

10,11

## Упругие свойства сжатого кристаллического Ne в модели деформируемых атомов

© Е.П. Троицкая<sup>1</sup>, В.В. Чабаненко<sup>1</sup>, И.В. Жихарев<sup>1,2</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: zero@zero.fti.ac.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 29 февраля 2012 г.  
В окончательной редакции 26 июня 2012 г.)

Неэмпирическая версия модели с деформируемыми атомами строится для исследования упругих свойств сжатого кристаллического неона. Обсуждаются приближения для расчета параметров квадрупольной деформации электронных оболочек атомов. Показано, что зависимость отклонения от соотношения Коши  $\delta$  от давления есть результат двух конкурирующих взаимодействий — многочастичного и электрон-фононного, проявляющегося в деформации электронных оболочек атомов при смещениях ядер. В случае Ne вклады от этих взаимодействий в значительной степени компенсируются, что обеспечивает для  $\delta$  положительную величину, слабо зависящую от давления. Согласие с экспериментом рассчитанных модулей упругости и отклонения от соотношения Коши для Ne хорошее.

### 1. Введение

Кристаллы инертных газов (КИГ) являются простейшими молекулярными кристаллами, поэтому они часто используются в качестве модельных объектов для изучения сил Ван-дер-Ваальса. Теоретическое и экспериментальное исследование упругих свойств КИГ при высоких давлениях целесообразно в связи с тем, что они применяются в качестве передаточных сред в ячейках алмазных наковален (diamond-anvil cell — DAC).

Метод бриллюэновской спектроскопии, примененный для монокристаллов, выращенных в DAC, открыл новые возможности для экспериментального исследования упругих свойств КИГ в широком интервале давлений [1–4] и поставил ряд вопросов. *Ab initio* расчеты в теории функционала плотности (density functional theory — DFT) [5], как и расчеты с использованием эмпирических потенциалов в многочастичной модели (см. [6] и ссылки там), в хорошем согласии с экспериментом описывают модули упругости КИГ. При этом отрицательная зависимость отклонения от соотношения Коши (СК)  $\delta$ , возрастающая по величине с ростом давления, получается для всех кристаллов ряда Ne–Xe с коэффициентом, прямо связанным с атомным весом. Это противоречит эксперименту, т.к.  $\delta$  для Ne и Kr положительны и их барические зависимости представляются почти константами.

Такое несоответствие может быть связано с тем фактом, что силы одной природы формально заменяются силами другой природы. В предыдущей работе [7] для исследования всех взаимодействий, приводящих к нарушению СК, использовалась модель динамики решетки с деформируемыми атомами, развитая Толпыго [8–11]. В работах [7,12] было показано, что в рамках единого подхода получаются и трехчастичное короткодействующее, и

электрон-фононное взаимодействие, связанное с деформацией электронных оболочек атомов квадрупольного типа при смещениях ядер. На примере Xe было показано, что наши рассчитанные барические зависимости модулей упругости Бирча и отклонения от соотношения Коши хорошо согласуются с указанным выше недавним экспериментом [4] во всей области давлений в отличие от других теорий, не учитывающих деформацию электронных оболочек.

По нашему мнению, строить динамическую теорию кристаллических решеток в модели „жестких“ атомов не корректно даже при  $p = 0$ , хотя в этом случае электрон-фононное взаимодействие мало, и, следовательно, мала деформация электронных оболочек атомов. Малость энергии межатомного взаимодействия для замкнутых сферически симметричных оболочек приводит к тому, что атомы слабо деформируют друг друга. Но это не дает основания игнорировать такую деформацию, так как только она и ответственна за связь атомов в кристалле, что видно на примере сил Ван-дер-Ваальса. Взаимодействие такого рода получается так же в оболочечной модели, предложенной Диком и Оверхаузером [13] в 1958 г. и примененной к гомеоплярным кристаллам Кокреном [14] в 1959 г. В этой модели атом рассматривался как состоящий из жесткого остова и жесткой оболочки, связанных квазиупругими силами. Коэффициент упругости может быть выражен через поляризуемость атома. К КИГ эта модель применялась в [15] с целью получения их термодинамических свойств.

Иногда используется несколько иная модель — модель „дышащих оболочек“, в которой динамическими переменными являются радиусы оболочек, способные изменяться (упругим образом) при колебаниях ядер [16]. По нашему мнению, такая модель не вносит принципиально ничего нового, так как „дышащая оболочка“,

сохраняющая сферическую симметрию, не может породить дальнедействующих сил.

Предложенное ранее приближение слабо (дипольно) деформированных атомов [8] приводит к выражениям для адиабатического потенциала, формально эквивалентным выражениям оболочечной модели. В этом смысле оболочечная модель получает квантово-механическое обоснование (как отмечается в работе [14]). Однако смысл параметров оказывается иным: основное короткодействие осуществляется между недеформированными атомами (члены  $\sim \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_2$ ), более слабые силы описываются членами  $\mathbf{u}_1 \mathbf{P}_2$  и  $\mathbf{u}_2 \mathbf{P}_1$ , а самые слабые — членами  $\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2$ , где  $\mathbf{u}_i$  — смещение атома  $i$ , а  $\mathbf{P}_i$  — его дипольный момент. И такое соотношение действительно получается из сравнения с экспериментом фононных спектров. Если же учитывается и квадрупольная деформация, то она играет второстепенную роль в сравнении с дипольной и дает меньшие поправки в энергию фононов. В модели же остовов и оболочек квадрупольная деформация вообще не может быть описана.

В данной работе строится количественная *ab initio* теория упругих свойств сжатых КИГ в модели деформируемых атомов с учетом многочастичного взаимодействия. На примере Ne обосновывается предложенная [7,12] модель расчета и сделанные приближения для определения вида функциональной зависимости и величин параметров квадрупольной деформации электронных оболочек атомов.

## 2. Короткодействующий многочастичный потенциал отталкивания в приближении „жестких“ атомов

Ряд наших работ [12,17–20] был посвящен теории упругих свойств КИГ под давлением на основе неэмпирического расчета короткодействующего потенциала отталкивания  $U_{sr}$  — парного (с учетом первых и вторых соседей), а также трехчастичного.

В работах [12,20] предложен метод представления короткодействующего потенциала отталкивания  $U_{sr}^1$  в виде разложения по степеням малого параметра — интеграла перекрытия волновых функций электронов соседних атомов  $S$ .

$$U_{sr} = E^{(0)} + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 + W_6. \quad (1)$$

Здесь

$$E^{(0)} = \sum_{\mathbf{l}} E_a^{\mathbf{l}} + \sum_{\mathbf{i}, \mathbf{m}} \langle \mathbf{l} s | V_{en} + V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l} s \rangle, \quad (2)$$

где  $|\mathbf{l} s\rangle = \varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{l})$  — волновая функция электрона изолированного атома (атомная орбиталь), центрированная

<sup>1</sup> В выражении для  $U_{sr}$  (см. (1) в работе [12]) было рассмотрено только первое слагаемое, что фактически означает приближение „жестких“ атомов.

на узле  $\mathbf{l}$  решетки кристалла в состоянии с номером  $s$  ( $\mathbf{l}$  и  $\mathbf{m}$  пробегают все  $N$  узлов). Здесь и далее по тексту штрих у знака суммы означает  $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$ .

Первое слагаемое в (2) представляет сумму энергий изолированных атомов, не зависящую от межатомных расстояний в кристалле. Ее можно включить в начало отсчета энергии. Второе слагаемое в (2) 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  $S$ .

$$W_2 = -2 \sum_{\mathbf{l}''} \sum_{s s'} P_{s s'}^{\mathbf{l}''} \langle \mathbf{l}' s' | V_0^{\mathbf{l}''} + V_{ex}^{\mathbf{l}''} | \mathbf{l} s \rangle - \sum_{\mathbf{l}' \mathbf{m}} \sum_{s s' t t'} P_{s s' t t'}^{\mathbf{l}' \mathbf{m}} \langle \mathbf{l}' s' \mathbf{m} t' | v_C | \mathbf{m} s t \rangle, \quad (3)$$

где

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

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

Разложение элементов матрицы  $\mathbf{P} = \mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S})^{-1}$  по степеням матрицы интегралов перекрытия  $\mathbf{S}$  имеет вид

$$P_{s s'}^{\mathbf{l}''} = S_{s s'}^{\mathbf{l}''} + O(S^2), \quad P_{s s'}^{\mathbf{l}''} = -(S^2)_{s s'}^{\mathbf{l}''} + O(S^3). \quad (4)$$

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

$$W_3 = -2 \sum_{\mathbf{l}''} \sum_{s s'} P_{s s'}^{\mathbf{l}''} (I - S)_{s' s}^{\mathbf{l}''} \epsilon_{\mathbf{l} s} - 2 \sum_{\mathbf{l}' \mathbf{m}} \sum_{s s'} P_{s s'}^{\mathbf{l}' \mathbf{m}} \langle \mathbf{l}' s' | \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}}) | \mathbf{l} s \rangle - 2 \sum_{\mathbf{l}' \mathbf{m}} \sum_{s s' t t'} P_{s s' t t'}^{\mathbf{l}' \mathbf{m}} P_{t t'}^{\mathbf{l}' \mathbf{m}} \langle \mathbf{l}' s' \mathbf{m} t' | v_C | \mathbf{l} s t \rangle. \quad (5)$$

Слагаемое  $W_4$  — поправка четвертой степени по  $S$ . Она содержит многоцентровые интегралы от одноцентровых до четырехцентровых.

Аналогично для  $W_5, W_6$  (см. подробнее [12]).

Приближенная форма трехчастичного взаимодействия получена в случае, когда атомы  $\mathbf{l}, \mathbf{l}', \mathbf{l}''$  образуют равнобедренный треугольник

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

$$f\left(\left|\mathbf{r}' - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{\mathbf{l}''}\right|\right) = \frac{S\left(\left|\mathbf{r}' - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{\mathbf{l}''}\right|\right)}{\left|\mathbf{r}' - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{\mathbf{l}''}\right|}; \quad (6)$$

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

В работе [12] показано, что наши *ab initio* короткодействующие: двухчастичный и трехчастичный потенциалы, а также лучшие эмпирические потенциалы [21–24] хорошо согласуются между собой в широком интервале давления.

### 3. Модули упругости Бирча и соотношение Коши в модели деформируемых атомов

Используя метод длинных волн [25] из уравнений колебаний (см. [7] и ссылки там), можно найти выражения для модулей упругости Бирча  $B_{ij}$ , справедливые при любых давлениях [19,26,27] с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек. Дальнедействующие трехчастичные силы [28] и вклад квадрупольного взаимодействия в силы Ван-дер-Ваальса в сжатых кристаллах при больших давлениях менее важны, поэтому они в дальнейших выражениях не приведены. Тогда модули  $B_{ij}$  можно записать в виде

$$\begin{aligned} B_{11} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[ G + H + 2F + 2E - \frac{2}{3} V_q - 0.980677B \right], \\ B_{12} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[ \frac{1}{2} G - H - 2F + \frac{1}{3} V_q - \frac{1}{2} V_t - 0.864715B \right], \\ B_{44} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[ \frac{1}{2} G + H + 2F - \frac{1}{2} T + \frac{1}{2} V_t - 0.26247B \right], \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} H &= H_0 + \delta H = \frac{4a^3}{e^2} \frac{1}{r_0} \frac{dU_{sr}}{dr} \Big|_{r_0} + \delta H; \\ G &= G_0 + \delta G = \frac{2a^2}{e^2} \left[ \frac{d^2 U_{sr}}{dr^2} \Big|_{r_0} - \frac{1}{r_0} \frac{dU_{sr}}{dr} \Big|_{r_0} \right] + \delta G; \end{aligned} \quad (8)$$

$r_0 = a\sqrt{2}$  — расстояние между ближайшими соседями,  $a$  — половина ребра куба,  $e$  — заряд электрона.

Короткодействующие силы между вторыми соседями  $F$ ,  $E$  и параметр Ван-дер-Ваальса  $B$

$$F = H_0(2a); \quad E = G_0(2a); \quad B = \frac{6C}{a^5 e^2}. \quad (9)$$

Трехчастичные поправки  $\delta H$  и  $\delta G$ , приводящие к нецентральности парного взаимодействия, имеют вид

$$\begin{aligned} \delta H &= -64 \frac{a^3}{e^2} S(r_0) [2S_2(r_0)f(r_1) + 3S(r_0)f_2(r_1) \\ &\quad - 2S_1(r_0)f_1(r_1)], \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \delta G &= -64 \frac{a^3}{e^2} [2S(r_0)S_3(r_0)f(r_1) + S_1^2(r_0)f(r_1) \\ &\quad + 4S(r_0)S_1(r_0)f_1(r_1) + 9S^2(r_0)f_3(r_1)], \end{aligned} \quad (11)$$

где  $r_1 = a\sqrt{6}/2$ ,  $S_1, S_2$  — функции от первой производной  $S$ , и  $S_3$  — от второй производной  $S$ , аналогично  $f_1, f_2$  и  $f_3$ .

Параметр трехчастичного взаимодействия:

$$V_t = 128 \frac{a^3}{e^2} \left[ S(r) \frac{a}{r_0} \frac{dS(r_0)}{dr_0} \right]_{r_0=a\sqrt{2}} \left[ \frac{a}{R} \frac{df(r_1)}{dR} \right]_{R=a\sqrt{6}}. \quad (12)$$

Параметры квадрупольного взаимодействия  $V_q, T$  и безразмерная поляризуемость  $b$  имеют вид [7]:

$$V_q = \frac{b(2W - U)^2}{1 + 0.32673 \cdot b}; \quad T = \frac{8bW^2}{1 - 0.0661 \cdot b}; \quad b = \frac{2\beta_{44}}{a^5}, \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{e} \left[ \frac{a}{\sqrt{2}} \frac{dD_{xx}(r)}{dr} \right]_{r_0} - D_{xx}(r_0); \\ W &= \frac{1}{e} \left[ \frac{a}{\sqrt{2}} \frac{dD_{xx}(r)}{dr} \right]_{r_0} + D_{xx}(r_0), \quad (14) \\ D_{\alpha\beta}^l &= \frac{1}{\beta_{44}} \sum_i \sum_{l'} \frac{\langle \psi_0^l | \hat{Q}_{\alpha\beta}^l | \psi_i^l \rangle \langle \psi_i^l \psi_0^{l'} | \hat{H}_{sr}^{l'} | \psi_0^l \psi_0^{l'} \rangle + c. c.}{E_i^l - E_0^l}. \end{aligned} \quad (15)$$

$\psi_0^l, E_0^l$  и  $\psi_i^l, E_i^l$  — волновые функции и энергии основного и  $i$ -го возбужденного состояний атома  $l$ .

Матричный элемент квадрупольного момента

$$\langle \psi_0^l | \hat{Q}_{\alpha\beta}^l | \psi_i^l \rangle = \int \psi_0^l \hat{Q}_{\alpha\beta}^l \psi_i^l d\tau. \quad (16)$$

Тогда отклонение от соотношения Коши ( $\delta$ ), записанное через модули Бирча, примет вид

$$\delta = B_{12} - B_{44} - 2p = \frac{e^2}{2a^4} \left[ 2\delta H - V_t + \frac{1}{2} T + \frac{1}{3} V_q - 4R_t \right];$$

$$\delta_t = \frac{e^2}{2a^4} [2\delta H - V_t - 4R_t], \quad R_t = -\frac{a^2}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da} > 0, \quad (17)$$

$\delta_t$  — отклонение от СК только за счет трехчастичного взаимодействия.

### 4. Построение количественной теории упругих свойств сжатого Ne. Используемые приближения

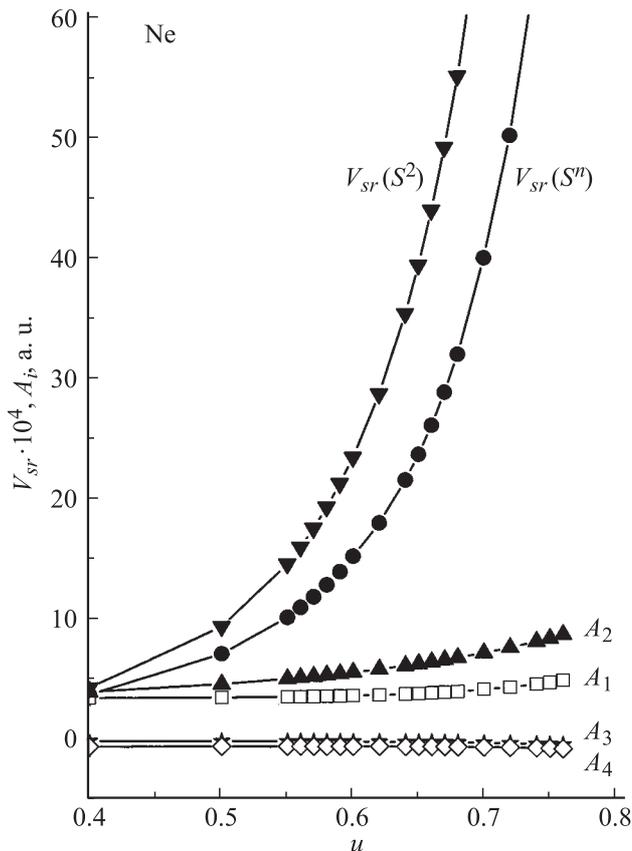
Как видно из (13)–(15), зависимости  $V_q, T$  от сжатия определяются матричным элементом  $\langle \psi_i^l \psi_0^{l'} | \hat{H}_{sr}^{l'} | \psi_0^l \psi_0^{l'} \rangle$ , который можно выразить через матричные элементы на одноэлектронных волновых функциях

$$D_{\alpha\beta} \sim \langle \psi_i^l \psi_0^{l'} | \hat{H}_{sr}^{l'} | \psi_0^l \psi_0^{l'} \rangle \sim \langle i0 | H_{sr}^{l'} | 00 \rangle.$$

Положим, следуя работе [29]

$$\langle i0 | H_{sr}^{l'} | 00 \rangle \approx \langle 00 | H_{sr}^{l'} | 00 \rangle = V_{sr}^{l'} \approx A \frac{S^2(r^{l'})}{|r^{l'}|}, \quad (18)$$

где  $|r^{l'}|$  — расстояние между атомами  $l$  и  $l'$  (для ближайших соседей  $|r^{l'}| = a\sqrt{2}$ ),  $A$  — некий коэффициент порядка единицы.



**Рис. 1.** Зависимость потенциала парного короткодействующего отталкивания  $V_{sr}$  и коэффициентов его аппроксимации  $A_i$  через функции интегралов перекрытия от сжатия. Обозначения:  $V_{sr}(S^n)$  — расчет на точно ортогонализированных атомных орбиталях (см. (1)–(3));  $V_{sr}(S^2)$  — расчет в приближении  $S^2$ ;  $A_1 = V_{sr}(S^n)/(S^2/R)$ ;  $A_2 = V_{sr}(S^2)/(S^2/R)$ ;  $A_3 = V_{sr}(S^n)/(\sigma S/R)$ ;  $A_4 = V_{sr}(S^n)/(\tilde{\sigma} S/R)$ . Здесь следуем обозначениям [31]:  $S = S^{ll'}$  — интеграл перекрытия между  $2p$ -орбиталями невозбужденных изолированных атомов  $l$  и  $l'$ ;  $\sigma = \sigma^{ll'}$  — между  $2p$ - и  $3s$ -орбиталями изолированных атомов  $l$  и  $l'$ ;  $\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}^{ll'}$  — между  $2p$ -орбиталью невозбужденного изолированного атома  $l$  и  $3s$ -орбиталью возбужденного атома  $l'$  в кристалле.

Для того чтобы обосновать приближение (18), проведем расчеты, используя волновые функции  $2p$ - и  $3s$ -электронов изолированного атома Ne [30] подобно работе [31].

Короткодействующий парный потенциал  $V_{sr}^{ll'} = E^{(0)} + W_2$  рассчитывался на точно ортогонализированных волновых функциях  $V_{sr}(S^n)$  и приближенно  $V_{sr}(S^2)$  (см. формулы (1)–(4)).

На рис. 1 представлены парные потенциалы  $V_{sr}$ , и коэффициенты аппроксимации  $A_i$  потенциала  $V_{sr}$  через квадраты интегралов перекрытия  $2p$ - и  $3s$ -орбиталей, деленные на  $R$  (см. (18)) в зависимости от сжатия  $u = \Delta V/V_0$  ( $\Delta V = V_0 - V(p)$ ,  $V_0$  — объем при  $p = 0$ ). Видно, что последнему равенству (18) лучше всего соответствует  $A_1 = 3.8 \pm 0.2$  и  $|A_4| = 0.67 \pm 0.05$  для

сжатий  $0.0 \leq u \leq 0.7$ . Найдем параметры  $V_q$  и  $T$  по формулам (13), (15), используя функциональную зависимость (18)

$$V_q = L_1 \left( S \frac{dS}{dR} + \frac{5}{2} \frac{S^2}{R} \right)^2, \quad (19)$$

$$T = 8L_2 \left( S \frac{dS}{dR} + \frac{1}{2} \frac{S^2}{R} \right)^2. \quad (20)$$

$L_1$  и  $L_2$  — некоторые коэффициенты, содержащие безразмерную квадрупольную поляризуемость  $b$ , слабо зависящую от сжатия.

Тогда вклад квадрупольного взаимодействия в  $\delta$  будет

$$\begin{aligned} \delta_q &= \frac{e^2}{2a^4} \left( \frac{1}{2} T + \frac{1}{3} V_q \right) \\ &= \frac{e^2}{2a^4} L \frac{S^2}{R} \left( \frac{13}{3} R \left( \frac{dS}{dR} \right)^2 + \frac{37}{12} \frac{S^2}{R} + \frac{17}{3} S \frac{dS}{dR} \right). \end{aligned} \quad (21)$$

Расчет основных слагаемых из формулы (21)

$$F_1 = \frac{13}{3} R \left( \frac{dS}{dR} \right)^2, \quad F_2 = \frac{37}{12} \frac{S^2}{R}, \quad F_3 = \frac{17}{3} S \frac{dS}{dR} \quad (22)$$

показал, что  $|F_2|$  и  $|F_3|$  малы по сравнению с  $F_1$  (пренебрегая ими, мы вносим ошибки  $\sim 10\%$ ). С другой стороны,  $F_1$  можно считать медленноменяющейся функцией сжатия по сравнению с  $S^2/R$ . Необходимо заметить, что если учесть все слагаемые (21), это будет, в данном случае, превышением точности, так как учет многочастичного взаимодействия ограничен трехчастичным  $W_3 \sim S^3$ . При учете следующего порядка  $W_4 \sim S^4$  ( $W_4$  составляет  $\sim 10\%$  от  $W_3$ ) необходимо учитывать, по крайней мере, слагаемые  $F_1, F_3$  (22).

Если  $T = 8V_q$ , то

$$\delta_q = \frac{13}{3} \frac{e^2}{2a^4} A V_q^0 \frac{S^2/R}{S_0^2/R_0}. \quad (23)$$

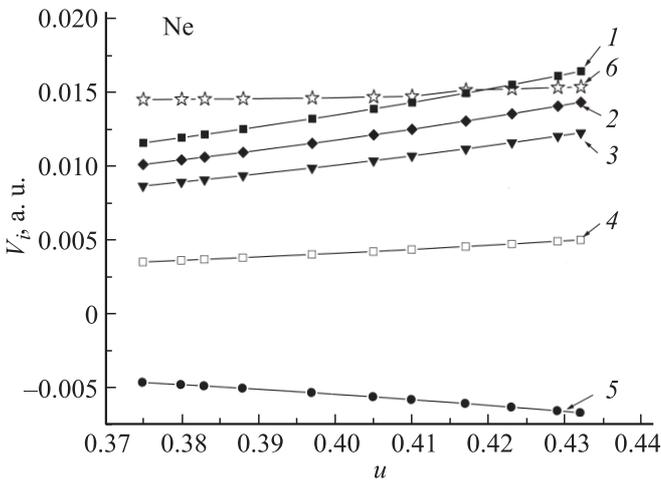
До сих пор теория не содержала подгоночных параметров, так как все параметры двухчастичного и трехчастичного взаимодействия ( $H_0, G_0, F, E, \delta H, \delta G, V, R_t$ ) мы могли рассчитать с достаточной точностью индивидуально для каждого кристалла ряда Ne–Xe. Для квадрупольного параметра  $V_q$  мы нашли функциональную зависимость, но определить абсолютную величину (т.е. коэффициенты  $L, L_1$  и  $L_2$ ) на основании формул (13)–(15) в настоящее время не представляется возможным. Поэтому мы предлагаем взять за основу начальное значение параметра  $V_q^{\text{exp}}(p \approx 0)$  из экспериментального  $\delta_{\text{exp}}^0$  в первой экспериментальной точке давления.

$$V_q^{\text{exp}} = \frac{3}{13} \frac{2a^4}{e^2} (\delta_{\text{exp}}^0 - \delta_t), \quad V_q^0 = V_q^{\text{exp}}. \quad (24)$$

Для Ne  $V_q^{\text{exp}} = 0.0147$  ( $p = 4.695$  GPa).

Трехчастичные  $\delta H, \delta G, V_t, R_t$ , квадрупольные  $V_q$  ( $A = 0.6; V_q^0 = V_q^{\text{exp}}$ ) параметры (а.е.) и сдвиговый модуль упругости Бирча  $B_{44}$  (GPa) в модели МЗ для Ne с учетом трехчастичного  $B_{ij}^t$  и электрон-фононного  $B_{ij}^q$  взаимодействий ( $B_{ij} = B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q$ ) в зависимости от сжатия  $u$

$u$	$p$ (GPa)	$K(p)$ (GPa)	$\delta H \cdot 10^2$	$\delta G \cdot 10^2$	$V_t \cdot 10^2$	$R_t \cdot 10^2$	$V_q \cdot 10^2$	$B_{44}^0$	$B_{44}^t$	$B_{44}^q$	$B_{44}$
0	0.145	46.885	-0.096	0.201	-0.055	0.010	0.133	0.906	-0.011	-0.249	0.646
0.1	0.402	53.957	-0.163	0.337	-0.093	0.018	0.209	1.662	-0.022	-0.451	1.189
0.2	0.942	63.132	-0.288	0.583	-0.160	0.032	0.340	3.157	-0.048	-0.858	2.250
0.3	2.120	75.435	-0.526	1.043	-0.286	0.060	0.576	6.299	-0.111	-1.737	4.450
0.4	4.886	92.648	-1.003	1.940	-0.529	0.118	1.024	13.417	-0.275	-3.706	9.346
0.5	12.145	118.143	-2.041	3.828	-1.043	0.250	1.940	31.190	-0.766	-9.170	21.255
0.55	20.031	135.963	-2.978	5.484	-1.490	0.372	2.751	49.609	-1.335	-14.962	33.312
0.6	34.824	159.083	-4.429	7.982	-2.163	0.567	3.997	81.741	-2.418	-25.433	53.891
0.65	63.990	190.084	-6.727	11.818	-3.191	0.884	5.978	140.592	-4.588	-45.450	90.554
0.7	128.481	233.457	-10.450	17.792	-4.783	1.417	9.262	255.101	-9.211	-86.491	159.399
0.74	241.465	282.534	-15.119	24.945	-6.678	2.110	13.564	431.384	-16.910	-153.295	261.179
0.76	342.764	314.355	-18.282	29.610	-7.905	2.594	16.6197	572.294	-23.356	-208.979	339.959



**Рис. 2.** Зависимость квадрупольного параметра  $V_q$  для Ne от сжатия. Обозначения: кривые 1, 2, 3 соответствуют коэффициентам  $A = 0.8, 0.7, 0.6$  (см. формулу (18)), 4 соответствует  $V_q^0 = |V_t^0|$ ; 5 — зависимость трехчастичного параметра  $V_t$  от сжатия; 6 — расчет  $V_q$  по формуле (24) при  $\delta = \delta_{\text{exp}}$  [4].

В случае отсутствия экспериментальных значений  $\delta_{\text{exp}}^0$  можно воспользоваться точно рассчитанным трехчастичным параметром  $V_t$  и положить  $V_q^0 = |V_t^0|$ .

На рис. 2 показан трехчастичный параметр  $V_t$  и параметр  $V_q$  при вариации  $A$ , в зависимости от сжатия  $u = \Delta V/V_0$ . Наилучшее согласие с  $V_q^{\text{exp}}$  получается при  $A = 0.8$  (кривая 1). Рассчитанный коэффициент  $A_4$  (см. рис. 1) соответствует кривым 2 и 3. Четвертая кривая получается при  $V_q^0 = |V_t^0|$ .

Модули упругости Бирча  $B_{ij}$  (7) можно представить как

$$B_{ij} = B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q, \quad B_{11}^t = K(p)(\delta G + \delta H),$$

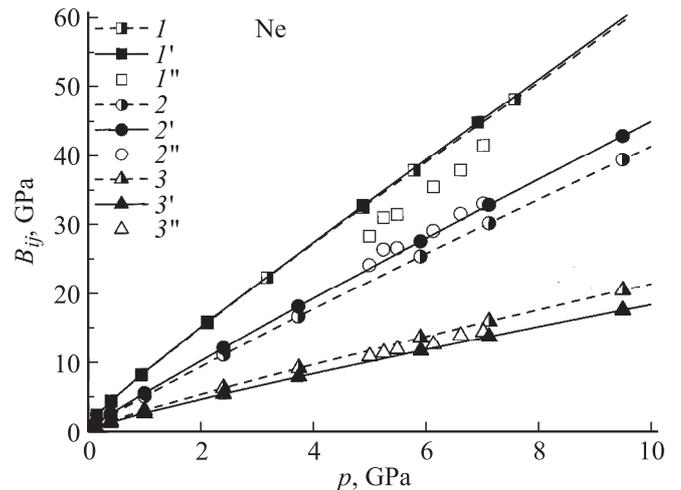
$$B_{11}^q = K(p) \left( -\frac{2}{3} V_q \right), \quad K(p) = \frac{e^2}{2a^4},$$

$$B_{12}^t = K(p) \left[ \frac{\delta G}{2} - \frac{V_t}{2} - \delta H \right], \quad B_{12}^q = K(p) \left( \frac{1}{3} V_q \right),$$

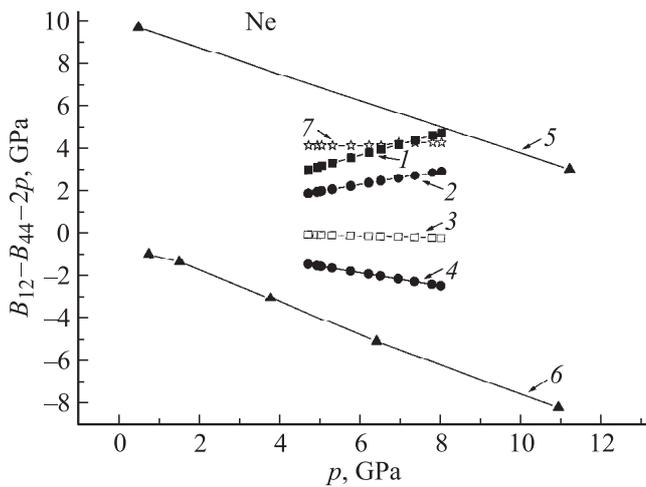
$$B_{44}^t = K(p) \left[ \frac{\delta G}{2} + \frac{V_t}{2} + \delta H \right], \quad B_{44}^q = -K(p) 4V_q, \quad (25)$$

где  $B_{ij}^0$  — рассчитанные нами ранее с парным потенциалом в приближении вторых соседей в моделях МЗ с потенциалом  $V_{sr}(S^2)$  и М5 с  $V_{sr}(S^n)$  [18,19].

Параметры, модуль  $B_{44}^0$ , вклад трехчастичного взаимодействия  $B_{44}^t$ , электрон-фононного  $B_{44}^q$  и их сумма приведены в таблице. Видно, что  $B_{44}^q < 0$  и сравнимы по величине с  $B_{44}^0$ .



**Рис. 3.** Зависимость модулей упругости Бирча  $B_{ij}$  для Ne от давления. Обозначения: 1 — расчет  $B_{11}^0$  в модели М5 [19], 1' — настоящий расчет  $B_{11}$  с учетом вкладов трехчастичного  $B_{11}^t$  и квадрупольного  $B_{11}^q$  ( $V_q^0 = |V_t^0|$ ) взаимодействий  $B_{11} = B_{11}^0 + B_{11}^t + B_{11}^q$ , 1'' — эксперимент [3]; 2, 2', 2'' и 3, 3', 3'' — то же для  $B_{12}$  и  $B_{44}$  соответственно ( $B_{12}^0$  и  $B_{44}^0$  рассчитаны в модели МЗ [19]).



**Рис. 4.** Зависимость отклонения от соотношения Коши  $\delta$  (17) для Ne от давления. Обозначения: 1 и 2 — настоящий расчет  $\delta_{\text{theor}} = \delta_t + \delta_q$  при  $V_q^0 = V_q^{\text{exp}}$ ,  $A = 0.8$  и  $A = 0.6$  соответственно; 3 — при  $V_q^0 = |V_t^0|$ ,  $A = 1$ ; 4 — настоящий расчет с учетом только трехчастичного взаимодействия  $\delta_t$  ( $V_q = T = 0$ ); 5 — расчет в DFT (density functional theory) [5]; 6 — расчет в многочастичной модели EAM (embedded atom method) с эмпирическими потенциалами [6]; 7 — эксперимент [4].

На рис. 3 показаны модули упругости Бирча для Ne. Согласие теории и эксперимента хорошее и зависит от модели расчета  $B_{ij}^0$ . Для сдвиговых модулей  $B_{12}^0$  (M3) и  $B_{44}^0$  (M3) учет  $B_{44}^i$  и  $B_{44}^q$  немного улучшает результат. Для модуля  $B_{11}^0$  (M5) этот вклад практически не заметен.

На рис. 4 представлены для сравнения наши результаты расчетов  $\delta$  и результаты других авторов как *ab initio* расчеты в DFT [5], так и на основе эмпирических потенциалов [6]. Как видно, настоящие расчеты согласуются с экспериментом наилучшим образом.

## 5. Заключение

Проведенное *ab initio* исследование упругих свойств ГЦК-Ne для широкого интервала сжатия вплоть до области металлизации ( $u = 0.77$ , см., например, [32]) позволило обосновать применение приближений для расчета параметров квадрупольной деформации электронных оболочек атомов. При этом, определив функциональную зависимость  $V_q(R)$ , предлагается начальное значение взять из эксперимента  $V_q^0 = V_q^{\text{exp}}$ . Можно также воспользоваться точно рассчитанным параметром  $V_t$  и положить  $V_q^0 = |V_t^0|(p = 0)$  (кривая 4 на рис. 2 и кривая 3 на рис. 4). В этом случае  $\delta_{\text{theor}}$  хуже согласуется с  $\delta_{\text{exp}}$  по величине, но лучше представлена функциональная зависимость от  $p$ . Близость настоящих расчетов  $\delta_{\text{theor}}$  при различных  $A$  и  $V_q^0$  к  $\delta_{\text{exp}}$  демонстрирует устойчивость модели и контролируемость сделанных приближений.

Количественный анализ вкладов трехчастичного  $\delta_t$  и электрон-фононного  $\delta_q$  взаимодействий в отклонение от

соотношения Коши показал важность учета деформации электронных оболочек не только для самого тяжелого КИГ — Xe [7], но и для легкого Ne. Более того, в Ne  $\delta_q > |\delta_t|$ , что обеспечивает положительное  $\delta$  в отличие от Xe, у которого  $\delta_q < |\delta_t|$ , что приводит к суммарному отрицательному  $\delta$  в согласии с экспериментом [4].

Из проведенного расчета следует, что модули упругости определяются главным образом моделью расчета парного потенциала. Для Ne, как и для Xe [7], важен учет вторых соседей. Расчет парного потенциала  $V_{sr}(S^n)$  с учетом всего ряда по интегралам перекрытия (модель M5) улучшает согласие теоретического  $B_{11}$  с экспериментальным. Учет деформации электронных оболочек атомов не слишком изменяет модули упругости, кроме сдвигового  $B_{44}$ . Вероятно, это объясняет, почему расчеты с эмпирическими потенциалами (см., например, [6]) очень хорошо согласуются с  $B_{12}^{\text{exp}}$  и с  $B_{44}^{\text{exp}}$  по отдельности, но не воспроизводят адекватно их разность  $\delta$ .

По нашему мнению, метод модельных потенциалов с подгончными параметрами нужно применять очень осмотрительно. Усложнение формул и увеличение числа параметров не достигает цели, если форма адиабатического потенциала не будет обоснована с помощью общих принципов, т. е. получена в том или ином приближении из рассмотрения энергии электронной подсистемы.

## Список литературы

- [1] H. Shimizu, N. Saitoh, S. Sasaki. Phys. Rev. B **57**, 230 (1998).
- [2] H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, S. Sasaki. Phys. Rev. Lett. **86**, 4568 (2001).
- [3] H. Shimizu, H. Imaeda, T. Kume, S. Sasaki. Phys. Rev. B **71**, 014 108 (2005).
- [4] S. Sasaki, N. Wada, T. Kumi, H. Shimizu. J. Raman Spectroscopy **40**, 121 (2009).
- [5] N. Tsuchiya, K. Kawamura. J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
- [6] E. Pechenic, I. Kelson, G. Makov. Phys. Rev. B **78**, 134 109 (2008).
- [7] Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко. ФТТ **54**, 1179 (2012).
- [8] К.Б. Толпыго. ЖЭТФ **20**, 497 (1950).
- [9] К.Б. Толпыго. УФЖ **4**, 72 (1959).
- [10] К.Б. Толпыго. УФЖ **4**, 72 (1959).
- [11] К.В. Tolpygo. Phys. Status Soidi B **56**, 591 (1973).
- [12] Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко. ФТТ **53**, 8, 1555 (2011).
- [13] B.G. Dick, A.W. Overhauser. Phys. Rev. **112**, 90 (1958).
- [14] W. Cochran. Proc. Roy. Soc. (London) A **253**, 260 (1959).
- [15] S.K. Jain, G.P. Srivastava. J. Phys. **56**, 7, 849 (1978).
- [16] V. Nusslein, U. Schroder. Phys. Status Solidi **21**, 1, 309 (1967).
- [17] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко. ФТТ **43**, 7, 1292 (2001).
- [18] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко. ФТТ **46**, 2, 245 (2004).
- [19] E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko. Phys. Status Solidi B **243**, 12, 2672 (2006).

- [20] Е.Е. Горбенко, И.В. Жихарев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Н.В. Кузовой. ФНТ **37**, 5, 558 (2011).
- [21] Yu.A. Freiman, S.M. Tretyak. ФНТ **33**, 719 (2007).
- [22] R.A. Aziz, M.J. Slaman. Chem. Phys. **130**, 187 (1889).
- [23] M.M. Neuman, M. Zoppi. Phys. Rev. **62**, 41 (2000).
- [24] L.F. Silvera, V.V. Goldman. J. Chem. Phys. **69**, 4209 (1978).
- [25] M. Born, K. Huang. Dynamical theory of crystal lattices. Claredon, Oxford (1954). 488 с.
- [26] D. Wallace. Solid State Phys. **25**, 301 (1970).
- [27] F. Birch. Phys. Rev. **71**, 809 (1974).
- [28] B.M. Axilrod, E. Teller. J. Chem. Phys. **11**, 299 (1943).
- [29] К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. ФТТ **17**, 102 (1975).
- [30] F. Clementi, C. Roetti. Roothan-Hartree-Fock atomic wave functions. Atom Data Nucl. Data Table **14**, 3 (1974).
- [31] В.К. Срибная, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. ФТТ **20**, 6, 1688 (1978).
- [32] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФТТ **43**, 7, 1292 (2002).