

10,11

## ***Ab initio* теория многочастичного взаимодействия и фононные частоты кристаллов инертных газов под давлением в модели деформируемых атомов**

© Е.П. Троицкая<sup>1</sup>, В.В. Чабаненко<sup>1</sup>, Е.Е. Горбенко<sup>2</sup>, Е.А. Пилипенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк, Украина

<sup>2</sup> Луганский национальный университет им. Т. Шевченко, Луганск, Украина

E-mail: pilipenko.katerina@mail.ru

(Поступила в Редакцию 26 июня 2014 г.)

Представлены *ab initio* расчеты фононных частот сжатых кристаллов инертных газов с учетом многочастичного взаимодействия в модели деформируемых атомов. В потенциале отталкивания наряду с рассмотренным ранее трехчастичным взаимодействием, связанным с перекрытием электронных оболочек атомов, исследуются трехчастичные силы, обусловленные взаимной деформацией электронных оболочек соседних атомов в дипольном приближении. Соответствующие силы не вносят вклада в модули упругости, но влияют на уравнения колебаний решетки. При больших сжатиях происходит „размягчение“ продольной моды в точках  $L$  и  $X$  для всех кристаллов и поперечной моды  $T_1$  в направлении  $\Sigma$  и в точке  $L$  для Хе. Рассмотренные трехчастичные силы увеличивают этот эффект. Получено хорошее согласие теоретических фононных частот с имеющимися экспериментальными значениями при нулевом давлении.

### **1. Введение**

Интерес к фононным методам связан с развитием техники высоких давлений и новых методов экспериментального изучения фононных спектров под давлением (см. работу [1] и ссылки в ней).

При экспериментальном исследовании свойств вещества в условиях сверхвысоких давлений возникает ряд специфических проблем, требующих наличия теории, разработанной специально для данных условий. К таким проблемам относится учет многочастичного и электрон-фононного взаимодействий в динамике решетки.

Адиабатический потенциал, необходимый для построения динамики кристаллических решеток, может быть рассчитан из первых принципов либо аппроксимирован известной функцией расстояния, т.е. с использованием метода межатомных модельных (эмпирических) потенциалов, обзор которых представлен, например, в [2] (см. также в [3–6]).

В работе [7] на основании исследований термических и упругих свойств твердого Не с помощью лучших реалистических межатомных потенциалов и методов сделан вывод, что ни один из них не обеспечивает достаточно хорошего согласия с экспериментальными данными. Однако в последнее время появились работы, демонстрирующие хорошее согласие теории и эксперимента.

В рамках различных моделей трехчастичного взаимодействия в кристаллах инертных газов (КИГ) удается довольно успешно описать ГЦК–ГПУ-переход [8,9], уравнения состояния [10,11], фононную дисперсию и упругие свойства, включая отрицательное отклонение от соотношения Коши в КИГ в широкой области давлений [11–15].

Из большого числа теоретических работ за последние 10–15 лет следует выделить *ab initio* расчеты различных свойств сжатых КИГ на основе теории функционала плотности (density functional theory — DFT) [16] и приближения локальной плотности (local density approximation — LDA) для обменно-корреляционного потенциала [17]. Это работы по упругим свойствам, фазовым переходам, электронной структуре и колебательным свойствам КИГ под давлением [9,11,18–20]. Авторы работы [11] предполагают, что увеличение плотности заряда в результате сжатия приведет к улучшению приближения LDA, хотя известно, что LDA плохо описывает системы, связанные такими слабыми силами, как силы Ван-дер-Ваальса [21]. Как оказалось, упругие свойства в DFT [11] описываются не совсем точно, а именно теоретическая зависимость отклонения от соотношения Коши  $\delta(p)$  не соответствует эксперименту в случае Ne, Kr и Xe [22].

Если явления, связанные с однородной деформацией кристаллов, ввиду их высокой симметрии (гранцентрированная кубическая решетка) могут хорошо описываться в модели точечных силовых центров с законом взаимодействия типа Леннарда–Джонса, то явления, связанные с колебаниями атомов, при которых происходит изменение конфигурационного окружения возле каждого узла, должны сопровождаться деформацией электронных оболочек. Эта деформация порождает дальнедействующие кулоновские силы, существенно влияющие на динамические свойства решетки. Это влияние оказалось важным в ионных, а также в валентных кристаллах (см. [23,24]), но в указанных кристаллах соответствующие силы играют роль поправочных к

основному взаимодействию зарядов и соответственно к ковалентным силам. Для кристаллов инертных газов, где те и другие силы отсутствуют, деформационные эффекты при смещениях ядер должны играть первостепенную роль, поскольку основные сдерживающие кристалл силы — силы Ван-дер-Ваальса — есть результат взаимного деформирующего действия атомов друг на друга. Фактически ту же природу имеют и диполь-дипольные силы, возникающие при неоднородной деформации кристалла. Но силы Ван-дер-Ваальса очень малы (по сравнению с обычными кулоновскими), в то время как диполь-дипольные сравнимы (хотя и меньше), поэтому естественно рассмотреть те и другие на равных основаниях. Заранее не очевидно, конечно, можно ли построить динамическую теорию решеток, просто складывая силы Ван-дер-Ваальса с диполь-дипольными, возникающими вследствие деформации электронных оболочек атомов. В работе [25] было показано, что в некотором приближении эта аддитивность имеет место. Кроме того, проведенное рассмотрение естественным образом привело и к появлению трехчастичных сил.

В цикле работ [26–28] в рамках модели Толпыго, явно учитывающей деформацию электронных оболочек в дипольном приближении на основе парного неэмпирического потенциала отталкивания, исследовались фононные дисперсионные кривые ряда Ne–Xe под давлением. В работах [29–32] была показана важность учета многочастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек атомов для адекватного описания упругих свойств кристаллов инертных газов под давлением.

В настоящей работе на основе квантово-механической модели деформируемых и поляризуемых атомов исследуется трехчастичное взаимодействие, обусловленное взаимной деформацией электронных оболочек соседних атомов в дипольном приближении. Проводятся *ab initio* расчеты фононных частот КИГ с учетом всех видов трехчастичных взаимодействий в широком интервале давлений.

## 2. Адиабатический потенциал кристалла в модели деформируемых атомов

Следуя работе [25], выведем потенциальную энергию решетки  $U$  из среднего гамильтониана электронной подсистемы  $\bar{H}$ , минимизируя его по параметрам  $c_i^l$  и  $c_i^{l'}$ , описывающим слабую деформацию электронной волновой функции  $\Psi$ :

$$\bar{H} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau. \quad (1)$$

После составления среднего гамильтониана при произвольных фиксированных смещениях ядер  $\mathbf{u}^l$ , произвольных дипольных моментах всех атомов

$$\mathbf{P}^l = \sum_i e \int \mathbf{r}_i |\psi^l|^2 d\tau = \text{const} \quad (2)$$

выразим относительный минимум  $U = \min \bar{H}$  в функции всех  $\mathbf{u}^l, \mathbf{P}^l$ . Тогда уравнения колебаний запишутся как

$$m \ddot{\mathbf{u}}_\alpha^l = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{u}_\alpha^l}, \quad \frac{\partial U}{\partial \mathbf{P}_\alpha^l} = 0. \quad (3)$$

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

$$U = \min \bar{H} = \text{const} + \sum_l \left\{ \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \beta^l \mathbf{P}^l - \frac{1}{2} \sum_{l'} \frac{C}{|\mathbf{r}^{ll'}|^6} + \frac{1}{2} \sum_{l'} K(\mathbf{P}^l, \mathbf{P}^{l'}) + \frac{1}{2} \sum_{l'}^{\text{n.n.}} U_{\text{sr}}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) \right\}. \quad (4)$$

Первые два члена описывают деформацию электронных оболочек в дипольном приближении ( $\alpha$  — коэффициент дипольной поляризуемости). Следующий член дает силы Ван-дер-Ваальса.  $K$  — кулоновское (в классическом смысле) взаимодействие всех диполей  $\mathbf{P}^l$  между собой. Наконец, короткодействующие силы определены формулой

$$E_{\text{sr}} = \frac{1}{2} \sum_l \sum_{l'}^{\text{n.n.}} U_{\text{sr}}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) = \frac{1}{2} \sum_l \left[ \sum_{l'}^{\text{n.n.}} \langle \psi_0^l \psi_0^{l'} | \hat{H}_{\text{sr}}^{ll'} | \psi_0^l \psi_0^{l'} \rangle + \alpha \left( \sum_{l'}^{\text{n.n.}} \beta^{ll'} \right)^2 - 2 \left( \sum_i \Delta_i^{-1} \sum_{l'}^{\text{n.n.}} \langle \psi_0^l \psi_0^{l'} | \hat{H}_{\text{sr}}^{ll'} | \psi_i^l \psi_0^{l'} \rangle \right)^2 \right], \quad (5)$$

$\sum_{l'}^{\text{n.n.}}$  — суммирование по ближайшим соседям,  $\psi_0^l$  и  $\psi_i^l$  — волновые функции основного и  $i$ -го возбужденного состояний  $l$ -атома,  $H_{\text{sr}}^{ll'}$  — гамильтониан взаимодействия атомов  $l$  и  $l'$  за вычетом диполь-дипольных сил,  $\Delta_i$  — энергия возбуждения атома на  $i$ -уровень,

$$\beta^{ll'} = \frac{2}{\alpha} \sum_i \Delta_i^{-1} \mathbf{B}_{0i}^l \langle \psi_0^l \psi_0^{l'} | \hat{H}_{\text{sr}}^{ll'} | \psi_i^l \psi_0^{l'} \rangle, \quad \mathbf{B}_{0i}^l = \langle 0 | \hat{\mathbf{P}}^l | i \rangle. \quad (6)$$

Матричный элемент дипольных моментов

$$\langle 0 | \hat{\mathbf{P}}^l | i \rangle = \langle \psi_0^l | \hat{\mathbf{P}}^l | \psi_i^l \rangle = \int \psi_0^l \mathbf{P}^l \psi_i^l d\tau. \quad (7)$$

Матричный элемент от  $H_{\text{sr}}^{ll'}$  берется для ближайших невозбужденных соседей  $\langle 00 | \hat{H}_{\text{sr}}^{ll'} | 00 \rangle$  и между основным состоянием обоих атомов и состоянием, когда один атом возбужден  $\langle 00 | \hat{H}_{\text{sr}}^{ll'} | i0 \rangle$ :

$$\langle 00 | \hat{H}_{\text{sr}}^{ll'} | i0 \rangle = \langle \psi_0^l \psi_0^{l'} | \hat{H}_{\text{sr}}^{ll'} | \psi_i^l \psi_0^{l'} \rangle = \int \psi_0^l(\mathbf{r} \dots) \psi_0^{l'}(\mathbf{r}' \dots) \hat{H}_{\text{sr}}^{ll'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left( 1 - \frac{1}{2} \hat{P}_{12} \right) \times \psi_i^l(\mathbf{r} \dots) \psi_0^{l'}(\mathbf{r}' \dots) d\tau d\tau', \quad (8)$$

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

Два последних слагаемых в (5) описывают трехчастичное взаимодействие, обусловленное деформацией электронных оболочек [33]. Они будут рассматриваться далее.

Рассмотрим первое слагаемое в (5). Многоэлектронные волновые функции атомов  $\psi_0^l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$  в одноэлектронном приближении можно представить в виде соответствующих детерминантов, построенных на основе  $\psi$ -функций электронов изолированного атома и удовлетворяющих уравнению Хартри–Фока (приближение Хартри–Фока).

Тогда, как показано в [29], выражение для короткодействующей энергии электронов кристалла  $E_{sr}$  (5) можно записать в виде разложения по степеням интеграла перекрытия  $S$

$$E_{sr} = \frac{1}{2} \sum_{l'l''}^{n.n.} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''}|) = E^{(0)}(S^2) + W_2(S^2) + W_3(S^3) + W_4(S^4) + W_5(S^5) + W_6(S^6). \quad (9)$$

Здесь

$$E^{(0)} = \sum_{\mathbf{l}} E_a^{\mathbf{l}} + \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s | V_{en}^{\mathbf{m}} + V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle, \quad (10)$$

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  $\mathbf{m}$  пробегает все  $N$  узлов). Здесь и далее штрих у знака суммы означает  $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$ .

Первое слагаемое в (10) представляет сумму энергий изолированных атомов, не зависящую от межатомных расстояний в кристалле. Ее можно включить в начало отсчета энергии. Второе слагаемое в (10) состоит из двухцентровых интегралов — матричных элементов от потенциала электрон-ионного взаимодействия  $V_{en}^{\mathbf{m}}$ , потенциала нейтрального изолированного атома  $V_0^{\mathbf{m}}$  и потенциала обменного межатомного взаимодействия  $V_{ex}^{\mathbf{m}}$ , построенных на атомных орбиталях  $|\mathbf{l}s\rangle$ .  $W_2$  — ортогонализационная поправка, квадратичная по  $S$ ,

$$W_2 = -2 \sum_{l'l''} \sum_{ss'} P_{ss'}^{l'l''} \langle \mathbf{l}'s' | V_0^{\mathbf{l}'} + V_{ex}^{\mathbf{l}'} | \mathbf{l}s \rangle - \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{m}s \mathbf{l}t \rangle, \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{l}s \mathbf{m}t | v_C | \mathbf{m}s \mathbf{l}t \rangle &= \int \varphi_s^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}) \varphi_t^*(\mathbf{r}' - \mathbf{m}) v_C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ &\quad \times \varphi_s(\mathbf{r}' - \mathbf{m}) \varphi_t(\mathbf{r} - \mathbf{l}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \\ v_C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \end{aligned}$$

Поправка  $W_2$  соответствует двухчастичным взаимодействиям в кристалле. Слагаемое  $W_3$  — поправка тре-

тей степени по  $S$ , содержащая трехцентровые интегралы, — соответствует трехчастичным взаимодействиям,

$$\begin{aligned} W_3 &= -2 \sum_{l'l''} \sum_{ss'} P_{ss'}^{l'l''} (I - S)_{s'l's}^{l'l''} \varepsilon_{\mathbf{l}s} \\ &\quad - 2 \sum_{l'l''} \sum_{ss'} P_{ss'}^{l'l''} \left\langle \mathbf{l}'s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}''} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle \\ &\quad - 2 \sum_{l'l''} \sum_{\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{l'l''} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}s \mathbf{l}t \rangle. \quad (12) \end{aligned}$$

Аналогично для  $W_4, W_5, W_6$  (см. подробнее [29]).

В работе [29] на основе точного расчета  $W_3$  (12) получена приближенная форма трехчастичного взаимодействия в том случае, когда атомы  $l, l', l''$  образуют равносторонний треугольник:

$$\begin{aligned} W_3 &= - \sum_{l'l''} (S(r^{l'l''}))^2 f(r_1), \quad f(r_1) = \frac{S(r_1)}{r_1}, \\ r_1 &= \left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{l''} \right|, \quad (13) \end{aligned}$$

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

В отличие от парного потенциала  $W_2(r^{l'l''})$  трехчастичный потенциал  $W_3$  зависит не только от  $r^{l'l''}$  и  $r^{l'l''}$ , но и от  $(\mathbf{r}^{l'l''} \cdot \mathbf{r}^{l'l''})$ . Аргумент функции  $f(r_1)$  представляет собой медиану рассматриваемого треугольника  $l, l', l''$ . В данном случае  $r_1 = r^{l'l''} \cos \frac{\pi}{6} = a \frac{\sqrt{6}}{2}$  (см. далее формулы (18), (19)). В случае всестороннего сжатия углы не меняются, изменяется только постоянная решетки  $a$ .

### 3. Уравнение колебаний с учетом трехчастичных сил

Выполняя дифференцирование в (3), подставляя все переменные  $\mathbf{p}^l, \mathbf{P}^l$  в виде плоских волн  $\exp\{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t\}$  и суммируя по  $l'l''$ , получим уравнения для амплитуд  $p_x, P_x$  с учетом рассмотренного трехчастичного взаимодействия  $W_3$  в виде

$$\begin{aligned} \Omega^2 p_x &= h p_x \mu(\mathbf{k}) + g \left[ P_x v_x(\mathbf{k}) + \sum_{\beta \neq x} P_\beta \tau_{x\beta}(\mathbf{k}) \right] \\ &\quad + H p_x \mu(\mathbf{k}) + G \left[ p_x v_x(\mathbf{k}) + \sum_{\beta \neq x} p_\beta \tau_{x\beta}(\mathbf{k}) \right] \\ &\quad + V_i p_x (1 - \cos k_y \cos k_z) + B \sum_{\beta} p_\beta \chi_{x\beta}(\mathbf{k}), \\ 0 &= \frac{P_x}{A} + h p_x \mu(\mathbf{k}) + g p_x v_x(\mathbf{k}) \\ &\quad + g \sum_{\beta}^{(2)} p_\beta \tau_{x\beta}(\mathbf{k}) - \sum_{\beta} \varphi_{x\beta}(\mathbf{k}) P_\beta. \quad (14) \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \mu(\mathbf{k}) &= 3 - \sum_{\gamma < \beta} \cos k_\gamma \cos k_\beta, \\ \nu_x(\mathbf{k}) &= 2 - \cos k_x \sum_{\beta \neq x} \cos k_\beta, \\ \tau_{x\beta}(\mathbf{k}) &= \sin k_x \sin k_\beta. \end{aligned} \quad (15)$$

Они возникают при суммировании по ближайшим соседям. Сравнительно дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса после суммирования по решетке дают функции  $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  [34]. Дальнедействующие кулоновские силы после суммирования по решетке дадут функции  $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  [35].

Кроме того, введены следующие безразмерные параметры короткодействующих сил между ближайшими соседями:

$$H = H_0 + \delta H = \frac{4a^3}{e^2} \frac{1}{r_0} \left. \frac{dV_{sr}}{dr} \right|_{r_0} + \delta H,$$

$$G = G_0 + \delta G = \frac{2a^3}{e^2} \left[ \left. \frac{d^2V_{sr}}{dr^2} \right|_{r_0} - \frac{1}{r_0} \left. \frac{dV_{sr}}{dr} \right|_{r_0} \right] + \delta G, \quad (16)$$

где  $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$ .

Параметры короткодействующих сил между вторыми соседями  $F$ ,  $E$  и параметр Ван-дер-Ваальса  $B$  имеют вид

$$F = H_0(2a), \quad E = G_0(2a), \quad B = \frac{6C}{a^5 e^2}. \quad (17)$$

Деформация электронных оболочек в дипольном приближении описывается параметрами  $h$  и  $g$  [26];  $A$  — безразмерная поляризуемость атома.

Трехчастичные поправки  $\delta H$  и  $\delta G$ , приводящие к нецентральности парного взаимодействия, получены на основе выражения для  $W_3$  (13). Они имеют вид

$$\begin{aligned} \delta H &= - \frac{16a^3}{e^2} S(r_0) [2S_2(r_0)f(r_1) \\ &+ 3S(r_0)f_2(r_1) - 2S_1(r_0)f_1(r_1)], \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \delta G &= - \frac{16a^3}{e^2} [2S(r_0)S_3(r_0)f(r_1) + S_1^2(r_0)f(r_1) \\ &+ 4S(r_0)S_1(r_0)f_1(r_1) + 9S^2(r_0)f_3(r_1)], \end{aligned} \quad (19)$$

где  $r_0 = a\sqrt{2}$  — расстояние между ближайшими соседями, а  $r_1 = a\sqrt{6}/2$ ;  $e$  — заряд электрона;  $S_1, S_2, S_3, f_1, f_2, f_3$  выражаются через первые и вторые производные от интеграла перекрытия  $S(r^{ll''})$  по модулю аргумента.

Параметр трехчастичного взаимодействия

$$V_i = 64 \frac{a^3}{e^2} \left[ S(r) \frac{a}{r_0} \frac{dS(r_0)}{dr_0} \right]_{r_0=a\sqrt{2}} \left[ \frac{a}{R} \frac{df(r_1)}{dR} \right]_{R=a\sqrt{6}}. \quad (20)$$

Выражения для квадратов собственных частот в симметричных направлениях  $\mathbf{k}$  с учетом рассмотренных трехчастичных сил приведены в [29].

До сих пор мы учитывали в уравнениях колебаний решетки короткодействующие трехчастичные силы, обусловленные перекрытием электронных оболочек атомов без учета их деформации (первое слагаемое в (5)). В следующем разделе рассмотрим трехчастичное взаимодействие, обусловленное деформацией электронных оболочек.

#### 4. Трехчастичные силы, обусловленные взаимной деформацией электронных оболочек соседей ( $s$ -возбуждения)

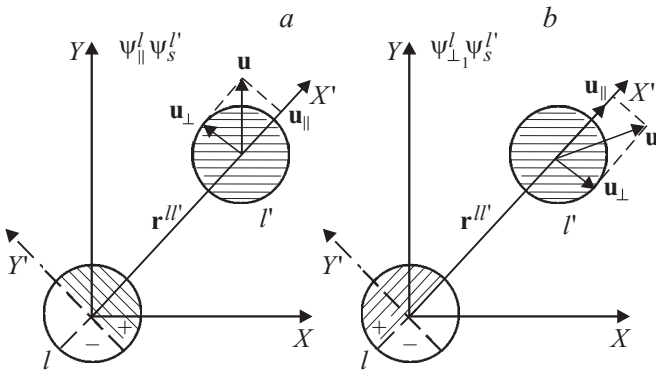
Обратимся к исследованию второго и третьего слагаемых в (5), зависимость от координат атомов которых определяется матричным элементом  $\langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle$ , и поэтому они связаны с деформацией электронных оболочек.

Поскольку во все уравнения входят первые и вторые производные от  $U$  по смещениям, мы должны прежде всего выяснить, как зависит матричный элемент  $\langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle$  от относительных продольного и поперечного смещений атомов  $l$  и  $l'$  в квадратичном приближении. В основном состоянии атомы имеют замкнутые  $p$ -оболочки, и угловые части волновых функций  $\psi_x, \psi_y, \psi_z$  можно записать в виде  $x/r, y/r, z/r$ , где оси координат направлены по ребрам куба. Они нечетны при отражениях относительно координатных плоскостей. Возбужденные атомы, для которых  $\mathbf{B}_{0i}^l \neq 0$ , будут  $s$ - и  $d$ -типа. Рассмотрим сначала  $s$ -возбуждения. На рис. 1 схематически изображено распределение знаков произведения  $\psi_\delta^l \psi_i^{l'}$  в системе координат  $1'2'3'$ , в которой первая из осей направлена на ближайший атом, т.е. параллельно  $\mathbf{r}^{ll''}$ , а вторая лежит в той же координатной плоскости, что и вектор  $\mathbf{r}^{ll''}$ . Соответствующие функции будем обозначать  $\psi_{||}, \psi_{\perp 1}, \psi_{\perp 2}$ . Тогда

$$\psi_\gamma = \psi_{||} \cos(\gamma 1') + \psi_{\perp 1} \cos(\gamma 2') + \psi_{\perp 2} \cos(\gamma 3'), \quad (21)$$

где индекс  $\gamma = 1, 2, 3$  нумерует оси  $x, y, z$ , связанные с ребрами куба. Если атом  $l$  смещается относительно атома  $l'$  на вектор  $\mathbf{u} = \mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'} \equiv \mathbf{u}^{ll'}$ , то матричный элемент  $\langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle$  при конфигурации, представленной на рис. 1,  $a$ , будет изменяться линейно и квадратично по  $\mathbf{u}_{||}$  и квадратично по  $\mathbf{u}_{\perp}$ ; при конфигурации, показанной на рис. 1,  $b$ , он будет изменяться линейно по  $\mathbf{u}_{\perp}$  (переходя через нуль при  $\mathbf{u}_{\perp} = 0$ ) и оставаться равным нулю при  $\mathbf{u}_{\perp} = 0$ . Квадратичный член будет содержать только  $\mathbf{u}_{\perp} \mathbf{u}_{||}$ .

При конфигурации, приведенной на рис. 1,  $a$ , будет отличен от нуля член нулевого порядка, однако при суммировании по всем ближайшим соседям вследствие симметрии окружения сумма членов нулевого порядка



**Рис. 1.** Распределение знаков произведения волновых функций основного и возбужденного состояний при  $s$ -возбуждении.

будет равна нулю. Отсюда следует, что в разложении  $\left(\sum_{l'}^{\text{n.n.}} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle\right)^2$  будут участвовать только линейные по  $u_{\parallel}$  или  $u_{\perp}$  слагаемые, перемножающиеся друг на друга. Итак,

$$\langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle = \frac{b_s^{(n)} - a_s^{(n)}}{(r^{ll'})^2} (\mathbf{u}^{ll'} \mathbf{r}^{ll'}) x_{\gamma}^{ll'} + a_s^{(n)} u_{\gamma}^{ll'}. \quad (22)$$

Здесь индексом  $\gamma = 1, 2, 3$  нумеруем то состояние электрона в атоме  $\psi_{\gamma}$ , из которого при возбуждении  $\psi_0 \rightarrow \psi_i$  электрон переходит в  $ns$ -состояние,  $b_s^{(n)}, a_s^{(n)}$  — некоторые параметры, зависящие от номера возбуждения  $n$ . Подставляя (22) в (6), определяем вклад в  $\beta^{ll'}$   $s$ -состояния:

$$\beta^{ll'}(s) = \frac{2}{\alpha} \sum_n \Delta_n^{-1} B_{0s}^{(n)} \mathbf{e}_{\gamma} \times \left[ \frac{b_s^{(n)} - a_s^{(n)}}{(r^{ll'})^2} (\mathbf{u}^{ll'} \mathbf{r}^{ll'}) x_{\gamma}^{ll'} + a_s^{(n)} u_{\gamma}^{ll'} \right]. \quad (23)$$

При умножении  $\beta^{ll'}$  на дипольный момент оболочки  $\mathbf{P}^l$  получим член в энергии, фигурирующий в формуле для гамильтониана (21) в [25],

$$\frac{e^2}{4a^3} \sum_l \sum_{l'}^{\text{n.n.}} \left( h \mathbf{P}^l \mathbf{u}^{ll'} + g (\mathbf{P}^l \mathbf{r}^{ll'}) \frac{(\mathbf{u}^{ll'} \mathbf{r}^{ll'})}{a^2} \right). \quad (24)$$

Тогда, учитывая (23), получаем

$$h = \frac{8a^3}{e\alpha} \sum_n \Delta_n^{-1} B_{0s}^{(n)} a_s^{(n)},$$

$$g = \frac{4a^3}{e\alpha} \sum_n \Delta_n^{-1} B_{0s}^{(n)} (b_s^{(n)} - a_s^{(n)}). \quad (25)$$

Таким образом, вклад  $s$ -состояния в трехчастичное взаимодействие, определенный по формулам (5), (22),

(23), будет равен

$$W_i(s) = \frac{2}{\alpha} \sum_l \left( \sum_{l'}^{\text{n.n.}} \beta^{ll'}(s) \right)^2 - \sum_{n,l} \Delta_n^{-1} \left\{ \sum_{l'}^{\text{n.n.}} \left[ \frac{b_s^{(n)} - a_s^{(n)}}{2a^2} (\mathbf{u}^{ll'} \mathbf{r}^{ll'}) \mathbf{r}^{ll'} + a_s^{(n)} \mathbf{r}^{ll'} \right] \right\}^2. \quad (26)$$

Заметим, что если бы мы ограничились при вычислении поляризуемости  $\alpha$  и вектора  $\beta^{ll'}$  только одним возбужденным уровнем  $\Delta_n$ , то выражение (26) обратилось бы тождественно в нуль.

Если вычислить по формуле (26) силу, действующую вдоль смещения  $\mathbf{u}^l$ , то после подстановки  $\mathbf{u}^l = \mathbf{u}_0 \exp(-i\omega t + i\mathbf{K}\mathbf{r}^l)$  ее Фурье-компонента примет вид

$$F_{\lambda} = \frac{e^2}{a^3} \left\{ t_1 \sum_{\alpha\gamma} \tau_{\lambda\gamma} \tau_{\gamma\alpha} p_{\alpha} + t_2 \mu(\mathbf{k}) \sum_{\alpha} \tau_{\lambda\alpha} p_{\alpha} + t_3 \mu^2(\mathbf{k}) p_{\lambda} \right\}, \quad (27)$$

где

$$p_{\lambda} = e u_{0\lambda}, \quad \tau_{xx} = 2 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z,$$

$$\tau_{xy} = \sin k_x \sin k_y,$$

$$t_1 = 2Ag^2 - \frac{16a^3}{e^2} \sum_n \Delta_n^{-1} (b_s^{(n)} - a_s^{(n)})^2,$$

$$t_2 = 4Ahg - \frac{64a^3}{e^2} \sum_n \Delta_n^{-1} (b_s^{(n)} - a_s^{(n)})^2 a_s^{(n)},$$

$$t_3 = 2Ah^2 - \frac{64a^3}{e^2} \sum_n \Delta_n^{-1} (a_s^{(n)})^2, \quad A = \alpha a^{-3}. \quad (28)$$

Заметим, что и  $\mu(\mathbf{k})$ , и  $\tau_{xx}, \tau_{xy}$  при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  убывают как  $k^2$ ; следовательно,  $F_{\lambda} \sim k^4$  и соответствующие слагаемые не дадут вклада в упругие постоянные. Легко показать, что для симметричных направлений  $\mathbf{k}$  трехчастичные силы объединяются с электрон-фононными в выражениях для квадратов собственных частот.

Так, например, для  $\mathbf{k}$  вдоль  $[001]$  их вклады в  $\Omega_L^2$  и  $\Omega_T^2$ , согласно формуле (29) работы [34], будут равны соответственно

$$\left[ 4(t_1 + t_2 + t_3) - \frac{(2h + 2g)^2}{A^{-1} - \varphi_{zz}} \right] (1 - \cos k_z)^2,$$

$$\left[ (t_1 + 2t_2 + 4t_3) - \frac{(2h + g)^2}{A^{-1} - \varphi_{xx}} \right] (1 - \cos k_z)^2. \quad (29)$$

Знаки  $t_1$  и  $t_3$  можно оценить с помощью неравенства Шварца. Вводя векторы  $\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}$  с составляющими

$$X_n = \frac{B_{0s}^{(n)}}{\sqrt{\Delta_n}}, \quad Y_n = \frac{b_s^{(n)} - a_s^{(n)}}{\sqrt{\Delta_n}}, \quad Z_n = \frac{a_s^{(n)}}{\sqrt{\Delta_n}}, \quad (30)$$

находим

$$t_1 = \frac{a^3}{e^2 X^2} [(\mathbf{XY})^2 - X^2 Y^2] = -\frac{a^3}{e^2} Y^2 \sin^2(\widehat{\mathbf{XY}}) < 0,$$

$$t_3 = \frac{a^3}{e^2 X^2} [(\mathbf{XZ})^2 - X^2 Z^2] = -\frac{a^3}{e^2} Z^2 \sin^2(\widehat{\mathbf{XZ}}) < 0. \quad (31)$$

Для

$$t_2 = \frac{2a^3}{e^2 X^2} [X^2(\mathbf{YZ})^2 - (\mathbf{XY})(\mathbf{XZ})] = \frac{2a^3}{e^2 X^2} [\mathbf{X} \times \mathbf{Y}][\mathbf{X} \times \mathbf{Z}] \quad (32)$$

знак остается неизвестным. Однако, пользуясь геометрическим представлением, получаем

$$\frac{t_2}{t_1 t_3} = \cos^2(\widehat{[\mathbf{X} \times \mathbf{Y}][\mathbf{X} \times \mathbf{Z}]}) \leq 1, \quad (33)$$

а так как среднее геометрическое не превышает среднее арифметическое, имеем

$$|t_2| \leq \frac{1}{2} (|t_1| + |t_3|).$$

Таким образом, в рассмотренном нами примере частот  $\Omega_L$  и  $\Omega_T$  для направления [001] трехчастичные силы действуют в ту же сторону, что и электрон-фононные, уменьшая частоты коротковолновых фононов.

Аналогично можно рассмотреть трехчастичные силы, обусловленные  $d$ -возбуждением.

Отметим, что параметры  $a_s(n)$ ,  $b_s(n)$  и соответствующие параметры  $d$ -возбуждений можно выразить через интегралы от одноэлектронных волновых функций и провести численные расчеты. Но поскольку силы, определяемые этими параметрами, объединились с электрон-фононными, не будем производить точных вычислений, а дадим им некоторую оценку в следующем разделе.

## 5. Расчет фононных частот с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек в дипольном приближении

Выражения для квадратов собственных частот в симметричных направлениях  $\mathbf{k}$  с учетом всех рассмотренных трехчастичных сил приведем в безразмерных переменных  $\Omega$  и  $\mathbf{k}$

Для направления [001]

$$\Omega_L^2 = 2(G + H)(1 - \cos k_z) + 2(F + E) \sin^2 k_z + B\chi_{zz}$$

$$+ \left[ A_1 - \frac{(2h + 2g)^2}{A^{-1} - \varphi_{zz}} \right] (1 - \cos k_z)^2,$$

$$\Omega_T^2 = (G + 2H + V_t)(1 - \cos k_z) + 2F \sin^2 k_z + B\chi_{xx}$$

$$+ \left[ B_1 - \frac{(2h + g)^2}{A^{-1} - \varphi_{xx}} \right] (1 - \cos k_z)^2. \quad (34)$$

Для направления [111]

$$\Omega_L^2 = (4G + 3H + 2E + 6F + V_t) \sin^2 k_z$$

$$+ B(\chi_{xx} + 2\chi_{xy}) + \left[ A_2 - \frac{(3h + 4g)^2}{A^{-1} - 2\varphi_{xy}} \right] \sin^4 k_z,$$

$$\Omega_T^2 = (G + 3H + 2E + 6F) \sin^2 k_z$$

$$+ B(\chi_{xx} - \chi_{xy}) + \left[ B_2 - \frac{(3h + g)^2}{A^{-1} + \varphi_{xy}} \right] \sin^4 k_z. \quad (35)$$

Для направления [110]

$$\Omega_L^2 = (H + 2G + 2E + 4F) \sin^2 k_z + (2H + G + V_t)$$

$$\times (1 - \cos k_x) + \left[ C_1 - \frac{(h + 2g)^2}{A^{-1} - \varphi_{xx} - \varphi_{xy}} \right] \sin^4 k_x$$

$$+ \left[ C_2 - \frac{2(h + 2g)(2h + g)}{A^{-1} - \varphi_{xx} - \varphi_{xy}} \right] (1 - \cos k_x) \sin^2 k_z$$

$$+ \left[ C_3 - \frac{(2h + g)^2}{A^{-1} - \varphi_{xx} - \varphi_{xy}} \right] (1 - \cos k_x)^2 + B(\chi_{xx} + \chi_{xy}),$$

$$\Omega_{T_1}^2 = (H + 2E + 4F) \sin^2 k_x + (G + 2H)(1 - \cos k_x)$$

$$+ \left[ D_1 - \frac{h^2}{A^{-1} - \varphi_{xx} + \varphi_{xy}} \right] \sin^4 k_x$$

$$+ \left[ D_2 - \frac{2h(2h + g)}{A^{-1} - \varphi_{xx} + \varphi_{xy}} \right] (1 - \cos k_x) \sin^2 k_x$$

$$+ \left[ D_3 - \frac{(2h + g)^2}{A^{-1} - \varphi_{xx} + \varphi_{xy}} \right] (1 - \cos k_x)^2 + B(\chi_{xx} - \chi_{xy}),$$

$$\Omega_{T_2}^2 = (H + 4F + V_t) \sin^2 k_x + 2(G + H)(1 - \cos k_x)$$

$$+ \left[ F_1 - \frac{h^2}{A^{-1} - \varphi_{zz}} \right] \sin^4 k_x$$

$$+ \left[ F_2 - \frac{4h(h + g)}{A^{-1} - \varphi_{zz}} \right] (1 - \cos k_x) \sin^2 k_x$$

$$+ \left[ F_3 - \frac{4(h + g)^2}{A^{-1} - \varphi_{zz}} \right] (1 - \cos k_x)^2 + B\chi_{zz}. \quad (36)$$

Напомним, что  $H = H_0 + \delta H$ ,  $G = G_0 + \delta G$ ,  $H_0$  и  $G_0$  являются первой и второй производными короткодействующего парного потенциала отталкивания для равновесных расстояний 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-ваальсовских сил;  $\varphi_{xx}$ ,  $\varphi_{xy}$ ,  $\varphi_{xz}$  — коэффициенты электрического поля, вызванного системой диполей  $\mathbf{P}^l$ ;  $A$  — безразмерная поляризуемость атома (см. работу [25] и ссылки в ней). Параметры  $\delta G$ ,  $\delta H$  и  $V_t$  описывают трехчастичные короткодействующие силы, обусловленные пере-

Безразмерные параметры парного короткодействия  $H_0$ ,  $G_0$ ,  $F$ ,  $E$ , трехчастичного  $\delta G$ ,  $\delta H$ ,  $V_i$  и электрон-фононного  $g$ ,  $h$  взаимодействия в зависимости от сжатия  $u$

$u$	$p$ , GPa	$H_0 \cdot 10^2$	$G_0 \cdot 10^2$	$B \cdot 10^2$	$F \cdot 10^2$	$E \cdot 10^2$	$\delta G \cdot 10^2$	$\delta H \cdot 10^2$	$V_i \cdot 10^2$	$g \cdot 10^2$	$h \cdot 10^2$	$A \cdot 10^2$
Ne												
0	0.126	-1.280	9.190	4.240	-0.130	1.000	0.050	-0.024	-0.028	-17.0934	5.9904	0.0352
0.1	0.396	-1.860	13.330	5.060	-0.200	1.464	0.084	-0.041	-0.046	-24.794	8.7048	0.0391
0.2	0.998	-2.830	20.100	6.160	-0.300	2.210	0.146	-0.072	-0.080	-37.386	13.2444	0.0440
0.3	2.402	-4.530	31.730	7.690	-0.480	3.510	0.261	-0.132	-0.143	-59.018	21.20	0.0503
0.4	5.911	-7.720	52.930	9.940	-0.830	5.920	0.487	-0.252	-0.266	-98.45	36.13	0.0587
0.5	15.644	-14.22	94.470	13.47	-0.540	10.850	0.957	-0.510	-0.521	-175.714	66.55	0.0704
0.6	47.049	-28.98	183.950	19.54	-3.240	22.330	1.995	-1.107	-1.082	-342.14	135.626	0.0880
0.7	174.86	-68.03	403.930	31.57	-8.190	54.940	4.448	-2.613	-2.392	-751.32	318.38	0.1184
Ar												
0	0.016	-4.700	38.580	15.61	-0.030	0.420	1.012	-0.503	-0.564	-20.14	6.24	0.0868
0.1	0.507	-7.360	57.600	18.60	-0.070	0.820	1.633	-0.823	-0.907	-30.08	9.80	0.0965
0.2	1.650	-11.810	88.130	22.64	-0.150	1.650	2.692	-1.384	-1.491	-46.0	15.72	0.1085
0.3	4.358	-19.540	139.190	28.28	-0.320	3.390	4.528	-2.385	-2.498	-72.66	26.0	0.1240
0.4	11.127	-33.790	229.370	36.57	-0.750	7.380	7.763	-4.226	-4.270	-119.72	44.94	0.1447
0.5	29.705	-61.980	400.800	49.55	-1.880	17.290	13.490	-7.680	-7.402	-209.22	82.44	0.1736
0.6	88.875	-123.97	762.540	71.87	-5.300	45.130	23.397	-14.217	-12.819	-398.04	164.88	0.2170
Kr												
0	0.003	-6.700	55.500	22.22	-0.004	0.320	2.616	-1.297	-1.437	-22.6	6.36	0.1084
0.1	0.543	-10.500	80.840	26.48	-0.030	0.760	4.064	-2.063	-2.234	-32.9	10.0	0.1204
0.2	1.749	-16.640	119.350	32.00	-0.110	1.710	6.387	-3.336	-3.512	-48.58	15.8	0.1355
0.3	4.468	-26.830	179.630	40.26	-0.300	3.770	10.154	-5.484	-5.582	-73.12	25.48	0.1548
0.4	10.870	-44.420	277.880	52.05	-0.790	8.400	14.549	-9.136	-8.913	-113.1	42.2	0.1806
0.5	27.190	-76.560	447.440	70.54	-2.080	19.036	26.125	-15.562	-14.388	-182.12	72.72	0.2167
0.6	74.576	-140.40	766.380	102.32	-5.790	47.560	40.886	-26.341	-22.546	-311.98	133.38	0.2709
Xe												
0	-0.034	-9.690	82.620	32.20	-0.130	0.490	6.155	-3.051	-3.300	-33.514	10.452	0.1378
0.1	0.527	-15.300	118.300	38.38	-0.140	0.160	9.072	-4.767	-5.042	-47.996	16.536	0.1531
0.2	1.740	-24.100	169.400	46.70	-0.110	0.810	13.801	-7.433	-7.628	-68.744	26.052	0.1722
0.3	4.349	-38.100	243.110	58.35	-0.050	3.370	21.103	-11.744	-11.611	-98.592	41.106	0.1968
0.4	10.096	-60.490	349.730	75.44	-0.600	9.760	32.117	-18.717	-17.656	-141.856	65.26	0.2296
0.5	23.454	-97.140	505.280	102.23	-2.3400	26.010	47.859	-29.790	-26.377	-204.932	104.832	0.2755
0.6	57.653	-158.80	737.480	148.28	-7.7600	69.540	67.202	-45.939	-37.010	-299.104	171.34	0.3444

Примечание.  $B$  — безразмерная константа Ван-дер-Ваальса,  $A$  — безразмерная поляризуемость атома.

крытием электронных оболочек (недеформированных) атомов [29]. Как видно, влияние этого трехчастичного взаимодействия сказывается при всех  $\mathbf{k}$ , включая величину наклона ветвей при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ . Параметры  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $D_i$  и  $F_i$  описывают трехчастичные силы, связанные со взаимной деформацией электронных оболочек. Эти слагаемые фактически не дают новой зависимости от  $\mathbf{k}$  по сравнению с рассмотренной ранее „парной“ деформацией электронных оболочек в дипольном приближении (и не вносят вклада в упругие модули). Оценивать их вклад в энергию фононов в дальнейшем будем, увеличив параметры  $g$  и  $h$  на 10% для Ne, на 15% для Ar, на 25% для Kr и на 30% для Xe (подобно тому, какой вклад вносят  $\delta G$  и  $\delta H$  в  $G_0$  и  $H_0$  соответственно).

В таблице представлены параметры, которые были получены ранее для расчета фононных спектров и упругих свойств (см. работы [32,36,37] и ссылки в них).

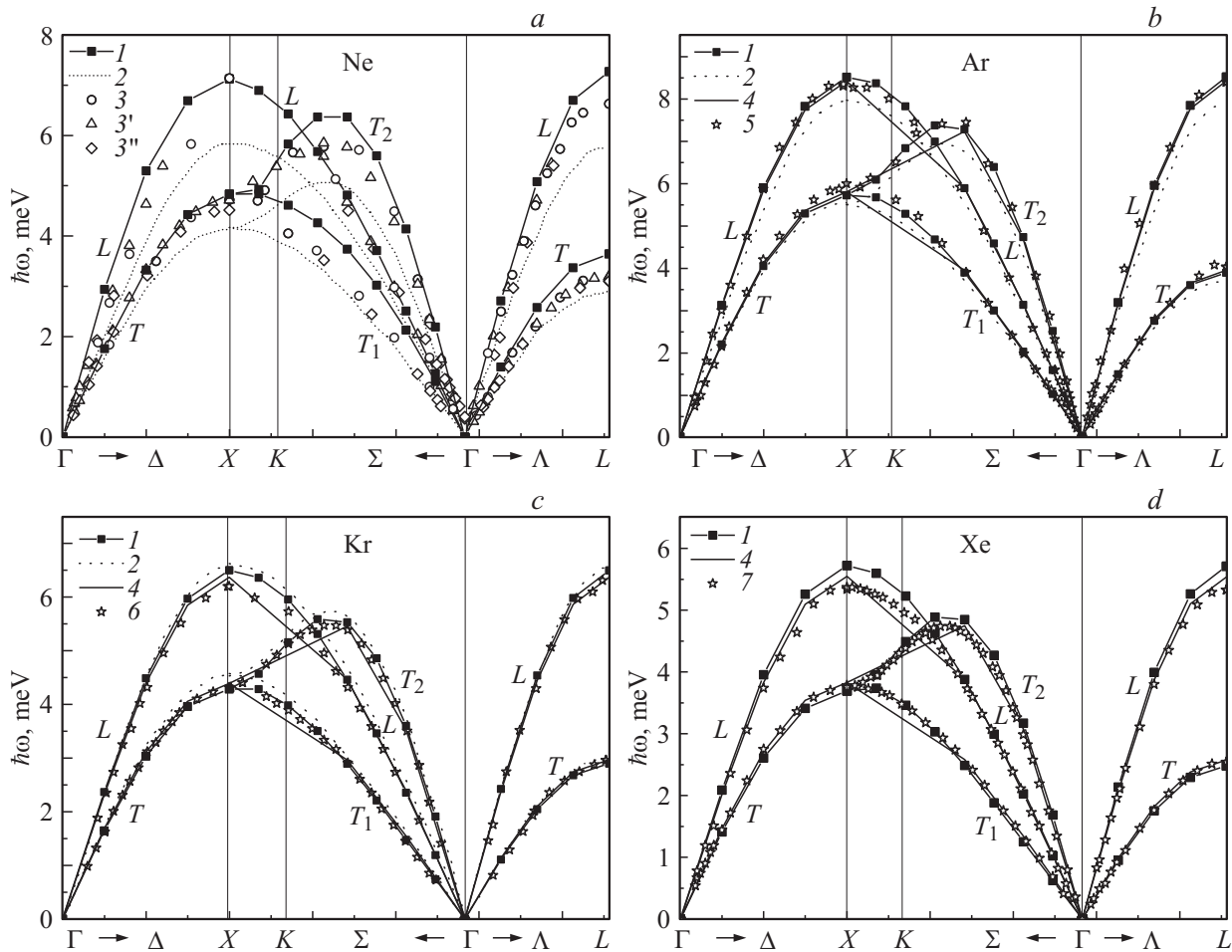
В сравнительно недавней работе [38] авторы представили расчеты фононного спектра при нулевом давлении для Ne, Ar и Kr, в которых использовались так называемые расширенные потенциалы Леннарда–Джонса (extended LJ-type — ELJ), полученные в работе [6].

Потенциальная энергия решеток выражена как сумма двухчастичных межатомных потенциалов  $V^2(r)$

$$V_{\text{ELJ}}^2(r_{ij}) = \sum_{k=1}^n c_{2k+4} r_{ij}^{-2k-4},$$

где  $r_{ij}$  — межатомное расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ;  $c_{2k+4}$  — подгоночные параметры для случая  $n = 6$ , представленные в [6].

На рис. 2,  $a-d$  представлены фононные частоты для Ne, Ar, Kr и Xe [39–44], рассчитанные нами по формулам (34)–(36) с параметрами из таблицы при  $p = 0$ .



**Рис. 2.** Фононные дисперсионные кривые для Ne (a), Ar (b), Kr (c) и Xe (d) в симметричных направлениях волнового вектора  $\mathbf{k}$  при  $p = 0$ . 1 — расчеты настоящей работы в модели  $MT_2$  с учетом всех рассмотренных трехчастичных сил, 2 — расчет с расширенным потенциалом Леннарда–Джонса [38], 4 — расчеты с учетом деформации электронных оболочек без учета трехчастичных сил (модель  $M3a$ ) [26,27]. Эксперимент: 3 — [39], 3' — [40], 3'' — [41], 5 — [42], 6 — [43], 7 — [44].

Для Ne, Ar и Kr даны результаты расчетов из работы [38] на основе EIJ. Для сравнения мы приводим также результаты наших предыдущих расчетов [26,27] без учета трехчастичных сил. Как видно из рис. 2, c, d вклад трехчастичного взаимодействия в тяжелых КИГ несколько ухудшает согласие теории и эксперимента. В целом согласие наших расчетов с экспериментом хорошее. Результаты расчетов [38] хуже согласуются с экспериментом, особенно в случае Ne.

Исследование фононных частот КИГ при различных сжатиях  $u = \Delta V/V_0$  ( $\Delta V = V_0 - V(p)$ ,  $V_0 = V$  при  $p = 0$ ) показало динамическую нестабильность Ne при  $u = 0.8$ , Ar и Kr при  $u = 0.7$ , Xe при  $u = 0.6$ .

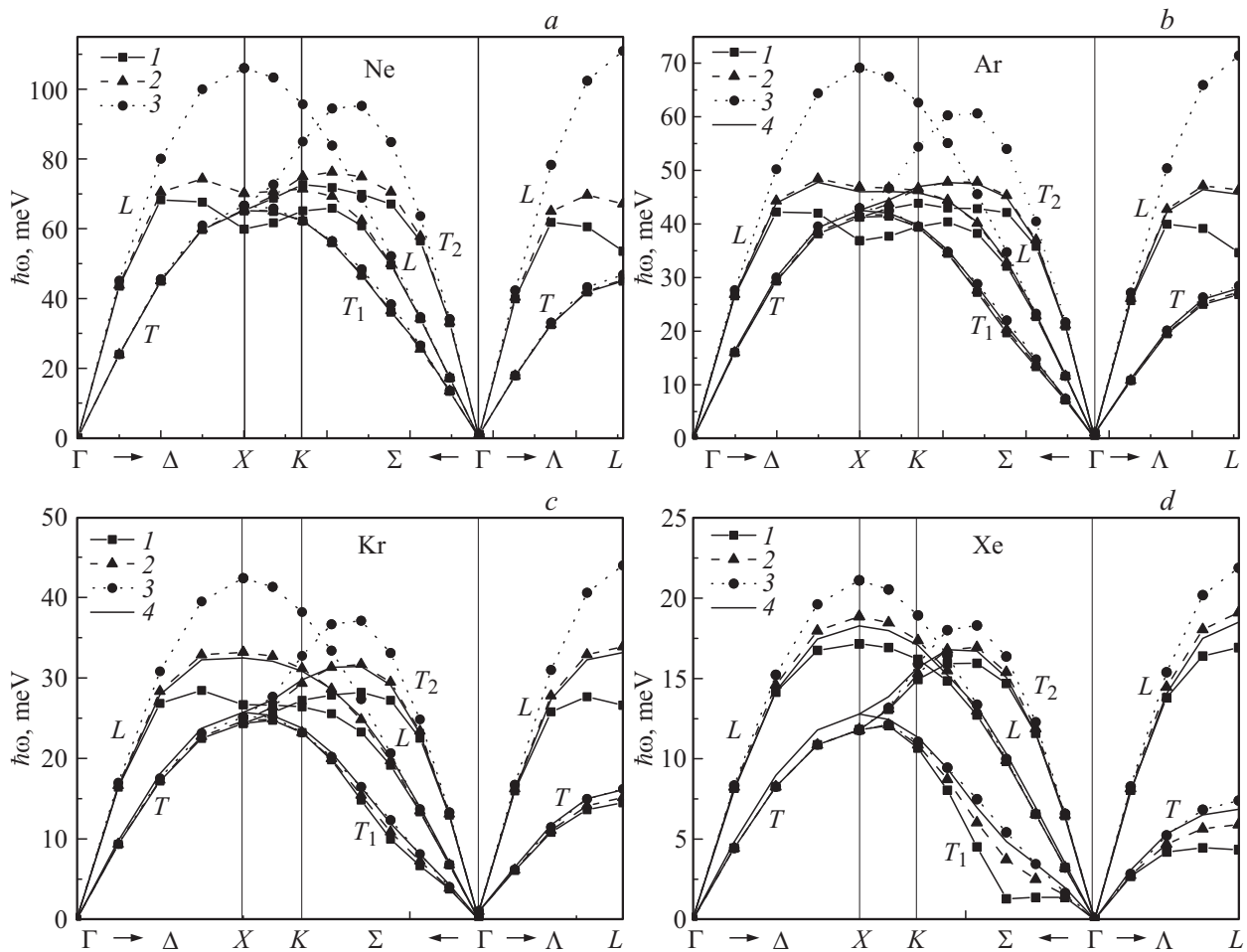
На рис. 3, a–d представлены фононные частоты в симметричном направлении волнового вектора  $\mathbf{k}$  Ne ( $u = 0.7$ ), Ar ( $u = 0.6$ ), Kr ( $u = 0.6$ ) и Xe ( $u = 0.5$ ). Три группы кривых соответствуют трем вариантам (моделям) расчетов  $\hbar\omega$  по формулам (34)–(36): модель  $MT_0$  учитывает трехчастичные взаимодействия в короткодействующем потенциале отталкивания ( $\delta G \neq 0$ ,  $\delta H \neq 0$ ,  $V_i \neq 0$ ), но не учитывает деформации электронных обо-

лочек ( $A_i = B_i = C_i = D_i = F_i = 0$ ,  $g = h = 0$ ); в случае модели  $MT_1$  добавляется учет деформации электронных оболочек в „парном“ приближении ( $A_i = \dots = F_i = 0$ ,  $g \neq 0$ ,  $h \neq 0$ ); модель  $MT_2$  учитывает все рассмотренные трехчастичные силы. На рис. 3, b–d также приведены результаты работ [26–28], в которых учтена деформация электронных оболочек, но не учтены трехчастичные силы. Как видно, для Ar, Kr и Xe результаты этих расчетов близки к расчетам в модели  $MT_1$ . В Ne они практически совпадают.

Как ожидалось, наибольшее „размягчение“ фононных частот получается в последней модели  $MT_2$ , причем для Ne, Ar и Kr „размягчаются“ продольные моды в точках X и L. В Xe наряду с указанным „размягчением“ наблюдается размягчение поперечной моды  $T_1$  в направлении [110] и вырожденной поперечной моды в точке L.

В работе [20] авторы представили *ab initio* исследование динамики ГЦК-Xe на основе DFT. Найдено, что для Xe в ГЦК-фазе все фононные моды монотонно растут с давлением до 100 ГПа, выше которого поперечные акустические моды в точках X и L начинают „размягчаться“.





**Рис. 3.** Фононные дисперсионные кривые в симметричных направлениях волнового вектора  $\mathbf{k}$  для Ne при сжатии  $u = \Delta V/V_0 = 0.7$  (a), для Ar при  $u = 0.6$  (b), для Kr при  $u = 0.6$  (c) и для Xe при  $u = 0.5$  (d). 1, 4 — то же, что на рис. 2, a–d; 2 — расчеты настоящей работы в модели МТ<sub>1</sub> с учетом трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек; 3 — в модели МТ<sub>0</sub> с учетом трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек, но без учета деформации электронных оболочек (электрон-фононного взаимодействия).

К сожалению, продольные моды при высоких давлениях в [20] не представлены. В [28] мы сравнили наши результаты с расчетами [20]. Было показано, что значения частот примерно такие же, как в [20]. Однако в отличие от [20] мы показали, что в точках X и L „размягчаются“ продольные моды для всего ряда Ne–Xe. Как видно из рис. 3, d, в случае Xe „размягчаются“ поперечные моды в точке L и в направлении  $\Sigma$  (мода  $T_1$ ), причем при значительно меньшем давлении. Рассмотренные трехчастичные силы увеличивают этот эффект.

## 6. Заключение

В 2001 г. в работе [45] получено большое отклонение от соотношения Коши  $\delta$  для Ag в области давлений до 70 GPa. Эти измерения подтвердили тот факт, что межатомное взаимодействие в ГЦК-кристаллах инертных газов не может быть описано в рамках любых моделей двухчастичных потенциалов с центральным

взаимодействием атомов [32]. По мнению авторов [14], большое отклонение от соотношения Коши в Ag показывает, что „... вклад нецентральных многочастичных сил становится все более важным при повышении давления и этот вклад не может быть далее рассмотрен как малая поправка к двухчастичным потенциалам“.

В наших исследованиях упругих свойств КИГ под давлением с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек было показано, что эти эффекты вносят небольшой вклад в модули упругости, которые могут быть достаточно хорошо описаны с помощью эффективного парного потенциала [32], т.е. трехчастичное взаимодействие на фоне парного взаимодействия все же остается малым даже при больших давлениях.

То же самое мы видим и в фононных спектрах, представленных в настоящей работе. Трехчастичные силы за счет перекрытия электронных оболочек малы как при нулевом, так и ненулевом давлении и наиболее заметны в Xe. Кроме того, в настоящей работе оценивалась роль трехчастичных сил, обусловленных взаимной деформа-

цией электронных оболочек. Эти эффекты оказались более значительными. Они ярко проявились в „размягчении“ фононных мод во всех кристаллах ряда Ne–Xe при соответствующих сжатиях.

Общий подход (см. работу [30] и ссылки в ней) к построению адиабатического потенциала  $U$  для ряда Ne–Xe позволяет выяснить наиболее важные взаимодействия в них, т. е. структуру межатомных потенциалов. Обоснованная достаточно точная форма адиабатического потенциала, полученная ранее в предположении парного межатомного взаимодействия [36,37,46], была обобщена на случай  $n$ -атомного взаимодействия [29]. Развитая теория позволяет вычислить короткодействующий потенциал отталкивания индивидуально для каждого кристалла ряда Ne–Xe с учетом многочастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек атомов.

Таким образом, проведенный анализ расчетов фононных частот и модулей упругости (см. работу [32] и ссылки в ней) напряженного кристалла показал, что межатомный потенциал с учетом трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек атомов отражает все существенные черты поведения кристаллов инертных газов под давлением.

## Список литературы

- [1] M. Krish. *J. Raman Spectroscopy* **34**, 628 (2003).
- [2] А.Ф. Прихотько, В.Г. Манжелый, И.Я. Фуголь, Ю.Б. Гайдидей, И.Н. Крупский, В.М. Локтев, Е.В. Савченко, В.А. Слюсарев, М.А. Стржемечный, Ю.А. Фрейман, Л.И. Шанский. Криокристаллы. Наук. думка, Киев (1983). 526 с.
- [3] R.A. Aziz, M.J. Slaman. *Mol. Phys.* **57**, 825 (1985).
- [4] R.A. Aziz, M.J. Slaman. *Mol. Phys.* **58**, 679 (1986).
- [5] R.A. Aziz, M.J. Slaman. *Chem. Phys.* **130**, 187 (1989).
- [6] P. Schwerdtfeger, N. Gaston, R.P. Krawczyk, R. Tonner, G.E. Moyano. *Phys. Rev. B* **73**, 064 112 (2006).
- [7] D. Acocella, G.K. Horton, E.R. Cowley. *Phys. Rev. B* **61**, 8753 (2000).
- [8] P. Loubeyre. *Phys. Rev. B* **37**, 5432 (1988).
- [9] I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier. *Phys. Rev. B* **52**, 15 165 (1995).
- [10] Yu.A. Freiman, S.M. Tretyak. *ФНТ* **33**, 719 (2007).
- [11] T. Tsuchiya, K. Kawamura. *J. Chem. Phys.* **117**, 5859 (2002).
- [12] E. Pechenic, I. Kelson, G. Makov. *Phys. Rev. B* **78**, 134 109, (2008).
- [13] M. Aoki, T. Kurokawa. *J. Phys.: Cond. Matter* **19**, 236 228 (2007).
- [14] T. Iitaka, T. Ebisuzaki. *Phys. Rev. B* **65**, 012 103 (2001).
- [15] F. Occelli, M. Krisch, P. Loubeyre, F. Sette, R. Le Toullec, C. Masciovecchio, J.-P. Rueff. *Phys. Rev. B* **63**, 224 306 (2001).
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, B 864 (1964).
- [17] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A 1133 (1965).
- [18] W.A. Caldwell, J.H. Nguyen, B.G. Pfommer, F. Mauri, S.G. Louie, R. Jeanloz. *Science* **277**, 930 (1997).
- [19] M. Springborg. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, 9869 (2000).
- [20] J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 075 504 (2002).
- [21] W. Kohn, Y. Meir, D.E. Makarov. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4153 (1998).
- [22] S. Sasaki, N. Wada, T. Kumi, H. Shimizu. *J. Raman Spectroscopy* **40**, 121 (2009).
- [23] К.Б. Толпыго. *ЖЭТФ* **20**, 497 (1950); *УФЖ* **4**, 72 (1959).
- [24] К.Б. Толпыго. *ФТТ* **3**, 943 (1961).
- [25] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **13**, 1135 (1971).
- [26] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко. *ФТТ* **47**, 1683 (2005).
- [27] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко. *ФТТ* **48**, 695 (2006).
- [28] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, *ФТТ* **49**, 2055 (2007).
- [29] Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко. *ФТТ* **53**, 1555 (2011).
- [30] Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко. *ФТТ* **54**, 1172 (2012).
- [31] Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко. *ФТТ* **55**, 347 (2013).
- [32] Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.А. Пилипенко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко. *ФТТ* **55**, 2218 (2013).
- [33] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *УФЖ* **19**, 428 (1974).
- [34] М.А. Белоголовский, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **13**, 2109 (1971).
- [35] И.Г. Заславская, К.Б. Толпыго. *УФЖ* **1**, 226 (1956).
- [36] Е.Е. Горбенко. Теория атомных свойств сжатых кристаллов инертных газов. Автореф. канд. дис. Дон ФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк (2008). 21 с.
- [37] E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko. *Phys. Status Solidi B* **243**, 2672 (2006).
- [38] G.E. Moyano, P. Schwerdtfeger, K. Rosciszewski. *Phys. Rev. B* **75**, 4101 (2007).
- [39] J.A. Leake, W.B. Daniels, J. Skalyo, Jr., B.C. Frazer, G. Shirane. *Phys. Rev.* **181**, 1251 (1969).
- [40] J. Skalyo, V.J. Minkiewicz, G. Shirane, W.B. Daniels. *Phys. Rev. B* **6**, 4766 (1972).
- [41] Y. Endoh, G. Shirane, J. Skalyo. *Phys. Rev. B* **11**, 1681 (1975).
- [42] Y. Fujii, N.A. Lurie, R. Pynn, G. Shirane, W.P. Daniels. *Phys. Rev. B* **10**, 3647 (1974).
- [43] J. Skalyo, Y. Endoh, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **9**, 1797 (1974).
- [44] N.A. Lurie, G. Shirane, J. Skalyo, Jr. *Phys. Rev. B* **9**, 5300 (1974).
- [45] H.S. Shimizu, H. Tashiro, S. Sasaki. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 20, 4568 (2001).
- [46] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **43**, 1292 (2001).