

PACS: 62.50.+p, 62.65.+k, 64.10.+h, 64.70.Kb

Е.П. Троицкая¹, В.В. Чабаненко¹, И.В. Жихарев^{1,2}, Е.Е. Горбенко²,
Е.А. Пилипенко¹

КВАДРУПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ДИНАМИКЕ РЕШЕТКИ
СЖАТЫХ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В МОДЕЛИ
ДЕФОРМИРУЕМЫХ АТОМОВ.

2. УПРУГИЕ СВОЙСТВА И СООТНОШЕНИЕ КОШИ В СЖАТОМ НЕОНЕ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

²Луганский национальный университет им. Т. Шевченко
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

Статья поступила в редакцию 28 декабря 2011 года

Построена неэмпирическая версия модели с деформируемыми атомами для исследования упругих свойств сжатого кристаллического неона. Дано обоснование модели и приближения для расчета параметров квадрупольной деформации электронных оболочек атомов. Установлено, что зависимость отклонения от соотношения Коши (СК) δ от давления есть результат двух конкурирующих взаимодействий – многочастичного и квадрупольного, проявляющегося в деформации электронных оболочек атомов при смещениях ядер. Вклад в δ каждого из этих взаимодействий имеет сильную барическую зависимость. В случае Ne вклады от указанных взаимодействий компенсируются, что обеспечивает для δ положительную постоянную величину, не зависящую от давления. Согласно с экспериментом рассчитанных модулей упругости и отклонения от соотношения Коши для Ne хорошее.

Ключевые слова: кристаллы инертных газов, деформация электронных оболочек, квадрупольное взаимодействие, многочастичное взаимодействие, высокое давление, энергия кристалла, короткодействующее отталкивание, соотношение Коши

1. Введение

Метод бриллюэновской спектроскопии, примененный для кристаллов инертных газов (КИГ), выращенных в ячейках алмазных наковален (DAC), открыл новые возможности для интенсивного исследования упругих свойств КИГ в широком интервале давлений [1–4]. В последней статье из этой серии особо точных измерений упругих свойств подводятся итоги и обсуждается, в частности, насколько хорошо теория, существующая на сегодняшний момент, описывает эксперимент по отклонению от соотношения Коши. Авторы [4] отмечают, что *ab initio* расчеты в теории функционала плотности (DFT – density

functional theory) [5] даже качественно не воспроизводят отклонение от соотношения Коши δ . Эти расчеты демонстрируют отрицательную величину δ , зависящую от давления, для всего ряда Ne, Ar, Kr, Xe с коэффициентом, прямо пропорциональным атомному весу. В эксперименте последовательность $\delta_{\text{Ne}} > \delta_{\text{Ar}} > \delta_{\text{Kr}} > \delta_{\text{Xe}}$ наблюдается только при нулевом давлении. С ростом давления, как показал эксперимент [4], наблюдается индивидуальная зависимость δ от давления, при $p \geq 10$ GPa тяжелые кристаллы Kr и Xe имеют $|\delta|$ меньше, чем для Ar. Расчеты уравнения состояния (EOS) и модулей упругости с эмпирическими потенциалами в рамках многочастичных моделей демонстрируют погрешность менее 1% при описании каждой величины в отдельности и даже успешно воспроизводят экспериментально наблюдаемое отрицательное СК, но $|\delta|$ для Xe также больше, чем для Ar (см. [6] и ссылки там).

Такое несоответствие может быть связано с тем фактом, что, помимо многочастичных взаимодействий, к нарушению соотношения Коши приводят и взаимодействия, связанные с деформацией электронных оболочек атомов. В данном цикле работ «Квадрупольное взаимодействие в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов» для исследования всех взаимодействий, приводящих к нарушению СК, используется модель динамики решетки с деформируемыми атомами, развитая К.Б. Толпыго [7–9]. В первой работе цикла [10] было показано, что в этой модели в рамках единого подхода получаются и трехчастичное короткодействующее, и квадрупольное взаимодействие, связанное с квадрупольной деформацией электронных оболочек атомов при смещении 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.

Цель данной работы – построить количественную теорию упругих свойств сжатых КИГ с учетом многочастичного взаимодействия и квадрупольной деформации электронных оболочек атомов. Для этого необходимо обосновать предложенную [10,11] модель расчета и сделанные приближения для определения вида функциональной зависимости и величин параметров квадрупольного взаимодействия. В качестве объекта исследования выбран сжатый кристаллический Ne.

2. Короткодействующий многочастичный потенциал отталкивания в модели «жестких» атомов

Ряд наших работ [12–17] 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 [15,11] предложен оригинальный метод представления короткодействующего потенциала отталкивания U_{sr} в виде разложения по степе-

ням 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

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

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 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}^m , потенциала нейтрального изолированного атома V_0^m и потенциала обменного межатомного взаимодействия V_{ex}^m , построенных на атомных орбиталях $|\mathbf{l}s\rangle$.

Ортогонализационная поправка W_2 квадратична по S :

$$W_2 = -2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \langle \mathbf{l}'s' | V_0^{\mathbf{l}} + V_{ex}^{\mathbf{l}} | \mathbf{l}s \rangle - \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s'mt' | v_C | \mathbf{m}st \rangle, \quad (3)$$

где

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

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

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

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

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

$$W_3 = -2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} (I-S)_{s's}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \varepsilon_{\mathbf{l}s} - 2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \left\langle \mathbf{l}'s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle -$$

$$- 2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}'s'mt' | v_C | \mathbf{l}st \rangle. \quad (5)$$

Аналогично для W_4, W_5, W_6 (см. подробнее [15,11]).

Получим приближенную форму трехчастичного взаимодействия в случае, когда атомы l, l', l'' образуют равносторонний треугольник. Используя рассчитанные на основе таблиц [18] двухчастичные интегралы (в выражении (5) учитываются только $2p$ -электроны, $\alpha = \beta = \gamma = z$, ось Oz направлена на ближайший атом [19]) и трехчастичный по приближенной формуле [15], мы можем получить простую форму неэмпирического трехчастичного короткодействия межатомного потенциала:

$$W_3 = -\sum_{ll''} \left(S(r^{ll''}) \right)^2 f \left(\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right| \right), \quad f \left(\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right| \right) = \frac{S \left(\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right| \right)}{\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right|}, \quad (6)$$

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

В работе [15] показано, что наши *ab initio* короткодействующие двух- и трехчастичный ($E^0 + W_2 + W_3$) потенциалы, а также лучшие эмпирические потенциалы [20–23] хорошо согласуются между собой в широком интервале давлений.

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

Используя метод длинных волн [24], из уравнений колебаний (см. (21)–(24) в [9]) можно найти выражения для модулей упругости Бирча B_{ij} , справедливые при любых давлениях [25,26,14] с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек. Дальнодействующие трехчастичные силы [27] 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

$$\begin{aligned} B_{11} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[G + H + 2F + 2E - \frac{2}{3}V_q - 1.2431B \right], \\ B_{12} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G - H - 2F + \frac{1}{3}V_q - \frac{1}{2}V_t - 1.0699B \right], \\ B_{44} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G + H + 2F - \frac{1}{2}T + \frac{1}{2}V_t - 0.3477B \right], \end{aligned} \quad (7)$$

где

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

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

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

Трехчастичные поправки δH и δG , приводящие к нецентральности парного взаимодействия, имеют вид

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

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

где $r_0 = a\sqrt{2}$ – расстояние между ближайшими соседями; $r_1 = a\sqrt{6}/2$, a – половина ребра куба; e – заряд электрона; S_1, S_2, S_3 выражаются через первые и вторые производные от интеграла перекрытия $S(r)$ по модулю аргумента. Выражения для этих функций имеют следующий вид:

$$S_1(r) = \frac{a}{r} \frac{dS(r)}{dr}, \quad S_2(r) = \frac{1}{2r} \frac{dS(r)}{dr}, \quad S_3(r) = \frac{1}{2r} \left(\frac{dS^2(r)}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{dS(r)}{dr} \right).$$

Аналогично для f_1, f_2, 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

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

где

$$U = \frac{1}{e} \left[\frac{a}{\sqrt{2}} \frac{dD_{xx}(r)}{dr} \Big|_{r_0} - D_{xx}(r_0) \right], \quad W = \frac{1}{e} \left[\frac{a}{\sqrt{2}} \frac{dD_{xx}(r)}{dr} \Big|_{r_0} + D_{xx}(r_0) \right], \quad (14)$$

$$D_{\alpha\beta}^l = \frac{1}{\beta_{44}} \sum_i \sum_{l'}^{n.n.} \frac{\langle \Psi_0^l | \hat{Q}_{\alpha\beta}^l | \Psi_i^l \rangle \langle \Psi_i^l \Psi_0^{l'} | \hat{H}_{sr}^{ll'} | \Psi_0^l \Psi_0^{l'} \rangle + c.c.}{E_i - E_0}, \quad b = \frac{2\beta_{44}}{a^5}. \quad (15)$$

Матричный элемент от короткодействующей части гамильтониана взаимодействия атомов l и l' $\hat{H}_{sr}^{ll'}$ имеет вид

$$\langle \Psi_i^l \Psi_0^{l'} | \hat{H}_{sr}^{ll'} | \Psi_0^l \Psi_0^{l'} \rangle = \int \Psi_i^l(r \dots) \Psi_0^{l'}(r' \dots) \hat{H}_{sr}^{ll'}(r, r') \left(1 - \frac{1}{2} \hat{P}_{12} \right) \Psi_0^l(r \dots) \Psi_0^{l'}(r' \dots) d\tau d\tau', \quad (16)$$

где \hat{P}_{12} – оператор перестановки электронов r, r' .

Тогда отклонение от СК, записанное через модули Бирча, примет вид

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

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

где δ_t – отклонение от СК только за счет трехчастичного взаимодействия.

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

Как видно из (13)–(15), зависимость V_q, T от сжатия определяются матричным элементом $\langle \psi'_i \psi'_0 | \hat{H}_{sr}'' | \psi'_0 \psi'_0 \rangle$, который можно выразить через матричные элементы на одноэлектронных волновых функциях:

$$D_{\alpha\beta} \sim \langle \psi'_i \psi'_0 | \hat{H}_{sr}'' | \psi'_0 \psi'_0 \rangle \sim \langle i0 | H_{sr}'' | 00 \rangle.$$

Положим [19]

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

где $|r''|$ – расстояние между атомами l и l' (для ближайших соседей $|r''| = a\sqrt{2}$); A – некоторая константа.

Для того чтобы обосновать приближение (18), проведем расчеты, используя волновые функции $2p$ - и $3s$ -электронов изолированного атома Ne [18] подобно работам [19,28].

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

В табл. 1 представлены парный потенциал, интегралы перекрытия $2p$ - и $3s$ -орбиталей и коэффициенты аппроксимации A_i потенциала через эти интегралы перекрытия. Последнему равенству (18) лучше всего соответствует $A_1 = 3.8 \pm 0.2$ и $|A_4| = 0.67 \pm 0.05$ для сжатий $0.0 \leq u \leq 0.7$, поскольку коэффициенты A_1 и A_4 с указанной точностью являются константами в выбранном интервале сжатия, а A_2 и A_3 в этом интервале сжатий константами не являются. Найдем параметры V_q и T по формулам (13), (15), используя функциональную зависимость (18):

Таблица 1
 Зависимость парного потенциала V_{sr} , интегралов перекрытия $2p$ - и $3s$ -электронов и коэффициента аппроксимации A_i потенциала V_{sr} через эти интегралы перекрытия от сжатия $u = \Delta V/V_0$

u	p , GPa	R	$V_{sr}(\sim S^2) \cdot 10^4$	$V_{sr}(\sim S^n) \cdot 10^4$	$\frac{S^2}{R} \cdot 10^4$	$S \cdot 10^2$	σ	$\frac{\sigma}{R}$	$\tilde{\sigma}$	$\frac{\tilde{\sigma}}{R}$	A_1	A_2	A_3	A_4
0.00	0.145	5.952	0.440	0.500	0.140	-0.914	0.396	-0.061	0.047	-0.007	3.564	3.136	-0.082	-0.696
0.10	0.402	5.747	0.699	0.772	0.221	-1.127	0.425	-0.083	0.059	-0.012	3.492	3.162	-0.093	-0.669
0.20	0.942	5.525	1.184	1.241	0.360	-1.410	0.458	-0.117	0.075	-0.019	3.451	3.292	-0.106	-0.648
0.30	2.120	5.285	2.155	2.086	0.609	-1.794	0.494	-0.168	0.097	-0.033	3.425	3.539	-0.124	-0.631
0.40	4.886	5.020	4.268	3.701	1.083	-2.332	0.535	-0.248	0.129	-0.060	3.417	3.940	-0.149	-0.619
0.50	12.15	4.724	9.359	7.068	2.052	-3.114	0.580	-0.383	0.174	-0.115	3.444	4.560	-0.185	-0.615
0.55	20.03	4.561	14.51	10.10	2.910	-3.643	0.605	-0.483	0.205	-0.164	3.472	4.987	-0.209	-0.617
0.60	34.82	4.385	23.35	15.14	4.227	-4.306	0.631	-0.620	0.243	-0.238	3.581	5.523	-0.244	-0.635
0.65	63.99	4.195	39.24	23.57	6.322	-5.150	0.659	-0.809	0.291	-0.357	3.727	6.207	-0.291	-0.661
0.70	128.5	3.984	69.56	39.84	9.796	-6.248	0.686	-1.076	0.351	-0.550	4.067	7.101	-0.370	-0.724
0.74	241.5	3.799	115.32	64.2	14.35	-7.383	0.708	-1.376	0.412	-0.800	4.478	8.038	-0.467	-0.803
0.75	286.8	3.750	131.82	73.40	15.90	-7.712	0.713	-1.467	0.429	-0.882	4.616	8.289	-0.500	-0.832
0.76	342.8	3.699	151.36	84.35	17.58	-8.064	0.719	-1.566	0.447	-0.975	4.799	8.610	-0.539	-0.866

Примечание. S – интеграл перекрытия $2p$ -электронов; σ – интеграл перекрытия $2p$ - и $3s$ -электронов изолированного атома; $\tilde{\sigma}$ – интеграл перекрытия $2p$ - и $3s$ -электронов атома в кристалле [28]: $A_1 = V_{sr}(S^n) / (S^2/R)$, $A_2 = V_{sr}(S^2) / (S^2/R)$, $A_3 = V_{sr}(S^n) / (\sigma S/R)$, $A_4 = V_{sr}(S^n) / (\tilde{\sigma} S/R)$. Уравнение состояния рассчитано в модели M5.

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

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

где L_1, L_2 – некоторые коэффициенты, содержащие безразмерную квадрупольную поляризуемость b , слабо зависящую от сжатия.

Тогда вклад квадрупольного взаимодействия в δ будет

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

До сих пор теория не содержала подгоночных параметров, так как все параметры двух- и трехчастичного взаимодействия ($H_0, G_0, F, E, \delta H, \delta G, V_t, R_t$) 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 предлагаем взять за основу начальное значение параметра V_q^{exp} ($p \approx 0$) из экспериментального δ_{exp}^0 в первой экспериментальной точке давления:

$$V_q^{\text{exp}} = \frac{3}{13} \frac{2a^4}{e^2} (\delta_{\text{exp}}^0 - \delta_t). \quad (22)$$

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

В табл. 2 представлены основные слагаемые из формулы (21):

$$F_1 = \frac{13}{3} R \left(\frac{dS}{dR} \right)^2, \quad F_2 = \frac{37}{12} \frac{S^2}{R}, \quad F_3 = \frac{17}{3} S \frac{dS}{dR}. \quad (23)$$

Как видно из таблицы, $|F_2|$ и $|F_3|$ малы по сравнению с F_1 (пренебрегая ими, мы вносим ошибки $\sim 20\%$). С другой стороны, F_1 можно считать медленно меняющейся функцией сжатия по сравнению с S^2/R . Таким образом, на основании расчетов оцениваемых величин F_1, F_2, F_3 мы оставляем наибольшее слагаемое F_1 в выражении для δ_q (21), поскольку из всего ряда многочастичного взаимодействия мы также рассматриваем только наибольшее $W_3 \sim S^3$. При учете следующего порядка $W_4 \sim S^4$ необходимо учитывать, по крайней мере, слагаемые F_1, F_3 (23). Проведенный анализ обосновывает применение приближенного выражения [10,11].

Таблица 2

Параметры квадрупольного взаимодействия и отклонения от соотношения Коши при различных вариациях A в зависимости от сжатия u

u	p , GPa	$\frac{dS}{dR} \cdot 10^2$	$F_1 \cdot 10^3$	$F_2 \cdot 10^3$	$F_3 \cdot 10^3$	$V_q \cdot 10^2$, а. у.		δ_q , GPa	
						$A = 0.9$	$A = 0.7$	$A = 0.9$	$A = 0.7$
0	0.126	0.926	2.213	0.043	-0.480	0.199	0.155	0.404	0.314
0.1	0.396	1.134	3.203	0.068	-0.724	0.313	0.244	0.733	0.570
0.2	0.998	1.407	4.739	0.111	-1.124	0.510	0.397	1.395	1.085
0.3	2.406	1.774	7.203	0.188	-1.803	0.864	0.672	2.823	2.196
0.4	5.911	2.278	11.28	0.334	-3.010	1.536	1.195	6.168	4.797
0.5	15.64	2.992	18.33	0.633	-5.280	2.911	2.264	14.901	11.589
0.55	26.59	3.489	24.07	0.897	-7.203	4.127	3.210	24.313	18.910
0.6	47.05	4.043	31.07	1.304	-9.866	5.995	4.663	41.328	32.144
0.65	87.68	4.788	41.66	1.950	-13.97	8.966	6.974	73.857	57.444
0.7	174.86	5.655	55.22	3.021	-20.02	13.89	10.81	140.548	109.315
0.74	324.01	6.559	70.83	4.423	-27.44	20.35	15.83	249.104	193.748
0.75	286.80	6.804	75.23	4.891	-29.74	22.50	17.50	290.213	225.722
0.76	453.33	7.061	79.91	5.419	-32.26	24.93	19.39	339.591	264.126

Примечание. Уравнение состояния рассчитано в модели МЗ.

Если $T = 8V_q$, то

$$\delta_q = \frac{13}{3} \frac{e^2}{2a^4} \frac{AV_q^0 S^2 / R}{S_0^2 / R_0}, \quad V_q^0 = V_q^{\text{exp}}. \quad (24)$$

На рис. 1 (см. также табл. 3) показан трехчастичный параметр V_t и параметр V_q при вариации A . В зависимости от сжатия $u = \Delta V / V_0$ ($\Delta V = V_0 - V(p)$, V_0 – объем при $p = 0$). Наилучшее согласие с V_q^{exp} получается при $A = 0.8$. Кроме того, приведен случай $V_q^0 = |V_t^0|$.

На рис. 2 отклонение от соотношения Коши $\delta_{\text{theot}} = \delta_t + \delta_q$ рассматривалось также при различных A . Видно, что вклад квадрупольного взаимодействия улучшает согласие теории и эксперимента при любых A .

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

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

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

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

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

где B_{ij}^0 – рассчитанные нами ранее модули Бирча с парным потенциалом в приближении вторых соседей [14].

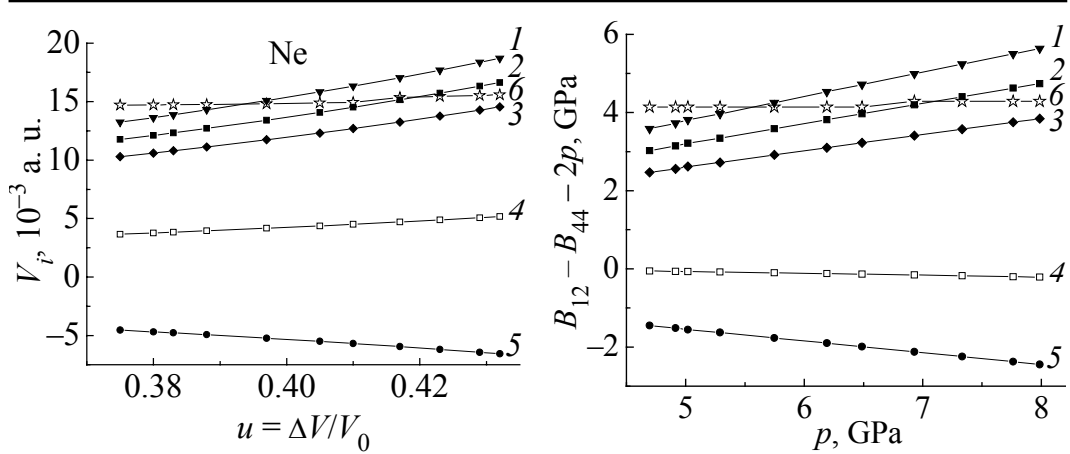


Рис. 1. Зависимость квадрупольного параметра V_q для Ne от сжатия: 1–3 – коэффициенты $A = 0.9, 0.8, 0.7$ соответственно (см. формулу (24)); 4 – $V_q^0 = |V_t^0|$; 5 – зависимость трехчастичного параметра V_t от сжатия; 6 – расчет V_q по формуле (16) при $\delta = \delta_{\text{exp}}$ [4]

Рис. 2. Зависимость отклонения от соотношения Коши δ (17) для Ne от давления: 1–3 – наш расчет $\delta_{\text{theor}} = \delta_t + \delta_q$ с соответствующими коэффициентам $A = 0.9, 0.8, 0.7$ (см. формулу (24))(соответствуют кривым 1–3 на рис. 1); 4 – наш расчет с параметром $V_q(u)$ (соответствует линии 4 на рис. 1); 5 – наш расчет с учетом только трехчастичного взаимодействия δ_t ($V_q = T = 0$); 6 – эксперимент

Вклады трехчастичного взаимодействия B_{ij}^t и квадрупольного B_{ij}^q рассчитаны по параметрам, приведенным в табл. 3. В табл. 4 представлены модули B_{ij}^0 , рассчитанные в модели M5 [14], $\Sigma B_{ij} = B_{ij} = B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q$ (25).

На рис. 3,а (см. табл. 4) и 3,б показаны модули упругости Бирча для Ne. Согласие теории и эксперимента хорошее и зависит от модели расчета B_{ij}^0 . Для сдвиговых модулей B_{44}^0 (M5) и B_{44}^0 (M3) учет B_{44}^t и B_{44}^q немного ухудшает, а для B_{12}^0 – улучшает результат. Для модулей B_{11}^0 этот вклад практически не заметен.

Заключение

Проведенное *ab initio* исследование упругих свойств и соотношения Коши ГЦК-Ne для широкого интервала сжатия вплоть до области металлизации ($u = 0.77$, см., напр., [29]) позволило обосновать применение приближений для расчета параметров квадрупольной деформации электронных оболочек атомов. При этом после определения функциональной зависимости $V_q(R)$ предлагается начальное значение взять из эксперимента $V_q^0 = V_q^{\text{exp}}$. На самом деле это делать не обязательно, можно воспользоваться точно рассчитанным параметром V_t и положить $V_q^0 = |V_t^0|$ ($p = 0$) (см. кривые 4 на рис. 1, 2).

В этом случае δ_{theor} хуже согласуется с δ_{exp} по величине, но лучше представлена функциональная зависимость от p .

Таблица 3
 Параметры парного потенциала в модели $M5H_0$, G_0 , F , E , B , трехчастичного δH , δG , V_b , R_t и квадратурного V_q взаимодействия и отклонения от соотношения Коши δ в зависимости от сжатия u

u	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.55	0.6	0.65	0.7	0.74	0.75	0.76
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
p , GPa	0.145	0.402	0.942	2.120	4.886	12.15	20.03	34.82	63.99	128.5	241.5	286.8	342.8
$K(p)$, GPa	46.89	53.957	63.132	75.44	92.65	118.1	136.0	159.1	190.1	233.5	282.5	297.7	314.4
$H_0 \cdot 10^2$, a.u.	-1.32	-1.875	-2.741	-4.154	-6.599	-11.22	-15.13	-21.23	-30.95	-48.20	-72.22	-80.74	-90.66
$G_0 \cdot 10^2$, a.u.	9.064	12.587	17.941	26.47	41.00	68.42	91.71	128.4	187.1	297.3	435.1	485.7	544.1
$F \cdot 10^2$, a.u.	-0.133	-0.197	-0.308	-0.486	-0.834	-1.558	-2.219	-3.272	-5.033	-8.171	-12.65	-14.24	-16.08
$E \cdot 10^2$, a.u.	1.007	1.468	2.225	3.539	5.987	10.98	15.44	22.45	33.93	53.98	82.06	91.88	103.3
$B \cdot 10^2$, a.u.	4.244	5.058	6.156	7.690	9.943	13.47	16.06	19.54	24.41	31.57	40.07	42.78	45.79
$\delta H \cdot 10^2$, a.u.	-0.096	-0.163	-0.288	-0.526	-1.003	-2.041	-2.978	-4.429	-6.727	-10.45	-15.12	-16.62	-18.28
$\delta G \cdot 10^2$, a.u.	0.201	0.337	0.583	1.043	1.940	3.828	5.484	7.982	11.82	17.79	24.95	27.17	29.61
$V_f \cdot 10^2$, a.u.	-0.055	-0.093	-0.160	-0.286	-0.529	-1.043	-1.490	-2.163	-3.191	-4.783	-6.678	-7.265	-7.905
$R_f \cdot 10^2$, a.u.	0.010	0.018	0.032	0.060	0.118	0.250	0.372	0.567	0.884	1.417	2.11	2.338	2.594
$\delta_b \cdot \text{GPa}$	-0.083	-0.165	-0.343	-0.759	-1.807	-4.770	-8.096	-14.26	-26.23	-50.86	-90.42	-105.2	-122.7

Продолжение табл. 3

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$V_q \cdot 10^2$, a.u.	$A = 0.8,$ $V_q^0 = V_q^{\text{exp}}$	0.177	0.279	0.453	0.768	1.365	2.587	3.668	5.329	7.970	12.35	18.09	12.00	22.16
	$A = 0.6,$ $V_q^0 = V_q^{\text{exp}}$	0.133	0.209	0.340	0.576	1.024	1.940	2.751	3.997	5.978	9.262	13.56	15.00	16.62
	$A = 1,$ $V_q^0 = V_t^0$	0.055	0.087	0.142	0.240	0.427	0.809	1.146	1.666	2.491	3.860	5.653	6.250	6.926
δ_q , GPa	$A = 0.8,$ $V_q^0 = V_q^{\text{exp}}$	0.359	0.651	1.240	2.331	5.483	13.25	21.61	36.74	65.65	125.0	221.4	258.0	301.9
	$A = 0.6,$ $V_q^0 = V_q^{\text{exp}}$	0.269	0.488	0.930	1.882	4.112	9.934	16.21	27.55	49.24	93.70	166.1	193.5	226.4
	$A = 1,$ $V_q^0 = V_t^0$	0.112	0.204	0.387	0.784	1.714	4.140	6.755	11.48	20.52	39.05	69.21	80.63	94.34
δ_{theor} , GPa	$A = 0.8,$ $V_q^0 = V_q^{\text{exp}}$	0.276	0.486	0.897	1.632	3.676	8.475	13.51	22.48	39.42	74.08	131.0	152.8	179.1
	$A = 0.6,$ $V_q^0 = V_q^{\text{exp}}$	0.186	0.324	0.587	1.123	2.305	5.163	8.112	13.30	23.01	42.84	75.66	88.31	103.7
	$A = 1,$ $V_q^0 = V_t^0$	0.029	0.039	0.045	0.025	-0.094	-0.631	-1.342	-2.775	-5.710	-11.81	-21.21	-24.54	-28.37

Таблица 4

Барическая зависимость модулей упругости Бирча B_{ij} (GPa) в модели М5 для Ne с учетом трехчастичного и квадратного взаимодвижений $\Sigma B_{ij} = B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q$

u	p , GPa	B_{11}^0	B_{11}^t	B_{11}^q	ΣB_{11}	B_{12}^0	B_{12}^t	B_{12}^q	ΣB_{12}	B_{44}^0	B_{44}^t	B_{44}^q	ΣB_{44}
0	0.145	2.499	0.049	-0.041	2.506	1.149	0.105	0.021	1.275	0.858	-0.011	-0.249	0.599
0.1	0.402	4.475	0.094	-0.075	4.494	2.260	0.204	0.038	2.502	1.455	-0.022	-0.451	0.982
0.2	0.942	8.213	0.186	-0.143	8.256	4.415	0.416	0.072	4.902	2.531	-0.048	-0.859	1.625
0.3	2.123	15.75	0.390	-0.290	15.849	8.833	0.898	0.145	9.876	4.593	-0.111	-1.737	2.745
0.4	4.886	32.39	0.869	-0.633	32.625	18.688	2.073	0.316	21.077	8.917	-0.275	-3.796	4.846
0.5	12.15	74.22	2.111	-1.528	74.798	43.588	5.288	0.764	49.640	19.298	-0.766	-9.170	9.362
0.55	20.03	118.7	3.406	-2.494	119.578	70.069	8.791	1.247	80.107	30.007	-1.335	-14.962	13.710
0.6	34.82	201.0	5.652	-2.763	132.183	77.547	9.769	1.382	88.697	33.013	-1.498	-16.578	14.937
0.65	63.99	361.2	9.677	-3.067	146.427	86.006	10.873	1.533	98.412	36.404	-1.685	-18.400	16.319
0.7	128.5	709.1	17.14	-3.410	162.568	95.602	12.115	1.705	109.422	40.240	-1.897	-20.461	17.882
0.74	241.5	1306.5	27.76	-3.798	180.913	106.518	13.523	1.899	121.940	44.592	-2.139	-22.788	19.665
0.75	286.8	1542.8	31.42	-4.239	202.426	119.437	15.116	2.119	136.673	49.789	-2.418	-25.433	21.939
0.76	342.8	1832.6	35.61	-5.312	253.124	149.611	21.281	2.656	173.547	61.682	-5.405	-31.870	24.407

Примечание. В формуле (24) выбран коэффициент $A = 0.6$.

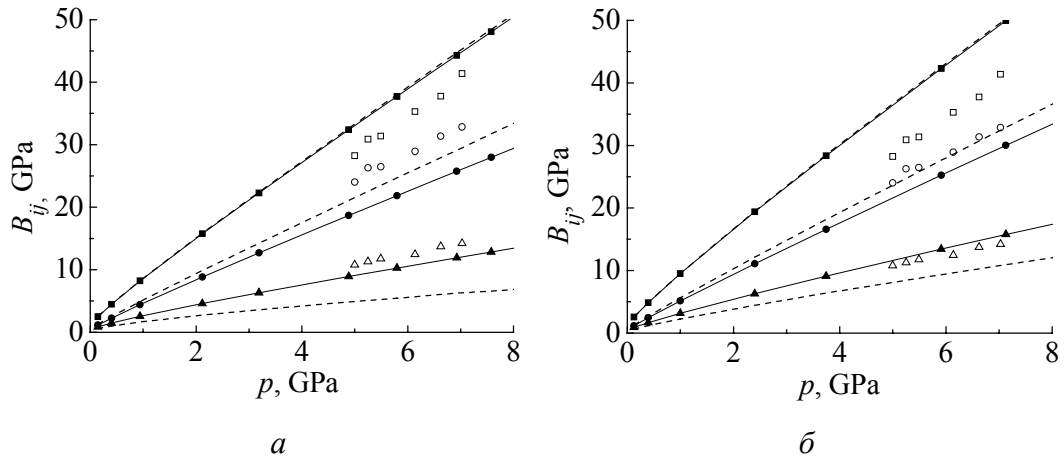


Рис. 3. Зависимость модулей упругости Бирча B_{ij} для Ne от давления: *a* – расчет B_{ij}^0 в модели M5 (см. табл. 4); *б* – расчет B_{ij}^0 в модели M3 [14]; $\blacksquare, \bullet, \blacktriangle$ – расчет (зачерненные символы) и эксперимент (светлые) соответственно B_{11}, B_{12} и B_{44} ; штриховая линия – расчет B_{ij} с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий $\sum B_{ij} = B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q$

Из рис. 3 следует, что учет деформации электронных оболочек атомов и трехчастичного взаимодействия не слишком изменяет модули упругости, кроме сдвигового B_{44} . Вероятно, это объясняет, почему расчеты с эмпирическими потенциалами (см., напр., [6]) очень хорошо согласуются с B_{12}^{exp} и B_{44}^{exp} по отдельности, но не воспроизводят адекватно их разность δ .

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

По нашему мнению, метод модельных потенциалов с подгоночными параметрами нужно применять очень осмотрительно. Усложнение формул и увеличение числа параметров не достигают цели, если форма адиабатического

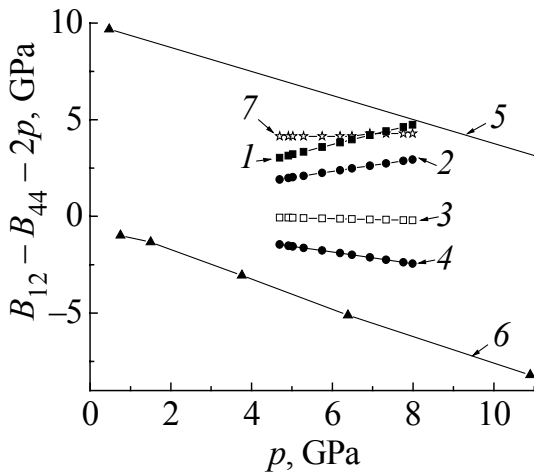


Рис. 4. Зависимость отклонения от соотношения Коши δ (17) для Ne от давления: 1, 2 – настоящий расчет $\delta_{\text{theor}} = \delta_t + \delta_q$ при $V_q^0 = V_q^{\text{exp}}$, $A = 0.8$ и $A = 0.6$ соответственно; 3 – при $V_q^0 = |V_t|$, $A = 1$; 4 – настоящий расчет с учетом только трехчастичного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

потенциала не будет обоснована с помощью общих принципов, т.е. получена в том или ином приближении из рассмотрения энергии электронной подсистемы.

1. *H. Shimizu, N. Saitoh, and S. Sasaki*, Phys. Rev. **B57**, 230 (1998).
2. *H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, and S. Sasaki*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4568 (2001).
3. *H. Shimizu, H. Imaeda, T. Kume, and S. Sasaki*, Phys. Rev. **B71**, 014108 (2005).
4. *S. Sasaki, N. Wada, T. Kumi, and H. Shimizu*, J. Raman Spectroscopy **40**, 121 (2009).
5. *N. Tsuchiya and K. Kawamura*, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
6. *E. Pechenic, I. Kelson*, Phys. Rev. **B78**, 134109 (2008).
7. *К.Б. Толыго*, ЖЭТФ **20**, 497 (1950).
8. *К.Б. Толыго*, УФЖ **4**, 72 (1959).
9. *К.В. Толпыго*, Phys. Status Solidi **B56**, 591 (1973).
10. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **21**, № 4, 7 (2011).
11. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **53**, 1555 (2011).
12. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТВД **11**, № 4, 7 (2001).
13. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко*, ФТТ **46**, 245 (2004).
14. *Е.В. Zарочentsev, V.N. Varyukhin, Е.Р. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, Е.Е. Horbenko*, Phys. Status Solidi **B243**, 2672 (2006).
15. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **20**, № 2, 15 (2010).
16. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой*, ФТВД **20**, № 3, 19 (2010).
17. *Е.Е. Горбенко, И.В. Жихарев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Н.В. Кузовой*, ФНТ **37**, 558 (2011).
18. *E. Clementi, C. Roetti*, At. Data Nucl. Data Tables **14**, №3–4, 177 (1974).
19. *К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **17**, 102 (1975).
20. *Yu.A. Freiman and S.M. Tretyak*, Fiz. Nizk. Temp. **33**, 719 (2007) [Low Temp. Phys. **33**, 545 (2007)].
21. *R.A. Aziz and M.J. Slaman*, Chem. Phys. **130**, 187 (1889).
22. *M.M. Neuman and M. Zoppi*, Phys. Rev. **62**, 41 (2000).
23. *L.F. Silvera and V.V. Goldman*, J. Chem. Phys. **69**, 4209 (1978).
24. *M. Born, K. Huang*, Dynamical theory of crystal lattices, Clarendon, Oxford (1954).
25. *D. Wallace*, Solid State Phys. **25**, 301 (1970).
26. *F. Birch*, Phys. Rev. **71**, 809 (1974).
27. *B.M. Axilrod, E. Teller*, J. Chem. Phys. **11**, 299 (1943).
28. *В.К. Срибная, К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **20**, 1688 (1978).
29. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **43**, 1292 (2002).

О.П. Троїцька, В.В. Чабаненко, І.В. Жихарев, Є.Є. Горбенко, К.О. Пилипенко

КВАДРУПОЛЬНА ВЗАЄМОДІЯ В ДИНАМІЦІ ҐРАТКИ СТИСНЕНИХ КРИСТАЛІВ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ У МОДЕЛІ АТОМІВ, ЩО МОЖУТЬ ДЕФОРМУВАТИСЯ.

2. ПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ВІДНОШЕННЯ КОШІ У СТИСЛОМУ НЕОНІ

Збудовано неемпіричну версію моделі з атомами, що деформуються, для дослідження пружних властивостей стисненого кристалічного неону. Обґрунтовується модель та наближення для обчислення параметрів квадрупольної деформації електронних оболонок атомів. Встановлено, що залежність відхилення від співвідношення Коші (СК) δ є результатом двох конкуруючих взаємодій – багаточасткової та квадрупольної, що проявляється у деформації електронних оболонок атомів під час зсувів ядер. Внесок у δ кожної з цих взаємодій має сильну баричну залежність. У випадку Ne ці внески компенсуються, що забезпечує для δ постійну додатну величину, яка не залежить від тиску. Узгодження з експериментом розрахованих модулів пружності й відхилення від співвідношення Коші для Ne добре.

Ключові слова: кристали інертних газів, деформація електронних оболонок, квадрупольна взаємодія, багаточасткова взаємодія, високий тиск, енергія кристала, короткодіюче відштовхування, співвідношення Коші

E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, I.V. Zhikharev, Ie.Ie. Gorbenko, E.A. Pilipenko

QUADRUPOLE INTERACTION IN LATTICE DYNAMICS OF COMPRESSED RARE-GAS CRYSTALS IN THE MODEL OF DEFORMABLE ATOMS.

2. ELASTIC PROPERTIES AND CAUCHY RELATION OF COMPRESSED NEON CRYSTAL

A non-empirical model of deformed atoms is built to investigate elastic properties of Ne crystal under high pressure. The description of the model and the approximation for calculation of parameters of quadrupole deformation of electron shells of atoms is presented. It was established that pressure dependence of deviation from Cauchy relation (CR) δ is a result of competition of many-body interaction and quadrupole interaction realized as deformation of atomic electron shells at nucleus displacements. Each kind of interaction makes a strongly pressure dependent contribution to δ . In the case of Ne, contributions of these interactions are compensated, providing δ being almost constant against pressure. The calculated elastic moduli and deviations from Cauchy relation for Ne are in good agreement with the experiment.

Keywords: rare-gas crystals, deformation of electron shells, quadrupole interaction, many-body interactions, high pressure, crystal energy, short-range repulsion, Cauchy relation

Fig. 1. Compression dependence of quadrupole parameter V_q of Ne: 1–3 – coefficients $A = 0.9, 0.8, 0.7$, correspondingly (see eq. (24)); 4 – $V_q^0 = |V_i|$; 5 – compression dependence of three-particle parameter V_i ; 6 – V_q calculated by eq. (16) at $\delta = \delta_{\text{exp}}$ [4]

Fig. 2. Pressure dependence of deviation from Cauchy relation δ (17) of Ne: 1–3 – our calculation of $\delta_{\text{theor}} = \delta_t + \delta_q$ with corresponding coefficients $A = 0.9, 0.8, 0.7$ (see eq. (24)) (related to curves 1–3 in Fig. 1); 4 – calculation using $V_q(u)$ parameter (related to curve 4 in Fig. 1); 5 – calculation using only three-particle interaction δ_t ($V_q = T = 0$); 6 – experiment

Fig. 3. Pressure dependence of Birtch moduli B_{ij} of Ne: a – calculation of B_{ij}^0 using M5 model (see table 4); b – calculation of B_{ij}^0 using M3 model [14]; $\blacksquare, \bullet, \blacktriangle$ – calculation (dark symbols) and experiment measurements (white symbols) of B_{11}, B_{12} and B_{44} , correspondingly; dashed line – calculation of B_{ij} accounting of three-particle and quadrupole interactions $\sum B_{ij} = B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q$

Fig. 4. Pressure dependence of deviation from Cauchy relation δ (17) of Ne: 1, 2 – real calculation of $\delta_{\text{theor}} = \delta_t + \delta_q$ at $V_q^0 = V_q^{\text{exp}}$, $A = 0.8$ and $A = 0.6$, correspondingly; 3 – at $V_q^0 = |V_t|$, $A = 1$; 4 – real calculation accounting of three-particle interaction only, δ_t ($V_q = T = 0$); 5 – calculation using DFT [5]; 6 – calculation using EAM (embedded atom method) with empirical potentials [6]; 7 – experiment [4]