты I_n ($n = 1 \dots 3$) и Y_m ($m = 1 \dots 9$) из (2) и (3) являются полиномиальными функциями векторов решетки \mathbf{r}_{ij} , \mathbf{r}_{jk} , \mathbf{r}_{ki} и \mathbf{r}_{ij} , \mathbf{r}_{ik} , \mathbf{r}_{il} , \mathbf{r}_{jk} , \mathbf{r}_{jl} , \mathbf{r}_{kl} соответственно. Координаты этих векторов запишем в виде разложения по базисным векторам решетки Браве ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 . Базисные векторы ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 представим в виде наборов их декартовых координат:

$$\xi_1 \equiv \mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3 \Leftrightarrow \tau_2\{1, 1, 1\},$$

$$\xi_2 \equiv \mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3 \Leftrightarrow \tau_2\{1, -1, 1\},$$

$$\xi_3 \equiv \mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_3 \Leftrightarrow \tau_2\{1, 1, -1\},$$

где τ_2 — значение половины параметра элементарной ячейки структуры A2. Оси декартовой системы координат предполагаются направленными вдоль осей четвертого порядка структуры A2. Фрагмент структуры A2 с обозначением базисных векторов $\{\xi_1, \xi_2, \xi_3\}$ схематически показан на рисунке.

Рассмотрим тройку атомов. Разложение векторов решетки \mathbf{r}_{ij} , \mathbf{r}_{jk} , \mathbf{r}_{ki} по базису $\{\xi_1, \xi_2, \xi_3\}$, записанное в виде проекций на декартовы орты, в общем случае имеет вид

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}_{ij} &= \tau_2\{m_1 + m_2 + m_3; m_1 - m_2 + m_3; m_1 + m_2 - m_3\}, \\
 \mathbf{r}_{jk} &= \tau_2\{n_1 + n_2 + n_3; n_1 - n_2 + n_3; n_1 + n_2 - n_3\}, \\
 \mathbf{r}_{ki} &= \tau_2 \left\{ \begin{array}{l} -m_1 - m_2 - m_3 - n_1 - n_2 - n_3; \\ -m_1 + m_2 - m_3 - n_1 + n_2 - n_3; \\ -m_1 - m_2 + m_3 - n_1 - n_2 + n_3 \end{array} \right\}, \quad (4)
 \end{aligned}$$

где $m_1, m_2, m_3, n_1, n_2, n_3$ — целые числа. Аналогичное представление получаем для векторов, соединяющих центры атомов произвольной четверки атомов.

Подставляя соотношения (4) в полиномы (2), получим выражения для аргументов неприводимых энергий взаимодействия в тройках атомов. Выражения инвариантов (2), записанные в базисе $\{\xi_1, \xi_2, \xi_3\}$, спроектированном на декартовы орты, имеют вид

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \tau_2^2 \left[(m_1 + m_2 + m_3)^2 + (m_1 - m_2 + m_3)^2 \right. \\
 &+ (m_1 + m_2 - m_3)^2 + (n_1 + n_2 + n_3)^2 \\
 &+ (n_1 - n_2 + n_3)^2 + (n_1 + n_2 - n_3)^2 \\
 &+ (m_1 + m_2 + m_3 + n_1 + n_2 + n_3)^2 \\
 &+ (m_1 - m_2 + m_3 + n_1 - n_2 + n_3)^2 \\
 &\left. + (m_1 + m_2 - m_3 + n_1 - n_2 + n_3)^2 \right],
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_2 = \tau_2^4 \left\{ \right. & \left[(m_1 + m_2 + m_3)^2 + (m_1 - m_2 + m_3)^2 \right. \\
 & + (m_1 + m_2 - m_3)^2 \left. \right] \left[(n_1 + n_2 + n_3)^2 \right. \\
 & + (n_1 - n_2 + n_3)^2 + (n_1 + n_2 - n_3)^2 \left. \right] \\
 & + \left[(n_1 + n_2 + n_3)^2 + (n_1 - n_2 + n_3)^2 \right. \\
 & + (n_1 + n_2 - n_3)^2 \left. \right] \left[(m_1 + m_2 + m_3 + n_1 + n_2 + n_3)^2 \right. \\
 & + (m_1 - m_2 + m_3 + n_1 - n_2 + n_3)^2 \\
 & + (m_1 + m_2 - m_3 + n_1 - n_2 + n_3)^2 \left. \right] \\
 & + \left[(m_1 + m_2 + m_3 + n_1 + n_2 + n_3)^2 \right. \\
 & + (m_1 - m_2 + m_3 + n_1 - n_2 + n_3)^2 \\
 & + (m_1 + m_2 - m_3 + n_1 - n_2 + n_3)^2 \left. \right] \\
 & \times \left[(m_1 + m_2 + m_3)^2 + (m_1 - m_2 + m_3)^2 \right. \\
 & \left. + (m_1 + m_2 - m_3)^2 \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_3 = \tau_2^6 \left\{ \right. & \left[(m_1 + m_2 + m_3)^2 + (m_1 - m_2 + m_3)^2 \right. \\
 & + (m_1 + m_2 - m_3)^2 \left. \right] \left[(n_1 + n_2 + n_3)^2 \right. \\
 & + (n_1 - n_2 + n_3)^2 + (n_1 + n_2 - n_3)^2 \left. \right] \\
 & \times \left[(m_1 + m_2 + m_3 + n_1 + n_2 + n_3)^2 \right. \\
 & + (m_1 - m_2 + m_3 + n_1 - n_2 + n_3)^2 \\
 & \left. + (m_1 + m_2 - m_3 + n_1 - n_2 + n_3)^2 \right]. \quad (5)
 \end{aligned}$$

Аналогично получаем выражение аргументов неприводимых энергий взаимодействия атомов в четырехатомных кластерах, выраженные через проекции векторов, соединяющих центры атомов в структуре A2, на декартовы орты.

Очевидно, что каждому набору векторов \mathbf{r}_{ij} , \mathbf{r}_{jk} и \mathbf{r}_{ki} в базисе ξ_1, ξ_2, ξ_3 соответствует набор шести целых чисел $\{m_i, m_j, m_k; n_i, n_j, n_k; -m_i, -n_i, -m_j, -n_j, -m_k, -n_k\}$. Для иллюстрации рассмотрим кластер, состоящий из трех атомов, центры которых соединяются векторами $\mathbf{r}_{12} = \xi_1 \Rightarrow \tau_2\{1; 1; 1\}$, $\mathbf{r}_{23} = \xi_2 - \xi_1 \Rightarrow \tau_2\{0; -2; 0\}$, $\mathbf{r}_{31} = -\xi_2 \Rightarrow \tau_2\{-1; 1; -1\}$. Векторам \mathbf{r}_{12} , \mathbf{r}_{23} и \mathbf{r}_{31} в базисе ξ_1, ξ_2, ξ_3 соответствует набор целых чисел: $\{m_i; n_i; -m_i; -n_i\} \Rightarrow \{m_1 = 1, m_2 = 0, m_3 = 0; n_1 = -1, n_2 = 1, n_3 = 0; -m_1 - n_1 = 0, -m_2 - n_2 = -1, -m_3 - n_3 = 0\} \equiv \{1, 0, 0; -1, 1, 0\}$. Подставляя полученные таким образом целые числа в (5), получим значения инвариантов, определяемые рассматриваемым кластером: $I_1 = 10\tau_2^2$, $I_2 = 33\tau_2^4$, $I_3 = 36\tau_2^6$. Аналогично вычисляются значения инвариантов для всех мыслимых кластеров, которые можно составить из трех и четырех

атомов в решетке A2. Для четырехатомного кластера число целых чисел, определяющих значения $\{Y_l\}$, не шесть, как для I_k , а девять.

Поскольку предполагается, что все допустимые виды потенциальной энергии взаимодействия атомов в кристаллах могут быть представлены в виде сумм неприводимых потенциальных энергий всех кластеров, состоящих из двух, трех и четырех атомов, необходим метод, позволяющий вычислять соответствующие решеточные суммы, избегая многократного учета одних и тех же энергетических связей. В теориях, учитывающих только парные взаимодействия, такой задачи не возникает. В монографии [28] был предложен метод вычисления решеточных сумм именно парных взаимодействий путем представления их в виде функций полиномов, аргументы которых целые числа. В нашей работе этот метод адаптирован для малозатратного по времени вычисления решеточных сумм, соответствующих многоатомным взаимодействиям в кластерах с конечным, но произвольно большим расстоянием между составляющими его атомами.

Среди всевозможных наборов трехатомных кластеров в структуре A2 существуют такие, которые могут быть совмещены друг с другом путем трансляций и вращений и, следовательно, характеризуются одинаковой неприводимой энергией. Вследствие перестановочной симметрии тройки одинаковых атомов существуют аналогичные два набора целых чисел: $\{n_i, -n_i - m_i\} \equiv \{n_i; -m_i - n_i; m_i\}$ и $\{-n_i - m_i, m_i\} \equiv \{-n_i - m_i; m_i; n_i\}$. В структуре A2 существует 36 эквивалентных трех атомных кластеров (им соответствует 72 набора чисел $\{m_i\}, \{n_k\}$), которые вносят в полную энергию тот же вклад, что и кластер, определенный векторами $\mathbf{r}_{12} = \tau_2\{1; 1; 1\}$ и $\mathbf{r}_{23} = \tau_2\{0; -2; 0\}$.

Перебирая все возможные комбинации значений целых чисел m_i и n_i в пределах $-m_{\max} \leq m_i \leq m_{\max}$ и $-m_{\max} \leq n_i \leq m_{\max}$ ($i = 1 \dots 3$) и вычисляя для каждого из полученных наборов $\{m_i, n_i\}$ значения инвариантов I_1, I_2 и I_3 (2), получим значения инвариантов для всех троек атомов, для которых максимальное расстояние между центрами атомов $\max(|r_{ij}|, |r_{jk}|, |r_{ki}|) \leq R_{\max} = \sqrt{6}m_{\max}\tau_2$. Значение m_{\max} представляет собой один из параметров рассматриваемой модели кристалла.

Пусть выбрана модель кристалла, т.е. задан вид зависимости полной энергии от инвариантов $\{I_k\}$ (или, иначе, зависимость полной энергии от аргументов неприводимой энергии взаимодействия троек атомов). Тогда, подставляя в эту зависимость значения инвариантов, соответствующие всем тройкам атомов, и суммируя по узлам решетки, получим аналитическое выражение зависимости полной потенциальной энергии кристалла от феноменологических параметров, определяющих неприводимую энергию взаимодействия троек атомов.

Аналогичным образом вычисляем значения инвариантов Y_1, \dots, Y_9 (3) и суммируем вклады в полную

энергию кластеров, содержащих четверки атомов. В результате вычислений получим аналитическое выражение зависимости полной потенциальной энергии кристалла от феноменологических параметров, определяющих неприводимую энергию взаимодействия всех четверок атомов.

В принципе вычисления можно было бы продолжить, учитывая неприводимые энергии взаимодействия в пятерках атомов. Однако, как показано в [21] в рамках феноменологической теории, для вычисления модулей упругости не выше пятого порядка учет кластеров, содержащих четверки атомов, необходим и достаточен.

4. Пример вычисления удельной потенциальной энергии кристаллов со структурой $A2$ при конечных деформациях

Рассмотрим модель полного потенциала, содержащего энергию парных взаимодействий, записанную в виде потенциала Леннарда–Джонса и учитывающую взаимодействия в кластерах, состоящих из двух, трех и четырех атомов, в виде

$$E_{11} = - \sum_j \frac{A}{r_{ij}^6} + \sum_j \frac{B}{r_{ij}^{12}} - \sum_{j < k} \frac{Q_1}{I_1^3} + \sum_{j < k} \frac{Q_2}{I_1^6} - \sum_{j < k < l} \frac{W_1}{Y_1^3} + \sum_{j < k < l} \frac{W_2}{Y_1^6}. \quad (6)$$

Здесь A , B , Q_1 , Q_2 , W_1 и W_2 — феноменологические параметры микроскопической теории. Параметры A и B имеют физический смысл параметров Леннарда–Джонса. Остальные слагаемые потенциальной энергии представляют собой суммы энергий межатомных взаимодействий в кластерах, состоящих из трех и четырех атомов. В выбранной модели (6) предполагается, что отрицательная и положительная составляющие энергии взаимодействия в кластерах, состоящих из троек и четверок атомов, убывают с увеличением расстояния между атомами по тому же закону, что и в модели Леннарда–Джонса. Так же как A и B , параметры Q_1 , Q_2 , W_1 и W_2 определяются из сравнения с результатами экспериментальных исследований, как это сделано в [21,29].

Потенциальную энергию, приходящуюся на один атом структуры $A2$, вычисленную в модели E_{11} в базисе $\{\xi_1, \xi_2, \xi_3\}$, можно записать в виде

$$U(\tau_2) = - \frac{AZ_6(n_i) + \frac{1}{2} Q_1 Z_6(m_i, n_i) + \frac{1}{6} W_1 Z_6(m_i, n_i, p_i)}{\tau_2^6} + \frac{BZ_{12}(n_i) + \frac{1}{2} Q_2 Z_{12}(m_i, n_i) + \frac{1}{6} W_2 Z_{12}(m_i, n_i, p_i)}{\tau_2^{12}}, \quad (7)$$

где $Z_t(n_i)$, $Z_t(m_i, n_i)$ и $Z_t(m_i, n_i, p_i)$ — решеточные суммы неприводимых потенциальных энергий двух-, трех- и четырехатомных кластеров,

$$Z_t(n_i) = \sum_{n_i=-n_{\max}}^{n_{\max}} \frac{1}{((n_1 + n_2 + n_3)^2 + (n_1 - n_2 + n_3)^2 + (n_1 + n_2 - n_3)^2)^{t/2}}. \quad (8)$$

Решеточные суммы $Z_t(m_i, n_i)$ и $Z_t(m_i, n_i, p_i)$ имеют аналогичный, но более громоздкий вид. В (8) индекс t совпадает с показателем степени знаменателя выражения решеточных сумм как функций целых чисел n_i , m_i и p_i ($i = 1, 2, 3$).

Значения n_{\max} , m_{\max} и p_{\max} выбирались таким образом, чтобы максимальное расстояние между двумя атомами в кластере (R_{\max}), состоящем из двух атомов, не превышало $R_{\max} = 10\sqrt{10}\tau_2$, в трехатомном кластере — $R_{\max} = 8\tau_2$, в четырехатомных кластерах — $R_{\max} = 3\tau_2$. Заметим, что конкретные ограничения на радиус межатомных взаимодействий не являются принципиальными.

5. Пример вычисления модулей упругости второго и третьего порядков кристаллов со структурой $A2$

Приводимый метод вычисления модулей упругости второго и третьего порядков относится ко всем кристаллам кубической сингонии. Плотность упругой энергии кристалла, зависящая от средних по кристаллу компонент тензора деформации e_i ($i = 1 \dots 6$), имеет вид полинома [30]

$$F = \sum_{\alpha=1}^6 k_{\alpha} e_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^6 C_{\alpha\beta} e_{\alpha} e_{\beta} + \frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta, \gamma=1}^6 c_{\alpha, \beta, \gamma} e_{\alpha} e_{\beta} e_{\gamma} + \frac{1}{24} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta=1}^6 C_{\alpha\beta\gamma\delta} e_{\alpha} e_{\beta} e_{\gamma} e_{\delta}, \quad (9)$$

где k_{α} — коэффициенты линейного расширения вдоль осей четвертого порядка x , y и z ; $C_{\alpha\beta}$, $C_{\alpha\beta\gamma}$ и $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ — модули упругости второго, третьего и четвертого порядков.

При суммировании в (9) учитывается симметрия кристаллической решетки, соотношения $C_{\alpha\beta} = C_{\beta\alpha}$, $C_{\alpha\beta\gamma} = C_{\beta\alpha\gamma} = C_{\alpha\gamma\beta}$ и $C_{\alpha\beta\gamma\delta} = C_{\beta\alpha\gamma\delta} = C_{\alpha\gamma\beta\delta} = C_{\gamma\delta\alpha\beta}$ возникают автоматически.

Сравнивая плотность упругой энергии (9) с потенциальной энергией кристалла, вычисленной в модели (6), и проводя дифференцирование по компонентам тензора деформации, получим выражения модулей упругости в виде функций феноменологических параметров, зависящих только от химического состава кристалла, и решеточных сумм, определяемых только структурой решетки. Например, модуль упругости второго порядка C_{11} ,

вычисленный в рамках модели (8), в случае решетки A2 имеет вид

$$C_{11} = -\frac{4A}{\tau_2^9} S_6(n_i)_{11} + \frac{14B}{\tau_2^{15}} S_{12}(n_i)_{11} - \frac{2Q_1}{\tau_2^9} S_6(m_i, n_i)_{11} + \frac{7Q_2}{\tau_2^{15}} S_{12}(m_i, n_i)_{11} - \frac{2W_1}{3\tau_2^9} S_6(m_i, n_i, p_i)_{11} + \frac{7W_2}{3\tau_2^{15}} S_{12}(m_i, n_i, p_i)_{11}, \quad (10)$$

где решеточная сумма $S_i(n_i)_{11}$ может быть записана как

$$S_i(n_i)_{11} = \sum_{n_i=-n_{\max}}^{n_{\max}} \frac{\{(n_1 + n_2 + n_3)^4 + (n_1 - n_2 + n_3)^4 + (n_1 + n_2 - n_3)^4\}}{\{(n_1 + n_2 + n_3)^2 + (n_1 - n_2 + n_3)^2 + (n_1 + n_2 - n_3)^2\}^{t/2+2}}. \quad (11)$$

Решеточные суммы $S_i(m_i, n_i)_{11}$ и $S_i(m_i, n_i, p_i)_{11}$ имеют аналогичный, но более громоздкий вид. Аналогично вычисляются все модули упругости второго, третьего и более высоких порядков. Подставляя в (7), (10) аналогичные выражения для независимых модулей упругости второго и третьего порядков и вычисленные значения решеточных сумм $Z_i(n_i)$, $Z_i(m_i, n_i)$, $Z_i(m_i, n_i, p_i)$, $S_i(n_i)$, $S_i(n_i, m_i)$ и $S_i(m_i, n_i, p_i)$, получим выражения, связывающие модули упругости второго и третьего порядков и потенциальную энергию кристалла со значениями феноменологических параметров энергии межатомных взаимодействий:

$$U(\tau_2) = -\frac{(0.4538A + 0.2384Q_1 + 0.01289W_1)}{\tau_2^6} + \frac{(0.0125B + 4.901 \cdot 10^{-5} \cdot Q_2 + 9.451 \cdot 10^{-7} \cdot W_2)}{\tau_2^{12}},$$

$$C_{11} = -\frac{(0.9161A + 0.3917Q_1 + 0.01943W_1)}{\tau_2^9} + \frac{(0.0722B + 2.612 \cdot 10^{-4} \cdot Q_2 + 4.952 \cdot 10^{-6} \cdot W_2)}{\tau_2^{15}},$$

$$C_{12} = -\frac{(0.4496A + 0.192Q_1 + 0.01607W_1)}{\tau_2^9} + \frac{(0.05142B + 1.473 \cdot 10^{-4} \cdot Q_2 + 4.14 \cdot 10^{-6} \cdot W_2)}{\tau_2^{15}},$$

$$C_{44} = -\frac{(0.4496A + 0.1043Q_1 + 2.18 \cdot 10^{-3} \cdot W_1)}{\tau_2^9} + \frac{(0.05142B + 4.511 \cdot 10^{-5} \cdot Q_2 + 4.647 \cdot 10^{-7} \cdot W_2)}{\tau_2^{15}},$$

$$C_{111} = \frac{(6.035A + 2.176Q_1 + 0.07732W_1)}{\tau_2^9} - \frac{(0.6057B + 2.149 \cdot 10^{-3} \cdot Q_2 + 3.133 \cdot 10^{-5} \cdot W_2)}{\tau_2^{15}},$$

$$C_{112} = \frac{(1.563A + 0.7297Q_1 + 0.05852W_1)}{\tau_2^9} - \frac{(0.2747B + 8.564 \cdot 10^{-4} \cdot Q_2 + 2.395 \cdot 10^{-5} \cdot W_2)}{\tau_2^{15}},$$

$$C_{166} = \frac{(1.563A + 0.3608Q_1 + 8.274 \cdot 10^{-3} \cdot W_1)}{\tau_2^9} - \frac{(0.2747B + 2.05 \cdot 10^{-4} \cdot Q_2 + 2.839 \cdot 10^{-6} \cdot W_2)}{\tau_2^{15}},$$

$$C_{123} = \frac{(1.37A + 0.3461Q_1 + 0.04369W_1)}{\tau_2^9} - \frac{(0.2733B + 4.887 \cdot 10^{-4} \cdot Q_2 + 1.833 \cdot 10^{-5} \cdot W_2)}{\tau_2^{15}},$$

$$C_{144} = \frac{(1.37A + 0.206Q_1 + 5.254 \cdot 10^{-3} \cdot W_1)}{\tau_2^9} - \frac{(0.2733B + 2.312 \cdot 10^{-4} \cdot Q_2 + 1.757 \cdot 10^{-6} \cdot W_2)}{\tau_2^{15}},$$

$$C_{456} = \frac{(1.37A + 0.08799Q_1 + 7.205 \cdot 10^{-4}W_1)}{\tau_2^9} - \frac{(0.2733B + 2.360 \cdot 10^{-5} \cdot Q_2 + 1.56 \cdot 10^{-7} \cdot W_2)}{\tau_2^{15}}. \quad (12)$$

Обобщение предложенного в работе метода вычисления решеточных сумм, обусловленных неприводимыми трех- и четырехатомными взаимодействиями, на случай других моделей потенциалов и других кристаллических структур очевидно. Подбор феноменологических параметров при построении теории конечных деформаций веществ на основании соотношений (12) представляет собой отдельную задачу [21].

Список литературы

- [1] D.Y. Li, X.F. Wu, T. Ko. *Phil. Mag. A* **63**, 585 (1991).
- [2] S. Chantasiriwan, F. Milstein. *Phys. Rev. B* **58**, 5996 (1998).
- [3] H. Park, M.R. Fellingner, T.J. Lenosky, W.W. Tipton, D.R. Trinkle, S.P. Rudin, C. Woodward, J.W. Wilkins, R.G. Henning. *Phys. Rev. B* **85**, 214 121 (2012).
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, В 864 (1964).
- [5] И.Г. Каплан, О.Б. Родимова. *УФН* **126**, 403 (1978).
- [6] J.F. Thomas, jr. *Phys. Rev. B* **7**, 2385 (1973).
- [7] L. Lin, L. Ying. *Phys. Rev. B* **85**, 236 144 (2012).
- [8] Л. Паулинг. *Природа химической связи*. ГНТИ хим. лит., М. (1947). 438 с.
- [9] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, А 1133 (1965).
- [10] А.А. Смирнов *Молекулярно-кинетическая теория металлов*. Наука, М. (1966). 448 с.
- [11] Д. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. *Молекулярная теория газов и жидкостей*. ИЛ, М. (1961). 915 с.
- [12] S.S. Erkos. *Phys. Rep.* **278**, 81 (1997); S. Erkos. *Annual reviews of computational physics IX*. World Scientific, Singapore (2001). 332 p.

- [13] И.В. Абаренков, И.М. Антонова. Зап. науч. семинаров ПОМИ **269**, 21 (2000).
- [14] Г. Лейбфрид. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. ГИФМЛ, М. (1963). 304 с.
- [15] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектричества. Наука, М. (1973). 328 с.
- [16] В.Н. Жарков, В.А. Калинин. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. Наука, М. (1968). 311 с.
- [17] S. Chantasiriwan, F. Milstein. Phys. Rev. B **53**, 14 080 (1996).
- [18] J.H. Rose, J.R. Smith, F. Guinea, J. Ferrante. Phys. Rev. B **29**, 2963 (1984).
- [19] В.-J. Lee, J.-H. Shim, M.I. Baskes. Phys. Rev. B **68**, 144 112 (2003).
- [20] M. Methfessel, C.O. Rodriguez, O.K. Andersen. Phys. Rev. B **40**, 2009 (1989).
- [21] А.Ю. Гуфан, О.В. Кукин, Ю.М. Гуфан, А.Ю. Смолин. ФГТ **54**, 770 (2012).
- [22] G.A. Prinz. Phys. Rev. Lett. **54**, 1051 (1985).
- [23] Е.Г. Бровман, Ю.М. Каган. УФН **112**, 369 (1974).
- [24] H. Weyl. The classical groups. Their invariants and representations. Princeton University Press, N.Y. (1939). 399 p.
- [25] Ю.М. Гуфан. Структурные фазовые переходы. Наука, М. (1982). 304 с.
- [26] А.Ю. Гуфан, Ю.В. Прус, В.В. Румянцева. Изв. РАН. Сер. физ. **68**, 1518 (2004).
- [27] А.Ю. Гуфан, О.В. Кукин, И.А. Осипенко. Изв. РАН. Сер. физ. **76**, 394 (2012).
- [28] М. Борн, Х. Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. ИЛ, М. (1958) 450 с.
- [29] А.Ю. Гуфан, О.В. Кукин, Ю.М. Гуфан. Изв. РАН. Сер. физ. **75**, 1341 (2011).
- [30] A.E. Green, J.E. Adkins. Large elastic deformations and non-linear continuum mechanics. Clarendon Press, Oxford. (1960). 447 p.