

10,11

Ab initio теория многочастичного взаимодействия и соотношения Коши в сжатых кристаллах инертных газов

© Е.П. Троицкая¹, Вал.В. Чабаненко¹, И.В. Жихарев^{1,2}, Е.Е. Горбенко²¹ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк, Украина² Луганский национальный университет им. Т. Шевченко, Луганск, Украина

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

(Поступила в Редакцию 9 августа 2010 г.)

В окончательной редакции 9 ноября 2010 г.)

Исследуются короткодействующие многочастичные силы, обусловленные перекрытием электронных оболочек атомов. Неортогональность атомных орбиталей соседних атомов кристалла приводит к появлению слагаемых в потенциальной энергии, зависящих от координат трех, четырех и более ближайших атомов. Получено выражение для энергии электронной подсистемы кристалла в приближении Хартри–Фока в базе атомных орбиталей, точно ортогонализированных на разных узлах кристалла. Дан анализ поведения вкладов двухатомных, трехатомных и многочастичных взаимодействий в энергию кристалла при его сжатии. Короткодействующий трехчастичный потенциал рассчитывается из первых принципов и предлагается его простая форма. Полученные трехчастичные силы изменяют ход дисперсионных кривых для всех волновых векторов, в частности нарушая соотношение Коши. Получено хорошее согласие теоретического и экспериментального отклонения от соотношения Коши для Ag в широком интервале давлений.

1. Введение

Интерес к кристаллам инертных газов (КИГ) связан с их свойствами при высоких давлениях, позволяющими использовать КИГ в качестве передаточных сред в ячейках алмазных наковален [1,2]. Несмотря на то что при нормальных условиях в КИГ преобладает парное взаимодействие, трехчастичным взаимодействием также нельзя пренебрегать [3], тем более, если речь идет о свойствах при высоких давлениях.

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 [4] для широкого круга веществ с разными типами химической связи [4,5].

В работе [6] на основе парного потенциала Азиса–Слеймана [7] и трехчастичной модели Лубера [8,9] получены уравнения состояния (EOS) криокристаллов ряда Ne–Xe, прекрасно согласующиеся с экспериментом в мегабарной области. Если EOS, объемно-зависимые модули упругости и некоторые другие свойства можно достаточно успешно описать с помощью эффективного парного потенциала, то отклонение от соотношения Коши в принципе невозможно воспроизвести на основе парного потенциала (см. [10] и ссылки там).

В настоящей работе рассматривается кристалл, состоящий из нейтральных атомов, между которыми действуют силы борн-майерского короткодействующего отталкивания и силы притяжения Ван-дер-Ваальса. По-

лучено выражение для энергии короткодействующего отталкивания в приближении Хартри–Фока с учетом всего ряда по интегралам перекрытия атомных орбиталей на разных узлах кристалла. Конкретные расчеты проделаны для легких кристаллов инертных газов.

Ранее [11] было получено аналитическое выражение для парного и трехчастичного потенциалов отталкивания, оценены параметры парных потенциалов для Ne и Ag с помощью известных на то время волновых функций. Как показали дальнейшие исследования, полученные потенциалы хорошо описывали упругие свойства кристаллов вблизи положения равновесия. Для расчета атомных свойств при больших давлениях необходимо более точное исследование энергии короткодействующего отталкивания.

В настоящей работе анализируется поведение вкладов двух-, трех- и четырехатомных взаимодействий в энергию кристалла при его сжатии. Эти вклады выражаются через произведения элементов ортогонализующей матрицы и двух-, трех- и четырехцентровых интегралов — матричных элементов гамильтониана кристалла, вычисленные на атомных орбиталях. В качестве малого параметра выбран наибольший интеграл перекрытия S волновых функций электронов соседних атомов. В несжатом кристалле $S \ll 1$; с уменьшением межатомного расстояния этот интеграл экспоненциально растет [12], оставаясь, однако, меньше единицы. В наименьшем приближении по S рассчитывается короткодействующий трехчастичный потенциал и проведено сравнение полученного неэмпирического потенциала с современными лучшими эмпирическими потенциалами.

Метод расчета адиабатического потенциала кристаллов с замкнутыми оболочками и приближения, лежащие в его основе, изложены в разделе 2. В разделе 3 рассчитывается межатомный трехчастичный потенциал и предложена его простая форма. В разделе 4 получены выражения для собственных частот колебаний ГЦК-решетки, модулей упругости и соотношения Коши с учетом трехчастичного взаимодействия. Сравнение наших результатов для Ne и Ag с экспериментом и другими теориями в широкой области давлений даны в разделе 4.

2. Короткодействующие силы в приближении Хартри–Фока

В модели Толпыго [13] потенциальная энергия короткодействия, связанная с перекрытием и деформацией электронных оболочек атомов кристалла, имеет вид

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

где α — коэффициент поляризуемости атома, $H_{ll'}^{sr}$ — гамильтониан взаимодействия атомов l и l' за вычетом диполь-дипольных сил,

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

Δ_i — энергия возбуждения атома на i -й уровень, $\hat{\mathbf{P}}_l$ — оператор дипольного момента l -го атома, $\langle 00 | H_{ll'}^{sr} | 00 \rangle$ — матричный элемент, построенный на волновых функциях основного состояния атомов в кристалле.

Два последних слагаемых в (1) описывают трехчастичное взаимодействие, обусловленное деформацией электронных оболочек. В настоящей работе они рассматриваться не будут.

Рассмотрим первое слагаемое в (1). 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 детерминантов, построенных на волновых функциях электронов изолированного атома и удовлетворяющих уравнению Хартри–Фока (приближение Хартри–Фока).

Выражение для энергии кристалла, состоящего из нейтральных атомов, записанной 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 [14]

$$E^{(1)} = T_c + U_C + U_{ex} + U_{en} + U_{nm}, \quad (3)$$

где

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

— 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,

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

— энергия электрон-ядерного и межъядерного взаимодействий, e и m — заряд и масса электрона, Z — атомный номер.

В базисе атомных орбиталей, точно ортогонализированных по отношению друг к другу по Левдину, матрица плотности $\rho(\mathbf{r}'|\mathbf{r}; \{\mathbf{l}\})$ примет вид [14]

$$\rho(\mathbf{r}'|\mathbf{r}; \{\mathbf{l}\}) = 2 \sum_{\mathbf{l}s} \left\{ \varphi_s(\mathbf{r}' - \mathbf{l}) \varphi_s^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}) - \sum_{\mathbf{l}'s'} \varphi_{s'}(\mathbf{r}' - \mathbf{l}') P_{s's}^{\mathbf{l}'\mathbf{l}} \varphi_s^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}) \right\}, \quad \mathbf{P} = \mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S})^{-1}, \quad (4)$$

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

$$S_{s's}^{\mathbf{l}'\mathbf{l}} = \langle \mathbf{l}'s' | \mathbf{l}s \rangle \text{ при } \mathbf{l} \neq \mathbf{l}', \quad S_{s's}^{\mathbf{l}'\mathbf{l}} = 0 \text{ при } \mathbf{l} = \mathbf{l}'. \quad (5)$$

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

$$E_{sr} = E^{(0)} + \Delta E(\mathbf{P}) + \Delta E(\mathbf{P}^2), \quad (6)$$

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} (6)

$$E^{(0)} = \sum_{\mathbf{l}} E_a^{\mathbf{l}} + \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s | V_{en}^{\mathbf{m}} + V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle. \quad (7)$$

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 (7) представляет сумму энергий изолированных атомов, не зависящую от межатомных расстояний в кристалле. Ее можно включить в начало отсчета энергии. Второе слагаемое в (7) состоит из двухцентровых интегралов — матричных элементов потенциала электрон-ионного взаимодействия V_{en}^m , потенциала нейтрального изолированного атома V_0^m и потенциала обменного межатомного взаимодействия V_{ex}^m , построенных на атомных орбиталях $|ls\rangle$. Потенциал электрон-ионного взаимодействия

$$V_{en}^m = V_{en}^m(\mathbf{r} - \mathbf{m}) = -\frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{m}|}. \quad (8)$$

Потенциал нейтрального атома равен

$$V_0^m = V_0(\mathbf{r} - \mathbf{m}) = V_{ex}(\mathbf{r} - \mathbf{m}) + 2 \sum_t \langle \mathbf{m}t | v_C | \mathbf{m}t \rangle, \quad (9)$$

где

$$\langle \mathbf{m}t | v_C | \mathbf{m}t \rangle = \int \varphi_s^*(\mathbf{r}' - \mathbf{m}) \varphi_s(\mathbf{r}' - \mathbf{m}) d\mathbf{r}';$$

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

Действие оператора потенциала обменного межэлектронного взаимодействия на волновую функцию определяется как

$$I^{ex} = \langle ls | V_{ex}^m | ls \rangle = - \sum_t \langle ls \mathbf{m}t | v_C | ls \mathbf{m}t \rangle, \quad (10)$$

где

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

Ортогонализационная поправка к энергии кристалла (6), линейная по \mathbf{P} , имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta E(\mathbf{P}) = & -2 \sum_{ll'}' \sum_{ss'}' P_{ss'}^{ll'} (I - S)_{s's}^{l'l} \varepsilon_{ls} \\ & - 2 \sum_{ll'}' \sum_{ss'}' P_{ss'}^{ll'} \langle l's' | V_0^l + V_{ex}^l | ls \rangle \\ & - 2 \sum_{ls's'}' P_{ss'}^{ll'} \left\langle ls' \left| \sum_{m \neq l} (V_0^m + V_{ex}^m) \right| ls \right\rangle \\ & - 2 \sum_{ll'}' \sum_{ss'}' P_{ss'}^{ll'} \left\langle l's' \left| \sum_{m \neq l, m \neq l'} V_0^m + V_{ex}^m \right| ls \right\rangle, \quad (11) \end{aligned}$$

где ε_{ls} — энергия хартри-фоковской орбитали $\varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{l})$.

Ортогонализационная поправка в (6), квадратичная по \mathbf{P} , имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta E(\mathbf{P}^2) = & 2 \sum_{ll' mm} \sum_{ss' tt'} P_{ss'}^{ll'} P_{tt'}^{mm'} \\ & \times \left\{ 2 \langle l's' m't' | v_C | \mathbf{m}t \rangle - \langle l's' m't' | v_C | ls \mathbf{m}t \rangle \right\}. \quad (12) \end{aligned}$$

Выражения для энергии кристалла (7)–(12) содержат различные типы многоцентровых интегралов, соответствующие различным видам межатомных сил в кристалле. Слагаемое $E^{(0)}$ (7) содержит только парные силы, т. е. двухцентровые интегралы; поправка $\Delta E(\mathbf{P})$ (11) — как двухцентровые интегралы (первые три слагаемых в (11)), так и трехцентровые (последнее слагаемое в (11)). Поправка $\Delta E(\mathbf{P}^2)$ (12) содержит интегралы, начиная от одноцентровых ($l' = m' = l = m$) и кончая четырехцентровыми (когда все четыре узла кристалла в (12) различны).

Исследуем поведение различных слагаемых в (7)–(12) при сжатии кристалла. Следуя [11], малым параметром для оценки выберем модуль наибольшего интеграла перекрытия S (5) волновых функций электронов соседних атомов. Расчет, выполненный в [11], показал, что разложение по S для энергии $E^{(0)}$ (7) начинается с S^2 .

Ортогонализационная поправка к энергии кристалла, линейная по \mathbf{P} ($\Delta E(\mathbf{P})$, см. (11)) и квадратичная по \mathbf{P} ($\Delta E(\mathbf{P}^2)$, см. (12)), 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

$$P_{ss'}^{ll'} = S_{ss'}^{ll'} + O(S^2), \quad P_{ss'}^{ll} = -(S^2)_{ss'}^{ll} + O(S^3). \quad (13)$$

В ортогонализационной поправке $\Delta E(\mathbf{P})$ (11) встречаются следующие типы интегралов:

1) двухцентровые с $l \neq l'$ и $m \neq l'$

$$\langle l's' | V_0^l + V_{ex}^l | ls \rangle \sim S \text{ и } \langle l's' | V_0^m + V_{ex}^m | ls \rangle \sim S^2 \quad (14)$$

согласно расчетам [11] на единственной слэтеровской орбитали;

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

$$\langle l's' | V_0^m | ls \rangle \sim \varphi_{s'}^*(l' - m) \varphi_s(l - m) \int V_0^m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \sim S^2,$$

$$\langle l's' | V_{ex}^m | ls \rangle \sim \langle l's' | v_C | \mathbf{m}t \rangle \sim S^2/d, \quad (15)$$

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

Таким образом, второе слагаемое $\Delta E(\mathbf{P})$ в (11) имеет порядок величины S^2 , третье $\sim S^4$, а четвертое $\sim S^3$. Первое слагаемое в (11) также пропорционально $\sim S^3$, поскольку квадратичные по S члены в нем взаимно сокращаются.

В ортогонализационной поправке $\Delta E(\mathbf{P}^2)$ (12) встречаются следующие типичные интегралы.

1) Одноцентровые с $l' = m' = l = m$

$$\langle ls' l' | v_C | l' l \rangle \sim \delta_{s's'} \delta_{l'l'}. \quad (16)$$

Эти интегралы не зависят от межатомных расстояний в кристалле, а значит, и от давления. Однако в $\Delta E(\mathbf{P}^2)$ (12) они умножаются на произведение

$P_{ss}^{\parallel} P_{s's'}^{\parallel} \sim S^4$ и слагаемые с одноцентровыми интегралами в (12) также пропорциональны S^4 .

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

$$\langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{m}t \mathbf{l}s \rangle \sim 1/d \delta_{s's'} \delta_{t't'}, \quad (17)$$

$$\langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | v_C | \mathbf{l}t \mathbf{m}s \rangle \sim S/d \delta_{t't'}, \quad (18)$$

$$\langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}t \mathbf{m}s \rangle \sim S^2/d. \quad (19)$$

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

$$\langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{m}t \mathbf{l}s \rangle \sim S/d \delta_{t't'}, \quad (20)$$

$$\langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}t \mathbf{m}s \rangle \sim S^2/d. \quad (21)$$

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

$$\langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}'t' | v_C | \mathbf{m}t \mathbf{l}s \rangle \sim S^2/d. \quad (22)$$

Оценки выполнены по теореме о среднем значении с учетом того факта, что v_C — медленно меняющаяся функция по сравнению с атомными орбиталями $|\mathbf{l}s\rangle$.

Тогда выражение для энергии E_{sr} (6) электронов кристалла можно записать в виде разложения по степеням интеграла перекрытия S

$$E_{sr} = E^{(0)} + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 + W_6. \quad (23)$$

Здесь W_2 — ортогонализационная поправка, квадратичная по S ,

$$W_2 = -2 \sum_{\mathbf{l}'} \sum_{s's'} P_{ss'}^{\parallel'} \langle \mathbf{l}'s' | V_0^{\mathbf{l}'} + V_{ex}^{\mathbf{l}'} | \mathbf{l}s \rangle - \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\parallel} P_{tt'}^{\parallel\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{m}s \mathbf{l}t \rangle. \quad (24)$$

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

$$W_3 = -2 \sum_{\mathbf{l}'} \sum_{s's'} P_{ss'}^{\parallel'} (1-S) \mathbf{l}'_1 \varepsilon_{\mathbf{l}s} - 2 \sum_{\mathbf{l}'} \sum_{s's'} P_{ss'}^{\parallel'} \langle \mathbf{l}'s' | \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}}) | \mathbf{l}s \rangle - 2 \sum_{\mathbf{l}'\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\parallel'} P_{tt'}^{\mathbf{l}'\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}s \mathbf{l}'t \rangle. \quad (25)$$

Поправка четвертой степени по S — W_4 — смешанного типа

$$W_4 = \sum_{\mathbf{l}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\parallel} P_{tt'}^{\parallel} \{ 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 \} - 2 \sum_{\mathbf{l}s's'} P_{ss'}^{\parallel} \langle \mathbf{l}s' | \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}}) | \mathbf{l}s \rangle + 2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} \{ P_{ss'}^{\parallel} 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 \} + \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} \{ 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 \} + 4 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\parallel} \{ 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 \} + 4 \sum_{\mathbf{l}'\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} \{ P_{ss'}^{\parallel'} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{m}t \mathbf{l}s \rangle + P_{ss'}^{\parallel'} P_{tt'}^{\mathbf{l}'\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}'t \mathbf{l}s \rangle \} + 2 \sum_{\mathbf{l}'\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\parallel'} P_{tt'}^{\mathbf{l}'\mathbf{m}} \times \{ 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 \} + \sum_{\mathbf{l}'\mathbf{m}\mathbf{m}'} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\parallel'} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \{ 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 \}. \quad (26)$$

Она содержит одноцентровые интегралы (первое слагаемое в (26)), двухцентровые (2–5 слагаемые в (26)), трехцентровые (6, 7 слагаемые) и четырехцентровые — последнее слагаемое в (26).

Поправки пятой степени по S

$$W_5 = -2 \sum_{\mathbf{l}'\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\parallel'} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}'t' | v_C | \mathbf{l}s \mathbf{m}t \rangle \quad (27)$$

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

$$W_6 = - \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\parallel} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}s \mathbf{m}t \rangle \quad (28)$$

— только двухцентровые. Напомним, что каждое из слагаемых с матрицей \mathbf{P} в (24)–(28) кроме главного члена, пропорционального указанным выше степеням S , содержит и высшие порядки по S . Однако их вклад не дает принципиально новой зависимости энергии кристалла от давления [12].

Таблица 1. Расчет трехчастичного потенциала отталкивания W_3 для Ne в зависимости от сжатия u

u	a , а.у.	$S(r_1) \cdot 10^2$	$S(r_2) \cdot 10^2$	$V_0^1(r_2) \cdot 10^3$	$I \cdot 10^3$	$J \cdot 10^2$	$F \cdot 10^2$	$f = \frac{S(r_2)}{r_2} \cdot 10^2$	$C = F/f$
0	4.21598	-0.90418	-2.02393	-0.00381	-0.88264	0.36334	-3.78784	-0.39197	9.66
0.1	4.07049	-1.11550	-2.41324	-0.00611	-1.15544	0.46133	-4.68448	-0.48407	9.68
0.2	3.91377	-1.39600	-2.91133	-0.01019	-1.54564	0.59626	-5.88606	-0.60737	9.69
0.3	3.74339	-1.77760	-3.56149	-0.01777	-2.12355	0.78749	-7.53904	-0.77682	9.70
0.4	3.55590	-2.31220	-4.43105	-0.03283	-3.01863	1.06847	-9.88775	-1.01745	9.72
0.5	3.34623	-3.08910	-5.62956	-0.06545	-4.48918	1.50087	-13.36475	-1.37364	9.73
0.6	3.10636	-4.27490	-7.34559	-0.14489	-7.10986	2.20890	-18.79669	-1.93076	9.74
0.7	2.82232	-6.20850	-9.92637	-0.37529	-1.23748	3.47453	-27.93228	-2.87170	9.73
0.8	2.46552	-9.67760	-14.0562	-1.26840	-2.52308	6.06361	-45.01383	-4.65493	9.67

Примечание. $r_1 = a\sqrt{2}$, $r_2 = a\sqrt{6}/2$, a — параметр решетки, равный половине ребра куба.

3. Простая форма неэмпирического короткодействующего трехчастичного межатомного потенциала

Выражение (25) в пределе малых $S \ll 1$ переходит в выражение W_3 , впервые полученное в [11], если использовать (13). Получим приближенную формулу трехчастичного взаимодействия, следуя работе [11], в случае, когда атомы l, l', l'' образуют равносторонний треугольник,

$$W_3 = \frac{1}{2} \sum_{ll''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \left[S_{\alpha\beta}^{ll'} S_{\alpha\gamma}^{ll''} S_{\beta\gamma}^{l'l''} \left(\varepsilon_\gamma + \frac{8}{|\mathbf{r}^{ll''}|} + \frac{2}{|\mathbf{r}^{l'l''} - \frac{1}{2}\mathbf{r}^{ll''}|} \right) + S_{\alpha\beta}^{ll'} S_{\alpha\gamma}^{ll''} \left(\begin{array}{l} -\frac{5}{6} \langle l'\beta | V_0^{l'l''} | l''\gamma \rangle \\ -\langle l'\beta l'\gamma | v_C | l'\gamma l''\beta \rangle \end{array} \right) - 4S_{\alpha\beta}^{ll'} \langle l'\beta | V_0^{l'l''} | l\alpha \rangle \right]. \quad (29)$$

Результаты расчетов двухцентровых интегралов на основе таблиц [15] приведены в [16]. Найденные там закономерности удобно использовать для аппроксимации трех- и четырехцентровых интегралов, размерность которых невозможно понизить с помощью методики [11,17]. Такие интегралы предлагается аппроксимировать произведениями соответствующих интегралов перекрытия

$$\langle l's'm't' | v_C | m'l's \rangle = K(S_{s's'}^{l'l} / d) \delta_{m't'}, \quad (30)$$

$$\langle l's'm't' | v_C | m'l's \rangle = L(S_{s's'}^{l'l} S_{t't}^{m'm} / d). \quad (31)$$

Здесь K и L — константы или медленно меняющиеся функции межатомного расстояния в кристалле. Для оценочных расчетов их можно положить равными единице.

Используя рассчитанные двухчастичные интегралы (в выражении (29) $\alpha = \beta = \gamma = z$, ось OZ соединяет два ближайших атома [17]) и приближение (30) для трехчастичного интеграла, мы можем привести W_3 к

виду, полученному в работе [18] с определенной функцией $f(\mathbf{r}^l, \mathbf{r}^{l'}, \mathbf{r}^{l''})$,

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

$$f \left(\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right| \right) = \frac{S \left(\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right| \right)}{\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right|}, \quad (32)$$

где $S = S_{zz}^{ll'}$ — наибольший из интегралов перекрытия.

В табл. 1 представлены результаты расчетов величин, входящих в W_3 (29) и W_3 (32). Для удобства их сравнения в выражении (29) мы ввели $F(a)$, аналогичную $f(a)$ в (32), а двухцентровые интегралы

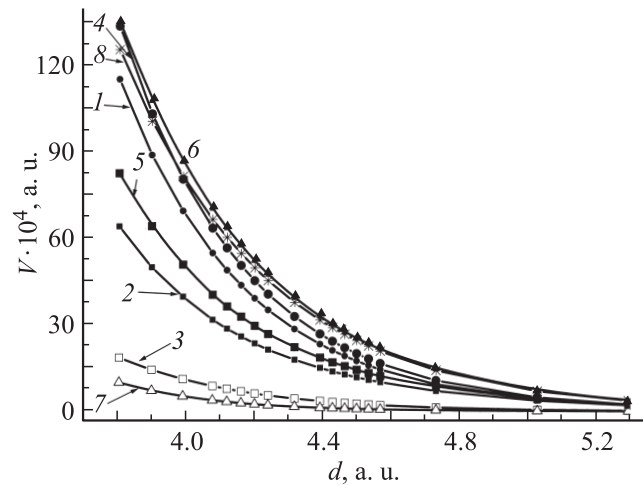


Рис. 1. Межатомные короткодействующие потенциалы для Ne. 1 — полученный нами парный потенциал $V_{sr} = W_2(S^2)$, рассчитанный в приближении S^2 ; 2 — расчет $V_{sr} = W_2(S^n)$ с учетом всего ряда по S ; 3 — трехчастичный потенциал W_3 (32); 4 и 5 — суммарные потенциалы $V_{sr} = W_2(S^2) + W_3$ и $V_{sr} = W_2(S^n) + W_3$ соответственно; 6 — короткодействующая часть парного потенциала Азиза-Слэймана U_p [7,19]; 7 — короткодействующая часть трехчастичного потенциала Слэтера-Кирквуда $|U_{tr}| = A \exp(-\alpha_{tr}(3a\sqrt{2})) (1 + 3 \cos^3 \frac{\pi}{3})$ [20]; 8 — суммарный потенциал $U_p - |U_{tr}|$.

в (29) обозначили через I и J . Как видно из табл. 1, коэффициент $C = F/f = 9.70 \pm 0.04$ является константой с точностью до 4% при изменении сжатия $u = \Delta V/V_0$ ($\Delta V = V_0 - V(p)$, где V_0 — объем при $p = 0$) от 0 до 0.8.

Таким образом, простая форма зависимости $W_3(a)$ в виде (32) достаточно адекватно отображает трехчастичное взаимодействие (25) при указанных приближениях (29).

Заметим, что более тщательный анализ зависимости интегралов, входящих в W_3 (29), от сжатия на основе проведенных расчетов позволил уточнить зависимость трехчастичного взаимодействия W_3 от межатомного расстояния d , которая имеет вид $W_3 \sim |S|^3/d$ в отличие от $W_3 \sim |S|^3$ [11], что существенно для исследования свойств напряженных кристаллов.

На рис. 1 [6,7,19,20] приведены наши короткодействующие потенциалы: двухчастичный W_2 и трехчастичный W_3 , а также лучшие эмпирические потенциалы в зависимости от межатомного расстояния $d = a\sqrt{2}$, где a — половина ребра куба (см. [6] и ссылки там).

Как видно из рис. 1, наш парный потенциал $V_{sr} = W_2(S^2)$, рассчитанный с точностью S^2 на атомных орбиталях, ортогонализированных на разных узлах решетки (на рисунке обозначен цифрой 1), достаточно хорошо согласуется с лучшим парным эмпирическим потенциалом Азиза-Слэймана [7,19] (кривая 6). Наш суммарный потенциал $V_{sr} = W_2(S^2) + W_3$ (кривая 4) и суммарный эмпирический потенциал (кривая 8) еще лучше согласуются между собой.

4. Уравнение колебаний и модули упругости с учетом трехчастичных сил. Соотношение Коши

Ввиду малости $S(r^{l''})$ мы будем сохранять в сумме (32) 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 $S^2(r^{l''})$, т. е. следующего порядка малости по сравнению с двухчастичным взаимодействием вторых соседей). По обычным правилам найден вклад от трехчастичного взаимодействия W_3 в уравнения движения для Фурье-компонент $\mathbf{p}(\mathbf{k}) = e\mathbf{u}(\mathbf{k})$ и $\mathbf{P}(\mathbf{k})$ (см. [13]). Разлагая выражение (32) по смещениям $\mathbf{u}^l, \mathbf{u}^{l'}$ и $\mathbf{u}^{l''}$ и дифференцируя по \mathbf{u}^l , 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 имеет ту же зависимость от \mathbf{k} , что и при парном взаимодействии. Это приведет к некоторым добавкам δH и δG к параметрам H и G [13]. (Если соответствующим образом их переопределить, $H \rightarrow H + \delta H$ и $G \rightarrow G + \delta G$, 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

$$\delta H = -64a^3 S(r_1)[2S_2(r_1)f(r_2) + 3S(r_1)f_2(r_2) - 2S_1(r_1)f_1(r_2)], \quad (33)$$

$$\delta G = -64a^3 [2S(r_1)S_3(r_1)f(r_2) + S_1^2(r_1)f(r_2) + 4S(r_1)S_1(r_1)f_1(r_2) + 9S^2(r_1)f_3(r_2)], \quad (34)$$

где $r_1 = a\sqrt{2}$ — расстояние между ближайшими соседями, а $r_2 = a\sqrt{6}/2$, S_1, S_2, S_3 выражаются через первые и вторые производные от интеграла перекрытия $S(r^{l''})$ по модулю аргумента. Выражения для этих функций имеют следующий вид:

$$S_1(r) = \frac{a}{r} \frac{dS(r)}{dr}, \quad S_2(r) = \frac{1}{2r} \frac{dS(r)}{dr},$$

$$S_3(r) = \frac{1}{2r} \left(\frac{dS^2(r)}{dr^2} - \frac{1}{r} \left(\frac{dS(r)}{dr} \right) \right). \quad (35)$$

Аналогично для f_1, f_2, f_3 .

Помимо этого учет W_3 (32) приводит к появлению в уравнениях движения для $p_x(\mathbf{k})$ нового слагаемого с новой зависимостью от \mathbf{k}

$$F_x = \frac{e^2}{a^3} V_0 p_x (1 - \cos k_1 \cos k_2), \quad (36)$$

$$V_0 = 128 \frac{a^3}{e^2} \left[S(r) \frac{a}{r} \frac{dS(r)}{dr} \right]_{r=a\sqrt{2}} \left[\frac{a}{R} \frac{df(\frac{R}{2})}{dR} \right]_{R=a\sqrt{6}}. \quad (37)$$

Тогда выражения для квадратов собственных частот в симметричных направлениях \mathbf{k} с учетом рассмотренных трехчастичных сил изменятся [18]. Для направления [001] в безразмерных переменных $\Omega = \omega \sqrt{ma^3/e^2}$, $\mathbf{k} = a\mathbf{K}$ имеем (для простоты ограничимся ближайшими соседями)

$$\Omega_T^2 = (G + 2H + V_0)(1 - \cos k_z) - \frac{(2h + g)^2}{A^{-1} - \varphi_{xx}} (1 - \cos k_z)^2 + B\chi_{xx}. \quad (38)$$

Для направления [111]

$$\Omega_L^2 = (4G + 3H + V_0) \sin^2 k_z - \frac{(3h + 4g)^2}{A^{-1} - 2\varphi_{xy}} \sin^4 k_z + B(\chi_{xx} + 2\chi_{xy}). \quad (39)$$

Для направления [110]

$$\Omega_{T_2}^2 = (H + 2G) \sin^2 k_x + (G + 2H + V_0)(1 - \cos k_x) - \frac{(h + 2g)^2}{A^{-1} - \varphi_{xx} - \varphi_{xy}} \sin^4 k_x - \frac{2(h + 2g)(2h + g)}{A^{-1} - \varphi_{xx} - \varphi_{xy}} (1 - \cos k_x) \sin^2 k_x - \frac{(2h + g)^2}{A^{-1} - \varphi_{xx} - \varphi_{xy}} (1 - \cos k_x)^2 + B(\chi_{xx} + \chi_{xy}),$$

$$\begin{aligned} \Omega_L^2 &= (H + V_0) \sin^2 k_x + 2(G + H)(1 - \cos k_x) \\ &- \frac{h^2}{A^{-1} - \varphi_{zz}} \sin^4 k_x - \frac{4h(h + g)}{A^{-1} - \varphi_{zz}} (1 - \cos k_x) \sin^2 k_x \\ &- \frac{4(h + g)^2}{A^{-1} - \varphi_{zz}} (1 - \cos k_x)^2 + B\chi_{zz}. \end{aligned} \quad (40)$$

Здесь $H = H_0 + \delta H$ и $G = G_0 + \delta G$, H_0 и G_0 являются первой и второй производными короткодействующего потенциала отталкивания для равновесных состояний первых соседей; B определяет взаимодействие Ван-дер-Ваальса, h и g — параметры электрон-фононного взаимодействия, $\chi_{xx}, \chi_{xy}, \chi_{xz}$ — функции \mathbf{k} , происходящие от ван-дер-ваальсовых сил, $\varphi_{xx}, \varphi_{xy}, \varphi_{xz}$ — коэффициенты электрического поля, вызванного системой диполей \mathbf{P}^l , A — безразмерная поляризуемость атома.

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

При изучении упругих свойств напряженного кристалла необходимо использовать теорию конечных деформаций (см., например [21] и ссылки там). При наличии напряжения различают такие виды модулей упругости: коэффициенты разложения свободной энергии $C_{ijkl...}$ (модули типа Браггера), коэффициенты пропорциональности в законе Гука в напряженном кристалле $B_{ijkl...}$ (модули Бирча). Приведем связь между модулями Браггера $C_{ijkl...}$ и Бирча $B_{ijkl...}$ в напряженном кристалле

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

Из этой формулы следует, что при наличии давления измеряемые углы наклона дисперсионных кривых определяют не модули C_{ik} , а модули B_{ik} .

Разлагая в выражении (36) $\cos k_\alpha$ в ряд при малых k , видим, что в упругом модуле Браггера C_{11} новых членов не появится, а в C_{44} и C_{12} вклады от рассматриваемых трехчастичных сил будут равны по величине, но противоположны по знаку

$$C_{12} = \frac{e^2}{2a^4} \left[-\frac{V_0}{2} - H + \frac{G}{2} - 2F - 0.86472B \right], \quad (41)$$

$$C_{44} = \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{V_0}{2} + H + \frac{G}{2} + 2F - 0.26247B \right], \quad (42)$$

где $F = H(2a)$ — первая производная парного потенциала для вторых соседей.

Если предположить, что атомы (ионы) решетки взаимодействуют друг с другом посредством парных центральных сил и каждый атом является центром симметрии, между модулями упругости кристалла существуют точные математические соотношения, называемые соотношениями Коши. Для кубических кристаллов они сводятся к одному

$$C_{12} - C_{44} = 0,$$

где C_{ik} — упругие модули типа Браггера. Подчеркнем, что данное соотношение справедливо при указанных

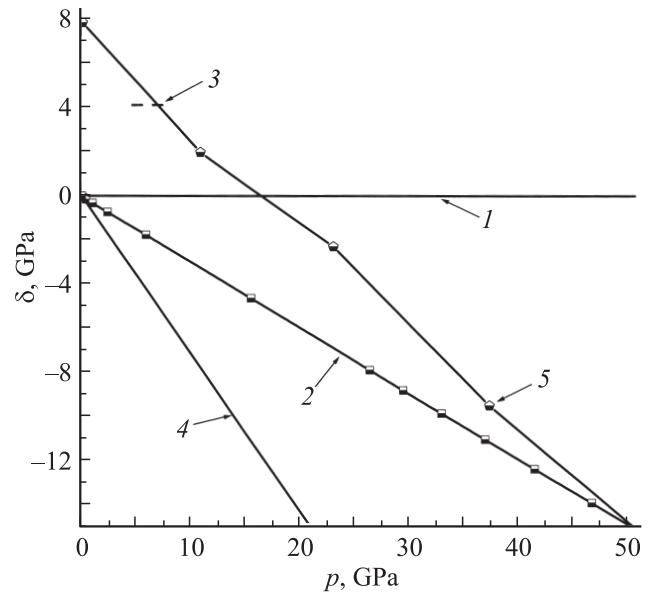


Рис. 2. Отклонение от соотношения Коши δ как функция давления для Ne. 1 — расчет с учетом парного центрального взаимодействия, 2 — наш расчет с учетом трехчастичного взаимодействия, 3 — экспериментальные результаты [22], 4 и 5 — расчет методом EAM [10] и методом DFT [23] соответственно.

предположениях также для кристаллов в напряженных состояниях. Тогда соотношение Коши удобнее записать через упругие модули B_{ik} типа Бирча

$$B_{12} - B_{44} = 2p.$$

Это соотношение справедливо при любых значениях давления p .

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

Из условия равновесия

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

$$R_t = -\frac{a^2}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da} > 0 \quad (43)$$

следует, что отклонение от соотношения Коши δ

$$\delta = C_{12} - C_{44} = B_{12} - B_{44} - 2p = \frac{e^2}{2a^4} [2\delta H - V_0 - 4R_t], \quad (44)$$

где δH определяется формулой (33).

В табл. 2 представлены параметры трехчастичного взаимодействия и отклонение от соотношения Коши δ , рассчитанное нами по формуле (44) для Ne и Ar.

На рис. 2 [10,22,23] приведено δ для Ne: наши результаты, расчеты других авторов, а также эксперимент. Провести сравнение теории с экспериментом для Ne затруднительно из-за ограниченности области исследования $5 < p < 7$ GPa. В этой области было получено

Таблица 2. Параметры трехчастичного взаимодействия и отклонение от соотношения Коши δ в зависимости от сжатия u для Ne и Ar

u	K	$\delta G \cdot 10^2$	$\delta H \cdot 10^2$	$V_0 \cdot 10^2$	$R_i \cdot 10^2$	δ
Ne						
0	46.56205	0.29611	-0.09350	-0.05386	0.00990881	-0.08044
0.1	53.58486	0.32893	-0.15935	-0.09029	0.0172643	-0.15940
0.2	62.69682	0.56902	-0.29072	-0.15605	0.0311661	-0.33232
0.3	74.91488	1.02048	-0.51415	-0.27947	0.0586695	-0.33232
0.4	92.00903	1.90963	-0.98646	-0.52185	0.1161528	-1.76260
0.5	117.32902	3.75889	-2.00234	-1.02387	0.2446157	-4.64537
0.6	157.98607	7.85623	-4.35515	-2.12918	0.5564940	-13.9140
0.7	231.84823	17.56187	-10.30376	-4.72212	1.3954121	-49.7710
0.8	398.09996	41.32558	-17.30408	-7.53038	2.4434257	-112.2421
Ar						
0	23.19729	4.04849	-2.00929	-1.12783	0.22037	-0.875045
0.1	26.69606	6.53582	-3.29277	-1.81425	0.36963	-1.66845
0.2	31.23565	10.76816	-5.53148	-2.97954	0.63798	-3.32202
0.3	37.32270	18.11548	-9.53936	-4.99610	1.13582	-6.95169
0.4	45.83904	28.11734	-16.90051	-8.54029	2.10467	-15.43832
0.5	58.45350	53.95912	-30.71817	-14.80308	3.97877	-36.56170
0.6	78.70890	93.77839	-56.83719	-25.62396	7.80331	-93.87111
0.7	115.50714	154.9233	-104.4906	-42.49756	15.49826	-263.9068
0.8	198.33400	205.9763	-171.6538	-57.39104	28.56568	-793.6914

Примечание. Коэффициент $K = \frac{e^2}{2a^4}$ и δ приведены в GPa.

экспериментальное значение $\delta \approx 5$ GPa [22]. *Ab initio* расчеты в теории функционала плотности (DFT) [23] близки к нашим в отличие от теории [10]. Расчет [10], выполненный методом встроеного атома (embedded

atom method — EAM) на основе эмпирического парного потенциала Букенгэма, дает δ , сдвинутое в область отрицательных значений.

На рис. 3 [24–27] приведено δ для Ar, рассчитанное нами по формуле (44) с параметрами трехчастичного взаимодействия из табл. 2. Как видно из рис. 3, результаты нашего расчета δ для Ar достаточно хорошо согласуются как с результатами эксперимента [24], так и с результатами более позднего эксперимента [25] на всем интервале давлений p от 0 до 70 GPa. Расчеты [10,26,27] достаточно хорошо описывают эксперимент [25] и близки к *ab initio* расчетам в DFT [23]. Расчеты [23] лучше, чем наши, согласуются с экспериментальным δ для Ne, но, на наш взгляд, хуже в случае Ar.

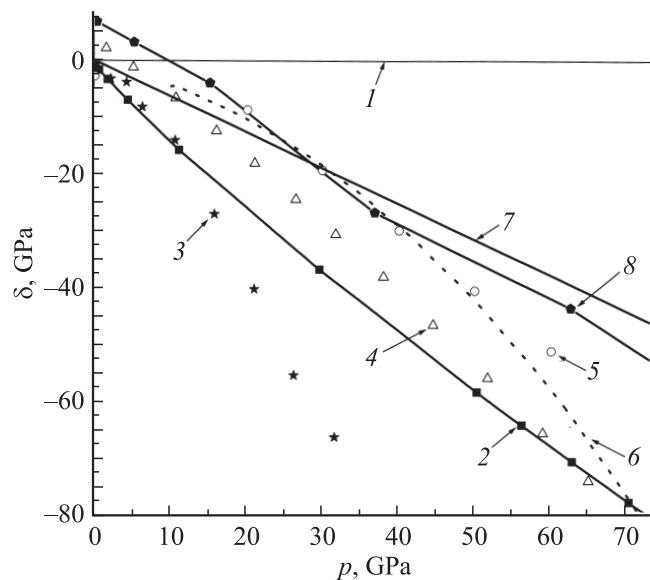


Рис. 3. Отклонение от соотношения Коши δ как функция давления для Ar. 1 — расчет с учетом парного центрального взаимодействия, 2 — наш расчет с учетом трехчастичного взаимодействия, 3 и 4 — экспериментальные результаты [24] и [25], 5–8 — расчеты [26], [27], [10] и [23] соответственно.

5. Заключение

Как было отмечено в [12], зонная структура изолятора определяется только величинами $S_{s's}^{l'l}$ (5). Для *ab initio* рассмотрения многочастичного взаимодействия в сжатых кристаллах неметаллов, так же как и парного, достаточно рассчитать интегралы перекрытия волновых функций электронов изолированных атомов. Любые воздействия, не меняющие структуры волновых функций электрона в атоме, действуют на кристалл только через изменение расстояния $I - I'$ и перекрытие атомных орбиталей. В этом смысле величины $S_{s's}^{l'l}$ являются единственными управляющими параметрами теории. Из них часто существенны только $S_{s's}^{l'l}$ для ближайших соседей

(например, в Ne) и только для верхних валентных зон. Таким образом, набор величин $S_{s's}^{l'l}$ однозначно определяет все свойства изоляторов: и электронные спектры (через матрицы \mathcal{P} и \mathbf{P} [12]), и адиабатический потенциал (через матрицу \mathbf{P} [14]). Задача о расчете свойств изоляторов разбивается на два этапа: вычисление набора $S_{s's}^{l'l}$ и расчет при заданных $S_{s's}^{l'l}$ спектров, термодинамики и кинетики.

Представленное в работе исследование многочастичного взаимодействия касается только короткодействующей части адиабатического потенциала. Как уже указывалось ранее [18,28], следует учитывать также трехчастичное дальное действие Аксильруда–Теллера, взаимное деформирующее действие электронных оболочек атомов в дипольном и квадрупольном приближениях и др. Учет квадрупольного взаимодействия приведет к дополнительному положительному вкладу в δ (см. [29] и ссылки там), который будет иметь существенное значение в тяжелых кристаллах инертных газов (Kr, Xe). В случае легких кристаллов, таких как Ne и Ar, достаточно проведенного рассмотрения короткодействующего отталкивания, о чем свидетельствует хорошее согласие экспериментального отклонения от соотношения Коши δ с рассчитанным нами для Ar в большом интервале давлений. Подчеркнем еще раз, что δ определяется исключительно параметрами трехчастичного взаимодействия, что делает δ незаменимым тестом для проверки *ab initio* расчетов многочастичного взаимодействия.

Таким образом, предложенная простая форма трехчастичного взаимодействия W_3 на основе *ab initio* расчетов короткодействующего отталкивания в рамках метода Хартри–Фока не имеет ни подгоночных, ни вариационных параметров и наряду с парным потенциалом V_{sr} , предложенным ранее (см. [30,31] и ссылки там), позволяет описывать упругие свойства кристаллов при высоких давлениях в хорошем согласии с экспериментом.

Список литературы

- [1] R.J. Hemley, H.-K. Ashcroft. Phys. Today **51**, 8, 26 (1998).
- [2] A.L. Ruoff, C.O. Rodrigez, N.E. Christensen. Phys. Rev. B **58**, 2998 (1998).
- [3] K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Filde, H. Stoll. Phys. Rev. B **60**, 11, 7905 (1999).
- [4] P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, L.R. Smith. J. Phys.: Cond. Matter **1**, 1941 (1989).
- [5] J. Hama, K. Suito. J. Phys.: Cond. Matter **8**, 67 (1996).
- [6] Yu.A. Freiman, S.M. Tretyak. ФНТ **33**, 719 (2007).
- [7] R.A. Aziz, M.J. Slaman. Chem. Phys. **130**, 187 (1989).
- [8] P. Loubeyre. Phys. Rev. Lett. **58**, 1857 (1987).
- [9] P. Loubeyre. Phys. Rev. B **37**, 5432 (1988).
- [10] E. Pechenic, I. Kelson, G. Makov. Phys. Rev. B **78**, 134 109 (2008).
- [11] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. ФТТ **17**, 102 (1975).
- [12] В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова. ФТТ **40**, 1464 (1998).
- [13] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. ФТТ **13**, 3, 1135 (1971).
- [14] И.В. Абаренков, И.М. Антонова, В.Г. Барьяхтар, В.Л. Булатов, Е.В. Зароченцев. Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов. Наук. думка, Киев (1991). 450 с.
- [15] F. Clementi, C. Roetti. Atom. Data Nucl. Data Table **14**, 3–4, 177 (1974).
- [16] Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко. ФТВД **20**, 2, 15 (2010).
- [17] Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова, А.В. Чайка. ФТВД **9**, 3, 20 (1999).
- [18] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. ФТТ **16**, 3, 795 (1974).
- [19] M.M. Neuman, M. Zoppi. Phys. Rev. B **62**, 41 (2000).
- [20] I.F. Silvera, V.V. Goldman. J. Chem. Phys. **69**, 4209 (1978).
- [21] D. Wallace. Solid State Physics / Eds H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull. Acad. Press, N.Y. (1970). V. 25. P. 301.
- [22] H. Shimizu, H. Imaeta, T. Kume, S. Sasaki. Phys. Rev. B **71**, 014 108 (2005).
- [23] T. Tsuchiya, K. Kawamura. J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
- [24] M. Grimsditch, P. Loubeyre, A. Poian. Phys. Rev. B **33**, 10, 7192 (1986).
- [25] H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, S. Sasaki. Phys. Rev. Lett. **86**, 4568 (2001).
- [26] T. Iitaka, T. Ebisuzaki. Phys. Rev. B **65**, 012 103 (2001).
- [27] M. Aoki, T. Kurokawa. J. Phys.: Cond. Matter **19**, 236 228 (2007).
- [28] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. УФЖ **19**, 3, 428 (1974).
- [29] Е.В. Зароченцев, В.И. Орехов, Е.П. Троицкая. ФТТ **16**, 8, 2249 (1974).
- [30] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко. ФТТ **46**, 2, 245 (2004).
- [31] E.V. Zaroquentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko. Phys. Status Solidi B **243**, 12, 2672 (2006).