

10,11

Упругие свойства сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов

© Е.Е. Горбенко¹, Е.П. Троицкая², Е.А. Пилипенко^{2,¶}

¹ Луганский национальный университет им. Тараса Шевченко, Луганск, Украина

² Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина

¶ E-mail: pilipenko.katerina@mail.ru

(Поступила в Редакцию 10 мая 2016 г.)

Упругие свойства сжатых кристаллов инертных газов Ne, Ar, Kr и Xe исследуются в модели деформируемых и поляризуемых атомов. Рассчитаны модули упругости Фукса второго порядка и их производные по давлению, а также коэффициент упругой анизотропии Зенера с учетом трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек квадрупольного типа в широком интервале давлений. Проведено сравнение с экспериментом и результатами других авторов. В Xe при сжатии 0.6 наблюдается обращение в нуль сдвигового модуля B_{44} , что соответствует ГЦК-ГПУ-переходу при 75 GPa.

DOI: 10.21883/FTT.2017.01.43962.167

1. Введение

Многочисленные теоретические [1–9] исследования модулей упругости второго порядка и других, связанных с ними, упругих свойств кристаллов инертных газов (КИГ) при высоких давлениях были проведены с использованием первопринципных методов и модельных потенциалов. Модули упругости третьего порядка для кристаллов были темой для обширного исследования в течение последних нескольких десятилетий и оценивались в ранних работах [10–14] в основном для ионных кристаллов.

Цикл работ [15–21] посвящен исследованию модулей упругости второго и высших порядков напряженных кристаллов с различным типом химической связи и симметрии. Часть результатов этих исследований представлена в монографии [22].

Большая величина отклонения от соотношения Коши, полученная в 2001 г. для Ar [23], указывает на то, что адекватное описание упругих свойств КИГ невозможно, используя только парные потенциалы. Первые попытки включить многочастичные эффекты в энергетические расчеты кристаллов инертных газов были проведены Аксильродом и Теллером [24].

Лехри и Верма [4] для изучения динамики решетки в КИГ разработали модель трехчастичного взаимодействия, включающую варьируемые индуцированные диполи. На базе этой модели в работе [5] они рассчитали модули упругости Браггера второго и третьего порядков для КИГ при $p = 0$ в двух вариантах: 1) используя экспериментальное значение первой производной по давлению от объемного модуля (dB/dp) и 2) аппроксимируя трехчастичный потенциал экспоненциальной функцией, предложенной Кокрэном [25]. Остальные 4 параметра модели оценивались по 3 модулям упругости второго порядка и условию равновесия. Используя этот потенциал во втором варианте, включая вклад энергии нулевых

колебаний (потенциал Лундквиста) в работе [26] были рассчитаны первая и вторая производные по давлению от объемного модуля и двух сдвиговых модулей для кристаллов ряда Ne–Xe при $p = 0$.

В работе [9] был использован также трехчастичный потенциал Лундквиста [27] для получения выражений модулей упругости Браггера второго и третьего порядков, производных первого порядка от объемного и сдвиговых модулей по давлению. Расчеты представлены для кристаллов Ne до 100 GPa, Ar до 75 GPa, Kr до 136 GPa и Xe до 35.4 GPa.

Теория динамики решетки, развитая Толпыго на основе „первых принципов“ [28–31], успешно применялась для описания свойств щелочно-галогидных кристаллов, полупроводников и диэлектриков [32–37] при нулевом давлении.

Наиболее существенным в подходе Толпыго является выход за одноэлектронное приближение при построении адиабатического потенциала. А именно рассмотрение деформируемых электронных оболочек атомов учитывает отклик системы электронов кристалла на колебания ядер.

В серии работ (см. [38–42] и ссылки там) развита неэмпирическая версия модели Толпыго для изучения межатомного взаимодействия и динамической теории решеток ГЦК-кристаллов, подвергнутых всестороннему сжатию. В предыдущих работах [42–44] на основании общей теории, представленной в [39,40] и модели разработанной в [41] проведено количественное исследование упругих модулей Бирча и соотношения Коши для всего ряда Ne–Xe в широком интервале давлений. Показано, что наблюдаемое отклонение от соотношения Коши $\delta(p)$ для каждого из кристаллов есть результат двух конкурирующих взаимодействий — многочастичного и квадрупольного, проявляющегося в квадрупольной деформации электронных оболочек атомов при смещениях

ядер. Представленные *ab initio* рассчитанные барические зависимости упругих модулей Бирча $\mathcal{B}_{ij}(p)$ и $\delta(p)$ хорошо согласуются с экспериментом.

Настоящая публикация продолжает цикл работ [39–44] посвященных неэмпирическим расчетам упругих свойств кристаллических Ne, Ar, Kr и Xe в актуальной области давлений — обращения в нуль фундаментальной щели. Расчеты проводились в модели деформируемых и поляризуемых атомов с учетом многочастичного взаимодействия. В работе исследуются упругие модули типа Фукса второго порядка B_{ij} , их производные по давлению dB_{ik}/dp и коэффициент упругой анизотропии Зенера A_Z для сжатых кристаллов ряда Ne–Xe. Рассчитываются некоторые модули Фукса третьего порядка B_{ikl} . Обсуждается проблема устойчивости ГЦК-решетки.

2. Упругие свойства сжатых кристаллов

При исследовании упругих свойств напряженного кристалла необходимо использовать теорию конечных деформаций [45,46]. При наличии напряжения различают три вида модулей упругости: коэффициенты разложения свободной энергии $C_{ikl\dots}$ (модули типа Браггера), коэффициенты пропорциональности в законе Гука в напряженном кристалле $\mathcal{B}_{ikl\dots}$ (модули Бирча) и коэффициенты распространения звука в напряженном кристалле $A_{ikl\dots}$. Обычно при этом используется в качестве параметров разложения лагранжевы тензор дисторсии $u_{\alpha\beta}$. Модули Браггера $C_{\alpha\beta\gamma}$ общеприняты, однако иногда удобнее использовать параметры деформации γ_i , которые имеют наглядный физический смысл.

Параметры γ_i вводятся так, чтобы они обращались в нуль при исчезновении деформации, а соответствующими им деформациями являются: всестороннее сжатие (γ_1), одноосные сжатия (γ_2, γ_3) и сдвиги ($\gamma_4, \gamma_5, \gamma_6$). Если имеется несколько атомов в элементарной ячейке, то параметры $\gamma_7, \gamma_8, \dots$ описывают относительные смещения этих атомов при деформации кристалла. По определению для одноатомного кристалла тензор дисторсии $u_{\alpha\beta}$ выражается через γ_i следующим образом (см., например, [22]):

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

Производная свободной энергии $F(\gamma)$ по параметрам γ_1 – γ_6 определяет упругие модули типа Фукса, физически наглядные при больших деформациях

$$B_{i\dots l} = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial^n F(\gamma)}{\partial \gamma_i \dots \partial \gamma_l} \right)_{\gamma=0}. \quad (2)$$

В дальнейшем поведение сжатого кристалла будем описывать этими модулями второго порядка B_{ik} , их производными по давлению dB_{ik}/dp и соответствующими модулями третьего порядка B_{ikl} .

Установим связь между модулями второго порядка Фукса B_{ik} , Браггера C_{ik} и Бирча \mathcal{B}_{ij} в напряженном кристалле ($p \neq 0$).

$$B_{11} = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) + \frac{1}{3} p; \quad C_{11} = B_{11} + \frac{4}{3} B_{33} + p; \quad (3)$$

$$B_{33} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) - p; \quad C_{12} = B_{11} - \frac{2}{3} B_{33} - p; \quad (4)$$

$$B_{44} = C_{44} - p; \quad C_{44} = B_{44} + p; \quad (5)$$

Объемный модуль (bulk modul B)

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 = B_{11} - \frac{1}{3} p. \quad (6)$$

Сдвиговый модуль

$$C' = (C_{11} - C_{12})/2 = B_{33} + p. \quad (7)$$

А модули Бирча выражаются как

$$\mathcal{B}_{\alpha\beta\gamma\delta} = C_{\alpha\beta\gamma\delta} - p(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}), \quad (8)$$

$$\mathcal{B}_{11} = B_{11} + \frac{4}{3} B_{33} = C_{11} - p, \quad (9)$$

$$\mathcal{B}_{12} = B_{11} - \frac{2}{3} B_{33} = C_{12} + p, \quad (10)$$

$$\mathcal{B}_{44} = B_{44} = C_{44} - p. \quad (11)$$

Модули типа Браггера C_{ij} зависят от давления p , а B_{ik} можно скомпоновать только из модулей Бирча \mathcal{B}_{ij} , которые в случае кубического кристалла С1 непосредственно измеряются в ультразвуковых экспериментах. Игнорирование этого обстоятельства приводит к путанице численных значений модулей упругости напряженных кристаллов.

3. Результаты расчета модулей упругости Фукса второго порядка

В предыдущих работах [42–44] для всего ряда сжатых КИГ были рассчитаны барические зависимости упругих модулей Бирча \mathcal{B}_{ij} , и отклонений от соотношения Коши $\delta(p)$ с учетом многочастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек в квадрупольном приближении. Сравнение теоретических величин $\delta(p)$ с экспериментальными показало адекватность построенной теории и модели расчета параметров [39–41].

Запишем модули Фукса второго порядка B_{ij} через полученные параметры в виде

$$B_{11} = \frac{e^2}{6a^4} [2G - H - 2F + 2E - V_t - 2.710107D];$$

$$B_{33} = \frac{e^2}{8a^4} [G + 4H + 8F + 2E - 2V_q + V_t - 0.231934D];$$

$$B_{44} = \frac{e^2}{4a^4} [G + 2H + 4F - 8V_q + V_t - 0.52494D]. \quad (12)$$

Здесь $H = H_0 + \delta H$, $G = G_0 + \delta G$, $H_0(r_0)$ и $G_0(r_0)$ являются первой и второй производными парно-

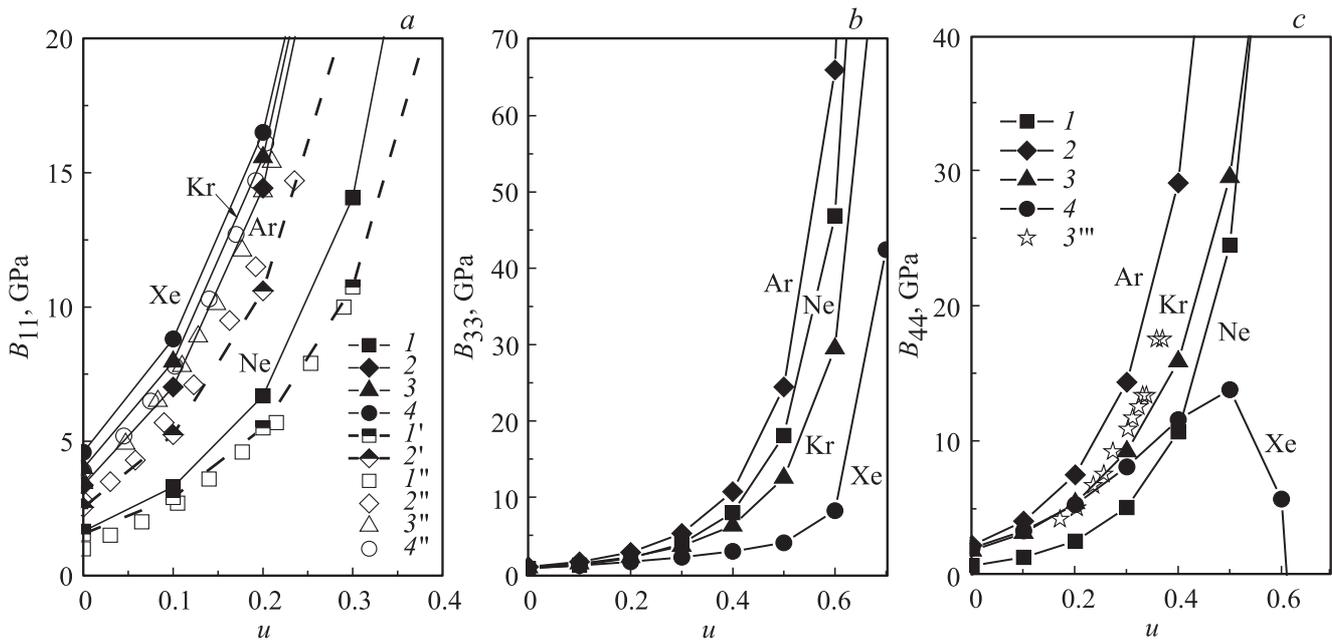


Рис. 1. Барические зависимости модулей упругости Фукса второго порядка B_{11} (a), B_{33} (b), B_{44} (c) для Ne (1), Ar (2), Kr (3) и Xe (4). 1–4 — расчет B_{11} настоящей работы с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий $B_{11} = B_{11}^0 + B_{11}^t + B_{11}^q$ (13), где B_{11}^0 рассчитывается в модели M3; 1' — расчеты на основе B_{11}^0 в модели M5 для Ne; 2' — расчеты на основе B_{11}^0 в модели M1 для Ar; 1''–4'' — эксперимент [48]; 3''' — эксперимент [49] для Kr.

го короткодействующего потенциала отталкивания $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$ для равновесных расстояний первых соседей ($r_0 = a\sqrt{2}$); δH и δG — трехчастичные поправки, приводящие к нецентральности парного взаимодействия; F , E — короткодействующие парные силы между вторыми соседями $F = H_0(2a)$, $E = G_0(2a)$; V_t и V_q — параметры трехчастичного и квадрупольного взаимодействия соответственно; D определяет взаимодействие Ван-дер-Ваальса. (Таблицу рассчитанных параметров для различных сжатий см., например, в [44]).

Модули Фукса (12) можно представить как

$$B_{ij} = B_{ij}^{(0)} + B_{ij}^t + B_{ij}^q,$$

$$B_{11}^t = \frac{1}{3} K(p) [2\delta G - \delta H - V_t], \quad B_{11}^q = 0, \quad K(p) = \frac{e^2}{2a^4},$$

$$B_{33}^t = \frac{1}{4} K(p) [\delta G + 4\delta H + V_t], \quad B_{33}^q = K(p) \left[-\frac{1}{2} V_q \right],$$

$$B_{44}^t = \frac{1}{2} K(p) [\delta G + 2\delta H + V_t], \quad B_{44}^q = K(p) [-4V_q], \quad (13)$$

B_{ij}^0 — рассчитанные нами ранее модули упругости Фукса с парным потенциалом в моделях M1, M3 и M5 [21]. В модели M5 короткодействующая часть потенциала отталкивания рассчитана по точной формуле для квадратичной поправки W_2 (см. [47]) $V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^n)$, в других моделях M3 и M1 W_2 рассчитывается в приближении S^2 . Кроме того, в моделях M3 и M5 переопределена константа Ван-дер-Ваальса $C \rightarrow C(1 - A \exp(-\beta r))$ и учтены в расчетах короткодействующих сил „вторые“

соседи [21]. В самой простой модели M1 $A = \beta = 0$ и учтены только первые соседи.

На рис. 1, a–c [48,49] приведены результаты расчетов модулей упругости Фукса B_{ij} с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий в зависимости от сжатия $u = \Delta V/V_0$ ($\Delta V = V_0 - V(p)$, где V_0 — объем при $p = 0$) для Ne, Ar, Kr и Xe. Как видно из рис. 1, a, согласие теоретической величины B_{11} и экспериментальной [48] хорошее и зависит от выбора модели расчета парного потенциала. Так, для Ne в качестве базовой необходимо использовать модель M5 [21], для Ar — M1, а для тяжелых кристаллов инертных газов Kr и Xe — M3 [21]. В отклонениях теории (расчет на основе моделей M3 и M5) от эксперимента заметна определенная тенденция: теоретический модуль B_{11} ложится несколько выше экспериментальных кривых для всего ряда Ne–Xe.

Зависимость сдвигового модуля B_{33} от сжатия имеет тот же характер, что и $B_{11}(u)$, хотя монотонность в ряду Ne, Ar, Kr, Xe нарушается (рис. 1, b).

В Xe при сжатиях $u = 0.6$ сдвиговый модуль B_{44} обращается в нуль. Это указывает на появление абсолютной неустойчивости и необходимости фазового перехода. Действительно такой переход был экспериментально обнаружен в [50]. Это переход из промежуточной плотноупакованной в ГПУ-фазу при 75 ГПа непосредственно перед металлизацией, происходящей при $u = 0.65$ (132 ГПа) [51].

Отметим, что при высоком давлении учет трехчастичного и квадрупольного взаимодействий приводит к нару-

Производные по давлению от объемного dB/dp и сдвиговых dC'/dp , dC_{44}/dp модулей упругости и модули упругости Фукса третьего порядка B_{111} , B_{133} , B_{144} для кристаллов ряда Ne–Xe при нулевом давлении

КИГ	Теория	a , Å	dB/dp (эксп. [52])	dB/dp	γ , %	dC'/dp	dC_{44}/dp	B_{111}	B_{133}	B_{144}
Ne	Настоящий расчет	2.231	7	5.862	16.3	2.804	3.295	-11.88	-2.304	-3.548
	Лехри и Верма [5]	2.227		10.2 –	45.7	2.63 (2.23)	8.45 (7.65)	-12.475 (-8.85)	-2.422 (-1.06)	-7.131 (-6.23)
	Гаупта и Гоял [9]	2.227		6.66	4.8	1.91	6.10	–	–	–
Ar	Настоящий расчет	2.656	7	7.247	3.5	2.383	4.774	-28.91	-3.747	-11.97
	Лехри и Верма [5]	2.656		8.9 –	27.1	2.03 (1.79)	7.02 (6.53)	-29.822 (-24.01)	-5.167 (-3.057)	-15.617 (-14.16)
	Гаупта и Гоял [9]	2.656		7.74	10.6	1.8	5.81	–	–	–
Kr	Настоящий расчет	2.824	7	7.16	2.3	1.953	3.49	-33.956	-2.966	-9342
	Лехри и Верма [5]	3.323		9.9 –	41.4	2.43 (2.06)	7.61 (6.89)	-39.309 (-28.81)	-7.699 (-3.597)	-21.337 (-18.71)
	Гаупта и Гоял [9]	2.823		9.27	32.4	2.24	6.63	–	–	–
Xe	Настоящий расчет	3.063	7	7.162	2.3	1.625	3.347	-39.002	-2.116	-10.095
	Лехри и Верма [5]	3.065		9.7 –	38.6	2.29 (1.93)	7.72 (7.01)	-39.307 (-29.04)	-7.380 (-3.53)	-21.273 (-18.72)
	Гаупта и Гоял [9]	3.065		8.48	21.1	2.14	6.54	–	–	–

Примечание. В скобках приведены результаты Лехри и Верма [5], использующие в расчетах экспериментальное значение величины dB/dp [52]. Относительная погрешность $\gamma = \left| \frac{(dB/dp)^{exp} - (dB/dp)^{theor}}{(dB/dp)^{exp}} \right| \cdot 100\%$.

шению линейной барической зависимости, характерной для $B_{ij}^0(p)$ и B_{ij}^0 [21,42].

4. Модули упругости Фукса третьего порядка

Модули упругости высших порядков содержат более высокие (чем вторая) пространственные производные энергии связи. Из-за резкого изменения межатомного потенциала с расстоянием модули упругости Фукса третьего порядка B_{ikl} значительно больше модулей упругости второго порядка B_{ik} и могут служить хорошим тестом применимости той или иной теории.

В случае кубического кристалла CI существует один модуль первого порядка ($B_1 = -p$), три модуля второго порядка B_{ik} и шесть модулей третьего порядка B_{ikl} (см., например, [22], С. 51). Три модуля B_{111} , B_{133} , B_{144} можно найти из измерений (расчетов) величин dB_{ik}/dp при

$p = 0$, с которыми они связаны соотношениями

$$B_{111} = -B \left(\frac{dB_{11}}{dp} + 1 \right);$$

$$B_{133} = C' - B \frac{dB_{33}}{dp};$$

$$B_{144} = \frac{1}{3} C_{44} - B \frac{dB_{44}}{dp}, \quad (14)$$

где B и C' определены формулами (6), (7);

$$\frac{dB_{11}}{dp} = \frac{dB}{dp} + \frac{1}{3}; \quad \frac{dB_{33}}{dp} = \frac{dC'}{dp} - 1; \quad \frac{dB_{44}}{dp} = \frac{dC_{44}}{dp} - 1. \quad (15)$$

В таблице приведены рассчитанные нами в модели деформированных атомов с учетом трехчастичного взаимодействия первые производные по давлению от объемного и сдвиговых модулей dB_{ik}/dp и модули

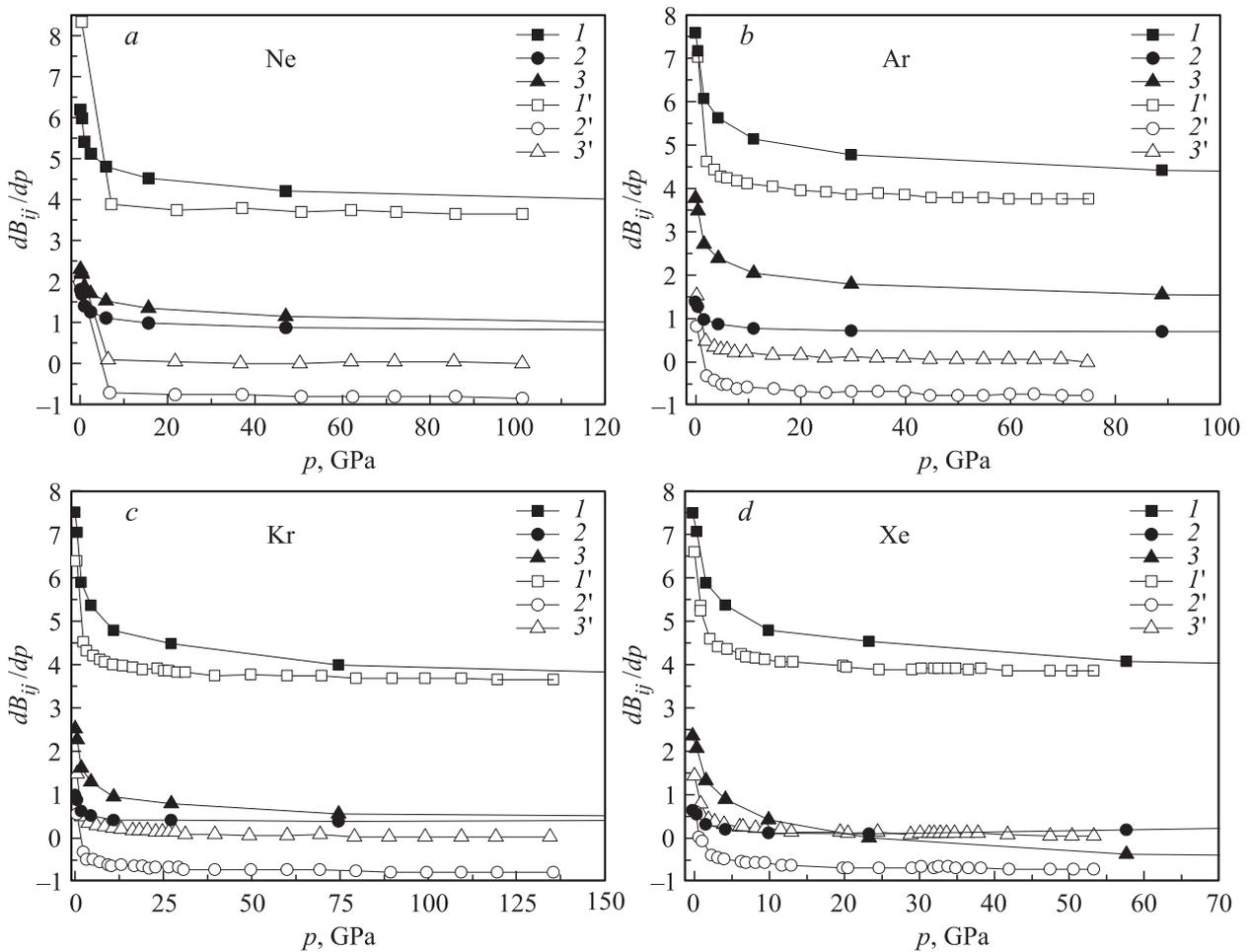


Рис. 2. Барические зависимости производных по давлению от модулей упругости Фукса второго порядка dB_{11}/dp (1), dB_{33}/dp (2), dB_{44}/dp (3) для Ne (a), Ar (b), Kr (c) и Xe (d). 1–3 — расчет dB_{ij}/dp настоящей работы; 1'–3' — расчет dB_{ij}/dp по формуле (15), с использованием dB/dp , dC'/dp , dC_{44}/dp , полученных в работе [5].

упругости Фукса третьего порядка B_{ikl} (14) при $p = 0$, результаты других авторов [5,9] и эксперимент [52].

Чтобы сравнить наши результаты расчетов B_{ikl} с результатами расчетов C_{ikl} из работы [5], мы воспользовались следующими соотношениями, справедливыми при $p = 0$ (см., например, [22], С. 51)

$$\begin{aligned}
 B_{111} &= -B + \frac{1}{9}(C_{111} + 6C_{112} + 2C_{123}); \\
 B_{133} &= B + \frac{4}{3}C' + \frac{1}{6}(C_{111} + C_{123}); \\
 B_{144} &= B + \frac{2}{3}C_{44} + \frac{1}{3}(C_{144} + 2C_{166}). \quad (16)
 \end{aligned}$$

Как видно из таблицы, наш расчет dB/dp очень хорошо согласуется с экспериментом [52] для Ar–Xe (погрешность $\sim 3\%$) и несколько хуже — для Ne. Результаты расчетов [9] и [5] на основе эмпирического потенциала Лундквиста согласуются с экспериментом [52] значительно хуже, чем наши. Для производных по давлению от двух сдвиговых модулей экспериментальных

значений, к сожалению, нет, результаты наших расчетов значительно отличаются от результатов других авторов, особенно для dC_{44}/dp . Модули упругости третьего порядка B_{ikl} , определяемые производными по давлению от модулей упругости второго порядка dB_{ik}/dp демонстрируют то же поведение. Лучше всего наши расчеты B_{111} согласуются (с точностью до 5%) с расчетами Лехри и Верма [5], выполненными во втором варианте, описанном во введении. Исключение составляет только Kr, для которого относительная погрешность $\gamma^{Kr} = 14\%$. Наш расчет B_{133} в легких кристаллах ложится в интервал между расчетами [5], полученными в двух различных моделях, а в Kr и Xe он несколько ниже, как и в случае B_{144} для всех КИГ.

На рис. 2, a–d представлены величины dB_{ik}/dp как функции давления для Ne, Ar, Kr, Xe. Для сравнения мы привели соответствующие расчеты dB_{ik}/dp через dC_{ik}/dp (15) полученные в работе [9] на основе трехчастичного потенциала Лундквиста [27]. В обоих случаях все три величины dB_{ik}/dp уменьшаются с ростом давления до 15–25 GPa, которое соответствует сжатию

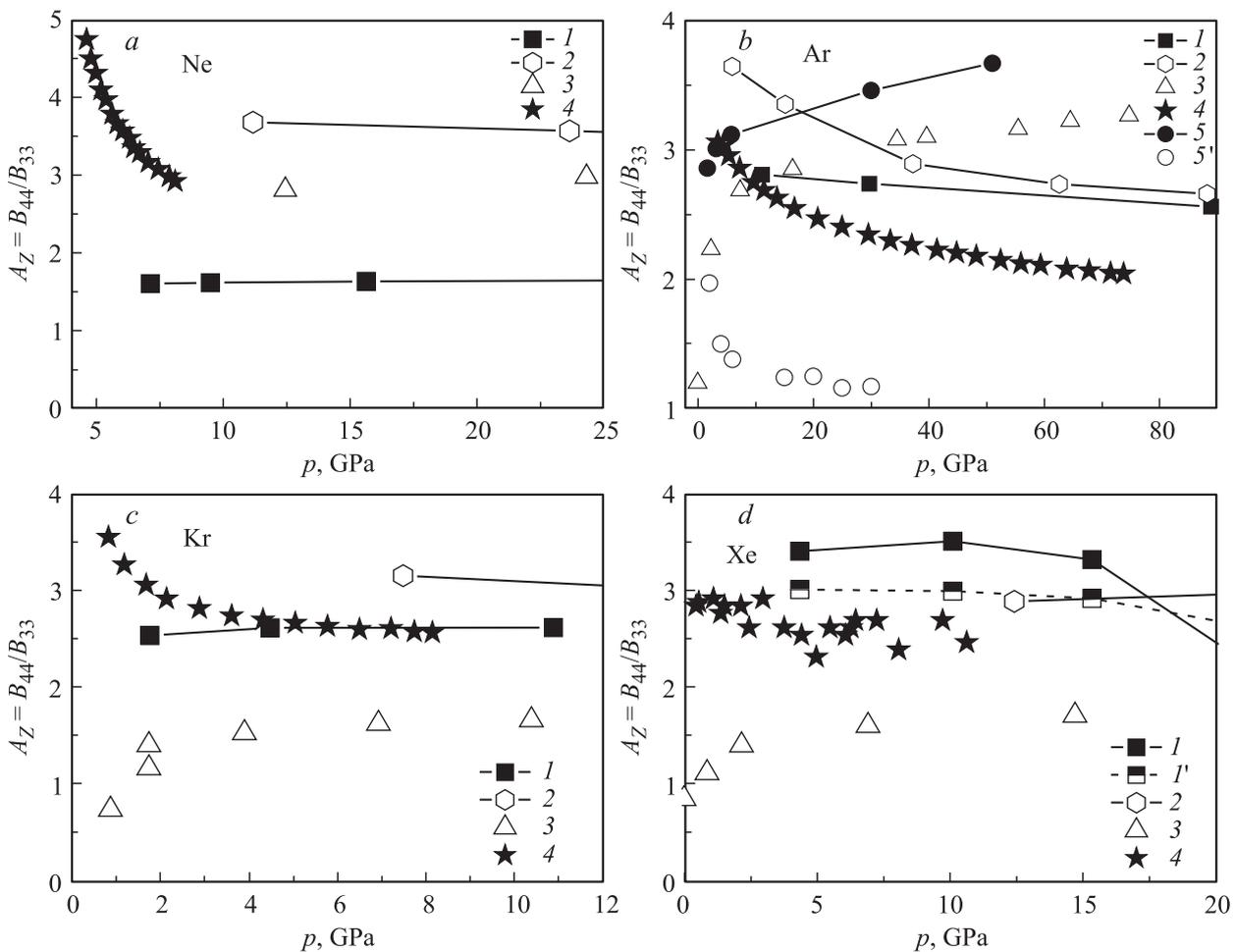


Рис. 3. Барические зависимости коэффициента упругой анизотропии Зенера $A_Z(p)$ для Ne (a), Ar (b), Kr (c) и Xe (d). 1 — расчет настоящей работы с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий; 1' — наш расчет $A_Z(p)$ в Xe на основе парного потенциала; 2 — расчет в DFT [3]; 3 — расчет A_Z , полученный в работе [9]; 4 — эксперимент для Ne [57], Ar [23], Kr [49], Xe [59]; 5 — теоретический расчет $A_Z(p)$, полученный в работе [58]; 5' — эксперимент [58].

$u = 0.4-0.5$ для всего ряда Ne–Xe. В интервале сжатий с $u = 0.5$ до $u = 0.7$, последнее соответствует давлению $p \approx 180$ GPa в Ne, $p \approx 330$ GPa в Ar, $p \approx 250$ GPa в Kr и до $u = 0.6$ ($p \approx 60$ GPa) в Xe наблюдается слабая барическая зависимость dB_{ik}/dp .

Как видно из рис. 2, лучше всего согласуются наши расчеты и расчеты [9] барических зависимостей dB_{11}/dp и dB_{44}/dp , хуже всего dB_{33}/dp . Причем в легких кристаллах расхождение значительнее, чем в тяжелых.

5. Упругая анизотропия Зенера

Анизотропия является следствием того, что в структуре кристалла в разных направлениях различны расстояния и силы связи между атомами и проявляется тем сильнее, чем ниже симметрия кристаллов. Коэффициент Зенера A_Z , является наиболее известной мерой упругой анизотропии, который применяется для кубического монокристалла. Впервые это понятие было введено в

1947 г. при исследовании β -латуни [53]. С течением времени в литературе был описан широкий спектр единиц измерений упругой анизотропии. Авторы наряду с коэффициентом Зенера для кубических кристаллов использовали различные комбинации упругих постоянных, для кристаллов с симметрией низшего порядка [54–56]. Количественно упругую анизотропию оценивают по максимальному различию модулей упругости. Так коэффициент упругой анизотропии Зенера для кристаллов с кубической симметрией определяется как отношение двух сдвиговых модулей Фука $A_Z = B_{44}/B_{33}$, $A_Z = 1$, если материал изотропный. Модуль B_{44} относится к сдвигу всей плоскости (100) в произвольном направлении, а B_{33} — к сдвигу через плоскости (110) в направлении $[1\bar{1}0]$ [53].

На рис. 3, a–d [3,9,23,49,57–59] упругая анизотропия Зенера A_Z представлена как функция давления для Ne, Ar, Kr и Xe. Для экспериментальных данных Ne характерно быстрое уменьшение от 4.9 при $p = 5$ GPa до 3.6 при $p = 7$ GPa [57]. Как видно из рис. 3, a, наш

расчет A_Z для Ne расположен ниже экспериментальной кривой [57] и расчетов A_Z других авторов [3,9].

Экспериментальная зависимость коэффициента Зенера A_Z от давления была определена до 30 GPa [58] и 70 GPa [23] для Ag, и до 8 GPa [49] для Kг. На рис. 3, *b, c* видно, что полученные нами значения расположены между 2.8 и 2.5 и с ростом давления стремятся к изотропному пределу $A_Z = 1$. Как можно увидеть, наши результаты для Ag и Kг согласуются с экспериментом [23,49] и расчетами A_Z в теории функционала плотности (density functional theory - DFT) [3] довольно хорошо. На примере Ag хорошо видно различие в экспериментальных данных, полученных группами авторов Шимизу и др. [23] и Гримсдич и др. [58]. Это различие объясняется тем, что авторы [58,60] измеряли барическую зависимость продольной акустической скорости для произвольных неизвестных направлений в монокристаллах Ag и Kг без определения ориентации кристалла. В отличие от них Шимизу с коллегами [23,49,57,59] при измерении модулей упругости проводили идентификацию ориентации кристалла для каждого давления.

Как видно на рис. 3, *d*, наш расчет для Xe, основанный на парном потенциале, находится в хорошем согласии с экспериментом [59], и соответствует классической зависимости $A_Z(p)$. Рассчитанные величины A_Z с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий, расположены несколько выше, чем экспериментальные данные, и начиная с 15 GPa быстро стремятся к нулю, демонстрируя неустойчивость ГЦК-фазы. В работе [50] при рентгеновском исследовании сжатого Xe, было показано, что ГЦК-Xe начиная с $p = 14$ GPa, превращается в промежуточную плотноупакованную фазу, а затем полностью преобразуется в ГПУ структуру при 75 GPa.

Как можно увидеть из рис. 3, *a–d* общим для экспериментальных результатов всего ряда Ne–Xe [23,49,57,58,59], является уменьшение коэффициента упругой анизотропии Зенера A_Z с ростом давления и стремление к изотропному пределу $A_Z = 1$. Однако, как отмечается в работах [9,61] для КИГ характерно увеличение ими рассчитанной упругой анизотропии с ростом давления, что противоречит эксперименту. Результаты наших расчетов коэффициента упругой анизотропии Зенера в широком интервале давления (сжатия) представлены в [62]. Полученные нами величины A_Z постепенно увеличиваются до определенного сжатия, подобно другим теоретическим работам [9,58,61]. Однако начиная с сжатий $u = 0.6$ ($p \approx 50$ GPa) в Ne, $u = 0.5$ ($p \approx 30$ GPa) в Ag, $u = 0.4$ ($p \approx 10$ GPa) в Kг и $u = 0.5$ ($p \approx 15$ GPa) в Xe наблюдается уменьшение A_Z и стремление его к изотропному пределу $A_Z = 1$, что соответствует эксперименту.

6. Заключение

При анализе упругих свойств сжатых кристаллов ряда Ne–Xe мы уделили довольно большое внима-

ние сравнению наших расчетов барической зависимости упругой анизотропии Зенера $A_Z(p)$ с экспериментом, хотя, на наш взгляд, $A_Z(p)$ менее информативен, чем отклонение от соотношения Коши $\delta(p)$, поскольку в случае $A_Z(p)$ роль трехчастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек маскируются более сильным парным взаимодействием. Анализ результатов расчетов барических зависимостей трех модулей упругости второго порядка $\mathcal{B}_{ij}(p)$ (или их комбинаций), отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ и упругая анизотропия Зенера $A_Z(p)$, выполненных в теории функционала плотности [3] или на основе эмпирических потенциалов [7–9,61], как правило, показывает количественное согласие с экспериментом для модулей упругости $\mathcal{B}_{ij}(p)$ лучше, чем у нас, однако для $\delta(p)$ и $A_Z(p)$ нет даже качественного согласия в отличие от наших расчетов [42,44].

В работе [5] настораживает большое различие в результатах расчетов dC_{ik}/dp и C_{ikl} , выполненных в двух вариантах. Нам ближе второй вариант, в котором параметр трехчастичного взаимодействия определяется по экспоненциальной формуле Кокрэна [25]. Во всяком случае, модули B_{111} близки к нашим, хотя их первая производная по давлению от объемного модуля dB/dp плохо согласуется с экспериментом. Хорошее согласие, полученных нами, величин dB/dp с имеющимися экспериментальными данными при $p = 0$, адекватное описание $A_Z(p)$, и в особенности $\delta(p)$, позволяет сделать вывод в пользу предсказательной ценности расчетов упругих, динамических и термодинамических свойств сжатых КИГ в модели деформируемых и поляризуемых атомов на основании неэмпирического короткодействующего потенциала.

Таким образом, межатомный потенциал, полученный в квантово-механической модели деформируемых и поляризуемых атомов (модель Толпыго) с учетом трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек атомов отражает все существенные черты поведения атомарных кристаллов под давлением.

Статья посвящена светлой памяти Кирилла Борисовича Толпыго, столетие со дня рождения которого исполнилось в 2016 году.

Список литературы

- [1] T. Tsuchiya, J. Kawamura. Chem. Phys. **114**, 10 086 (2001).
- [2] T. Tsuchiya, J. Kawamura. Chem. Phys. **116**, 2121 (2002).
- [3] T. Tsuchiya, J. Kawamura. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
- [4] S. Lehri, M.P. Verma. Phys. Status solidi B **92**, 363 (1979).
- [5] S. Lehri, M.P. Verma. Phys. Status Solidi B **98**, 789 (1980).
- [6] A.L. Karasevskii, W.B. Holzapfel. Phys. Rev. **67**, 224 301 (2003).
- [7] M. Aoki, T. Kurokawa. J. Phys. Condens. Matter **19**, 236 228 (2007).
- [8] E. Pechenic, I. Kelson, G. Makov. Phys. Rev. B **78**, 134 109 (2008).

- [9] S. Gupta, S.C. Goyal. *Sci China Ser D-Earth Sci.* **52**, 10, 1599 (2009).
- [10] G.R. Barsch. *J. Appl. Phys.* **39**, 3780 (1967).
- [11] G.R. Barsch, Z.P. Chang. *J. Appl. Phys.* **39**, 3276 (1968).
- [12] R.C. Hollinger, G.R. Barsch. *J. Phys. Chem. Solid* **37**, 845 (1976).
- [13] V.K. Garg, D.S. Puri, M.P. Verma. *Phys. Status Solidi* **87**, 401 (1978).
- [14] K.P. Thakur. *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 465 (1979).
- [15] E.V. Zarochentsev, S.M. Orel, V.N. Varyukhin. *Phys. Status Solidi A* **52**, 455 (1979).
- [16] E.V. Zarochentsev, S.M. Orel, V.N. Varyukhin. *Phys. Status Solidi A* **53**, 75 (1979).
- [17] E.V. Zarochentsev, S.M. Orel. *Phys. Status Solidi A* **57**, 137 (1980).
- [18] E.V. Zarochentsev, S.M. Orel, A.Yu. Yakovets. *Phys. Status Solidi A* **94**, 515 (1986).
- [19] E.V. Zarochentsev, S.M. Orel, I.V. Kochergin. *Phys. Status Solidi A* **94**, 105 (1986).
- [20] E.V. Zarochentsev, S.M. Orel, Yu.V. Stepanchuk. *Phys. Status Solidi A* **116**, 295 (1989).
- [21] E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, E.E. Horbenko. *Phys. Status Solidi B* **243**, 12, 2672 (2006).
- [22] В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов. Наук. думка, Киев (1990). 373 с.
- [23] H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, S. Sasaki, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4568 (2001).
- [24] В.М. Axilrod, E. Teller. *J. Chem. Phys.* **11**, 299 (1943).
- [25] W. Cochran. *CPC Crit. Rev. Solid State Sci.* **2**, 1, 1 (1971).
- [26] S. Gupta, S.C. Goyal. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 1125 (2003).
- [27] M.P. Verma, R.K. Singh. *Phys. Status Solidi* **33**, 769 (1969).
- [28] К.Б. Толпыго. *ЖЭТФ* **20**, 497 (1950).
- [29] К.Б. Толпыго. *УФЖ* **2**, 3, 242 (1957).
- [30] К.Б. Толпыго. *УФЖ* **4**, 72 (1959).
- [31] К.Б. Толпыго. *ФТТ* **3**, 4, 943 (1961).
- [32] И.Г. Заславская, К.Б. Толпыго. *УФЖ* **1**, 3, 226 (1956).
- [33] З.А. Демиденко, Т.И. Кучер, К.Б. Толпыго. *ФТТ* **3**, 10, 2482 (1961).
- [34] З.А. Демиденко, К.Б. Толпыго. *ФТТ* **3**, 11, 3435 (1961).
- [35] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **13**, 4, 1135 (1971).
- [36] К.В. Толпыго. *Phys. Status Solidi B* **56**, 591 (1973).
- [37] О.Н. Болонин, К.Б. Толпыго. *ФТТ* **15**, 6, 1674 (1973).
- [38] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко. *ФТТ* **49**, 11, 2055 (2007).
- [39] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко. *ФТТ* **53**, 8, 1555 (2011).
- [40] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко. *ФТТ* **54**, 6, 1172 (2012).
- [41] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко. *ФТТ* **55**, 2, 347 (2013).
- [42] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.А. Пилипенко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко. *ФТТ* **55**, 11, 2218 (2013).
- [43] V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, Ie.Ie. Gorbenko, E.A. Pilipenko. *Phys. Status Solidi B* **251**, 4, 774 (2014).
- [44] V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Ie.Ie. Gorbenko, E.A. Pilipenko, V.V. Chabanenko. *Phys. Status Solidi B* **252**, 709 (2015).
- [45] F.D. Murnaghan. *Finite deformation of clastic solids.* John Wiley and Sons, N.Y. (1951) 68 p.
- [46] D. Wallace. *Solid State Phys.* **25**, 301 (1970).
- [47] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **43**, 1292 (2001).
- [48] M.S. Anderson, C.A. Swenson. *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 145 (1975).
- [49] H. Shimizu, N. Saitoh, S. Sasaki. *Phys. Rev. B* **57**, 230 (1998).
- [50] A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.W. Finger, D.F. Lox, R.J. Hemley, C.S. Zha. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2, 2670 (1987).
- [51] K.A. Goettel, J.H. Eggert, I.F. Silvera, W.C. Moss. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 665 (1989).
- [52] C.A. Swenson. In: *Rare Gas Solids. V. 11* / Eds M.L. Klein, J.A. Venables. Academic Press, N.Y. (1977). P. 863.
- [53] C. Zener. *Phys. Rev.* **71**, 12, 846 (1947).
- [54] B.B. Karki, L. Stixrude, S.J. Clark, M.C. Warren, G.J. Ackland, Crain. *J. Am. Miner.* **82**, 51 (1997).
- [55] F. Jona, P.M. Marcus. *J. Phys.—Condens Matter* **13**, 5507 (2001).
- [56] В.Д. Фараджев, З.Ф. Искендерзаде, Э.К. Касумова, Э.М. Курбанов. *Неорган. материалы* **41**, 9, 1042 (2005).
- [57] H. Shimizu, H. Imaeda, T. Kume, S. Sasaki. *Phys. Rev. B* **71**, 014 108 (2005).
- [58] M. Grimsditch, P. Loubeyre, A. Polian. *Phys. Rev. B* **33**, 7192 (1986).
- [59] S. Sasaki, N. Wada, T. Kumi, H. Shimizu. *J. Raman Spectroscopy* **40**, 121 (2009).
- [60] A. Polian, J.V. Desson, M. Grimsditch, W.A. Grosshans. *Phys. Rev. B* **39**, 2, 1332 (1989).
- [61] T. Iitaka, T. Ebisuzaki. *Phys. Rev. B* **65**, 012 103 (2001).
- [62] Е.П. Троицкая, И.В. Жихарев, Е.А. Пилипенко. *ФТВД* **24**, 26 (2014).