

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

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

УПРУГИЕ СВОЙСТВА ЛЕГКИХ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В МОДЕЛИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ АТОМОВ

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

²Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

Статья поступила в редакцию 18 сентября 2012 года

Количественный анализ в рамках модели остова и деформируемой оболочки на основе неэмпирической версии модели К.Б. Толпыго позволил обосновать модель и приближение для расчета многочастичного взаимодействия при описании упругих свойств в области металлизации Ne и Ar. Трехчастичное взаимодействие уточняется за счет учета вкладов всех интегралов перекрытия внешних p-орбиталей в параметры. Проведено исследование поведения вкладов трехчастичного и квадрупольного взаимодействий в модули упругости Бирча и в отклонение от соотношения Коши δ в широком интервале давлений. В случае Ar преобладает многочастичное взаимодействие, сжатый Ar имеет отрицательное значение отклонения от соотношения Коши, абсолютная величина которого увеличивается с ростом давления. Вклады от многочастичного и квадрупольного взаимодействий в Ne с хорошей точностью компенсируются, что обеспечивает для δ положительную величину, слабо зависящую от давления. Согласие с экспериментом рассчитанных модулей упругости и отклонения от соотношения Коши хорошее.

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

Кількісний аналіз у рамках моделі остову й оболонки, яка деформується, на основі неемпіричної версії моделі К.Б. Толпыго дозволив обґрунтувати модель і наближення для обчислення багаточасткової взаємодії при опису пружних властивостей в області металізації Ne й Ar. Трьохчасткова взаємодія уточнюється за рахунок урахування внесків від інтегралів перекриття зовнішніх p-орбіталей у параметри. Проведено дослідження поведінки внесків трьохчасткової та квадрупольної взаємодії у модулі пружності Бірча та у відхилення від співвідношення Коші δ в широкому інтервалі тисків. У випадку Ar переважає багаточасткова взаємодія, стиснений Ar має від'ємне значення відхилення від співвідношення Коші, величина якого зростає зі збільшенням тиску. Внески від багаточасткової та квадрупольної

взаємодій у Ne з хорошою точністю компенсуються, що забезпечує для δ додатну величину, яка слабо залежить від тиску. Узгодження з експериментом обчислених модулів пружності й відхилення від співвідношення Коші добре.

Ключеві слова: кристали інертних газів, деформація електронних оболонок, квадрупольна взаємодія, багаточасткова взаємодія, високий тиск, короткодіюче відштовхування, інтеграл перекриття, співвідношення Коші

Введение

Кристаллы инертных газов (КИГ) считаются простейшими веществами в природе, поскольку состоят из атомов с замкнутыми электронными оболочками и имеют один атом в элементарной ячейке. Твердые КИГ представляют фундаментальный интерес как передаточная среда в экспериментах с использованием метода ячеек алмазных наковален (diamond-anvil cell – DAC) [1,2], а также как компоненты горных пород и атмосферы планетарных тел [3]. Структурная простота делает легкие КИГ незаменимыми объектами при тестировании теории [4,5].

При нормальном давлении легкие КИГ имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру, стабильную до 100 GPa [6]. Кристаллический Ne сохраняет ГЦК-структуру вплоть до давления 530 GPa, при котором осуществляется переход Ne в металлическое состояние (см. работы [7,8] и ссылки в них). Используя метод DAC, Ag сжимали при комнатной температуре до 80 GPa без изменения в структуре [1,9]. Металлизация ГПУ-Ag теоретически предсказана вблизи 510 GPa [10].

Несмотря на схожесть электронной конфигурации и сравнительно небольшое число электронов, Ne и Ag имеют характерное отличие в барических зависимостях их модулей упругости. В экспериментальных работах [11–13] для Ag получено отрицательное значение отклонения от соотношения Коши (СК) δ , которое растет по абсолютной величине с повышением давления, в то время как в Ne [13,14] барическая зависимость δ – почти константа.

В предыдущей работе [15] было установлено, что зависимость отклонения от соотношения Коши от давления есть результат двух конкурирующих взаимодействий – многочастичного [16,17] и квадрупольного, проявляющегося в деформации электронных оболочек атомов при смещениях ядер.

Настоящая публикация продолжает цикл работ [15,18], посвященных построению неэмпирической версии модели К.Б. Толпыго с деформируемыми атомами для исследования упругих свойств сжатых КИГ. В [15] на примере Ne были обоснованы приближения для расчета параметров квадрупольной деформации электронных оболочек.

Основная идея данной работы заключается в том, чтобы обосновать используемую модель остова и деформируемой оболочки для расчета многочастичного взаимодействия при описании упругих свойств в области металлизации. Конкретные расчеты проделаны для Ne и Ag.

1. Короткодействующие силы в приближении Хартри–Фока

Короткодействующий потенциал рассчитывается из первых принципов в приближении Хартри–Фока в базисе точно ортогонализированных атомных орбиталей. Неортогональность волновых функций соседних атомов кристалла приводит к появлению слагаемых в потенциальной энергии, зависящих от координат трех, четырех и т.д. ближайших атомов. Его общая форма имеет вид (расчет и обозначения см. в работах [16,19,20]):

$$W_3 = -2 \sum_{\Pi'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\Pi'} (I - S)_{s's}^{\Pi'} \alpha_{\mathbf{l}s} - 2 \sum_{\Pi'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\Pi'} \left\langle \mathbf{l}'s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle - 2 \sum_{\Pi' \mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\Pi'} P_{tt'}^{\mathbf{l}'\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}s \mathbf{l}'t \rangle, \quad (1)$$

где $V_0^{\mathbf{m}}$ – потенциал нейтрального изолированного атома; $V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}}$ – потенциал обменного межатомного взаимодействия, построенный на атомных орбиталях $\varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{l}) = |\mathbf{l}s\rangle$, центрированных на узле \mathbf{l} решетки кристалла в состоянии с номером s (\mathbf{l} и \mathbf{m} пробегают все N узлов);

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

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

Здесь и далее по тексту штрих у знака суммы означает $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$.

Для упрощения выражения (1) введем модель остова и деформируемой оболочки, поскольку все короткодействующие силы связаны с перекрытием электронных оболочек атомов. В каждой оболочке имеет смысл рассматривать только самые внешние электроны, например $2p$ для Ne и $3p$ для Ag, считая, что все внутренние образуют недеформируемый остов, экранирующий заряд ядра до $Z = 6$ [19].

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

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

Подставляя разложение (2) в выражение (1), получаем поправку третьей степени по S , содержащую трехцентровые интегралы, в виде

$$W_3 = \frac{1}{2} \sum_{\Pi' \mathbf{l}''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \left[S_{\alpha\beta}^{\Pi'} S_{\alpha\gamma}^{\Pi''} S_{\beta\gamma}^{\mathbf{l}''} \left(\varepsilon_{\gamma} + \frac{8}{|\mathbf{r}^{\Pi''}|} + \frac{2}{\left| \mathbf{r}^{\mathbf{l}''} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{\Pi''} \right|} \right) \right] +$$

$$\left. + S_{\alpha\beta}^{l'l''} S_{\alpha\gamma}^{l'l''} \left(-\frac{5}{6} L_{\beta\gamma}^{l'l''} - D_{\beta\gamma}^{l'l''} \right) - 4 S_{\alpha\beta}^{l'l''} \langle l'\beta | V_0^{l''} | l\alpha \rangle \right], \quad (3)$$

где α, β, γ пробегает значения x, y, z и нумеруют орбитали (ϕ -функции) p -электронов; атомы l, l', l'' образуют равносторонний треугольник (см. [16,21]).

Используя рассчитанные на основе таблиц [22] двухчастичные интегралы $L_{\beta\gamma}^{l'l''}, D_{\beta\gamma}^{l'l''}$ (в выражении (3)) и трехчастичный $\langle l'\beta | V_0^{l''} | l\alpha \rangle$ по приближенной форме [16], можем W_3 привести к виду, полученному в работе [21] с определенной функцией $f(l, l', l'')$:

$$W_3 = - \sum_{l'l''} \left(S(r^{l'l''}) \right)^2 f \left(\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{l''} \right| \right), \quad f \left(\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{l''} \right| \right) = \frac{S \left(\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{l''} \right| \right)}{\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{l''} \right|}, \quad (4)$$

где $S = S_{zz} + 2S_{xx}$. Ранее в работах [16,17] мы ограничивались учетом только S_{zz} .

На рис. 1 показана зависимость интегралов $S_{zz}, S_{xx} = S_{yy}$ от межатомного расстояния R для Ne и Ag. Общим свойством $\ln|S|$ является рост с уменьшением R . Как видно из рис. 1, величина $\ln|S_{xx}|$ меньше, но имеет большую скорость роста, чем величина $\ln|S_{zz}|$. Поэтому в настоящей работе будем учитывать также интегралы $S_{xx} = S_{yy}$.

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

В работе [15] были получены модули упругости Бирча B_{ij} , справедливые при любых давлениях с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек, в виде

$$\begin{aligned} B_{ij} &= B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q, \\ B_{11}^t &= K(p)(\delta G + \delta H), \quad B_{11}^q = K(p) \left(-\frac{2}{3} V_q \right), \quad K(p) = \frac{e^2}{2a^4}, \\ B_{12}^t &= K(p) \left[\frac{\delta G}{2} - \frac{V_t}{2} - \delta H \right], \quad B_{12}^q = K(p) \left(\frac{1}{3} V_q \right), \\ B_{44}^t &= K(p) \left[\frac{\delta G}{2} + \frac{V_t}{2} + \delta H \right], \quad B_{44}^q = -K(p) 4V_q, \end{aligned} \quad (5)$$

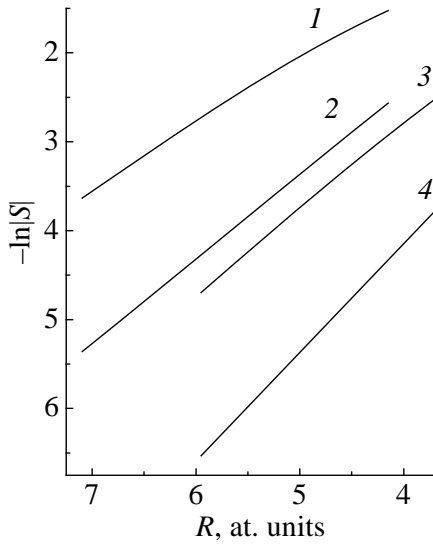


Рис. 1. Зависимость от межатомного расстояния R интегралов перекрытия орбиталей ближайших соседей: 1 – $2p_z2p_z$ и 2 – $2p_x2p_x$ для Ag; 3 – $2p_z2p_z$ и 4 – $2p_x2p_x$ для Ne

где B_{ij}^0 – модули упругости Бирча, рассчитанные нами ранее с парным потенциалом в приближении вторых соседей в модели МЗ [23]; B_{ij}^t и B_{ij}^q – вклады в модули упругости Бирча за счет трехчастичного и квадрупольного взаимодействий соответственно.

Модули упругости B_{ij} определяются главным образом парным потенциалом. Как видно из выражения (5), основную поправку в B_{12} будет вносить многочастичное взаимодействие B_{12}^t , а в B_{44} – квадрупольное B_{44}^q .

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

$$\delta H = \delta H_{zz} + 2\delta H_{xx} = -16 \frac{a^3}{e^2} S(r_0) [2S_2(r_0)f(r_1) + 3S(r_0)f_2(r_1) - 2S_1(r_0)f_1(r_1)], \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \delta G &= \delta G_{zz} + 2\delta G_{xx} = \\ &= -16 \frac{a^3}{e^2} [2S(r_0)S_3(r_0)f(r_1) + S_1^2(r_0)f(r_1) + 4S(r_0)S_1(r_0)f_1(r_1) + 9S^2(r_0)f_3(r_1)], \quad (7) \end{aligned}$$

где $S = S_{zz} + 2S_{xx}$; $r_0 = a\sqrt{2}$ – 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 по модулю аргумента.

Параметры трехчастичного взаимодействия V_t и R_t имеют следующий вид:

$$V_t = V_{zz}^t + 2V_{xx}^t = 64 \frac{a^3}{e^2} \left[S(r) \frac{a}{r_0} \frac{dS(r_0)}{dr_0} \right]_{r_0=a\sqrt{2}} \left[\frac{a}{R} \frac{df(r_1)}{dR} \right]_{R=a\sqrt{6}}, \quad (8)$$

$$R_t = R_{zz}^t + 2R_{xx}^t = -\frac{a^2}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da} > 0. \quad (9)$$

В таблице приведены параметры трехчастичного взаимодействия, рассчитанные с учетом интегралов перекрытия S_{zz}, S_{xx} для Ne и Ag. Как видно из таблицы, учет интеграла перекрытия S_{xx} вносит поправку в трехчастичные параметры $\delta H, \delta G, V_t, R_t$ от ~ 5% ($u = 0$) до ~ 50% ($u = 0.8$) для Ne и от ~ 1% ($u = 0$) до ~ 20% ($u = 0.8$) для Ag. Отметим, что трехчастичные параметры

Таблица

Безразмерные параметры трехчастичного δH_{zz} , δG_{zz} , V_{zz}^t , R_{zz}^t взаимодействия, полученные через интегралы перекрытия S_{zz}^t , S_{xx}^t для Ne и Ar в зависимости от сжатия u

u	R , at. units	$K(p)$, GPa	$S_{zz} \cdot 10^2$	$S_{xx} \cdot 10^2$	$\delta H_{zz} \cdot 10^2$	$\delta H_{xx} \cdot 10^2$	$\delta G_{zz} \cdot 10^2$	$\delta G_{xx} \cdot 10^2$	$V_{zz}^t \cdot 10^2$	$V_{xx}^t \cdot 10^2$	$R_{zz}^t \cdot 10^2$	$R_{xx}^t \cdot 10^2$
Ne												
0	5.9520	46.8852	-0.9138	0.1458	-0.0240	0.0012	0.0503	-0.0028	-0.0276	0.0015	0.0102	-0.0005
0.1	5.7466	53.9567	-1.1268	0.1874	-0.0409	0.0024	0.0843	-0.0053	-0.0463	0.0029	0.0177	-0.0009
0.2	5.5254	63.1319	-1.4095	0.2454	-0.0719	0.0049	0.1455	-0.0107	-0.0798	0.0059	0.0320	-0.0019
0.3	5.2848	75.4348	-1.7939	0.3292	-0.1315	0.0106	0.2608	-0.0229	-0.1428	0.0125	0.0601	-0.0043
0.4	5.0201	92.6476	-2.3320	0.4547	-0.2519	0.0248	0.4872	-0.0528	-0.2662	0.0288	0.1188	-0.0104
0.5	4.7241	118.1433	-3.1137	0.6527	-0.5103	0.0640	0.9571	-0.1338	-0.5213	0.0728	0.2496	-0.0276
0.6	4.3855	159.0825	-4.3057	0.9873	-1.1073	0.1886	1.9953	-0.3852	-1.0815	0.2083	0.5666	-0.0845
0.7	3.9845	233.4573	-6.2476	1.6123	-2.6126	0.6720	4.4484	-1.3343	-2.3917	0.7140	1.4168	-0.3150
0.8	3.4808	400.8628	-9.7269	2.9862	-6.7418	3.2527	10.423	-6.2220	-5.5357	3.2621	3.9740	-1.6217
Ar												
0	7.0968	23.1973	-2.6425	0.4714	-0.5026	0.0042	1.0118	-0.0090	-0.5640	0.0051	0.2206	-0.0017
0.1	6.8519	26.6961	-3.2175	0.5927	-0.8234	0.0078	1.6329	-0.0165	-0.9070	0.0093	0.3699	-0.0032
0.2	6.5881	31.2356	-3.9725	0.7598	-1.3837	0.0152	2.6920	-0.0318	-1.4906	0.0178	0.6384	-0.0063
0.3	6.3013	37.3227	-4.9830	0.9974	-2.3852	0.0313	4.5279	-0.0647	-2.4980	0.0362	1.1362	-0.0132
0.4	5.9857	45.8390	-6.3655	1.3479	-4.2257	0.0691	7.7628	-0.1404	-4.2702	0.0782	2.0906	-0.0300
0.5	5.6327	58.4535	-8.3060	1.8896	-7.6802	0.1661	13.490	-0.3305	-7.4017	0.1834	3.9794	-0.0744
0.6	5.2290	78.7089	-11.1113	2.7810	-14.217	0.4466	23.398	-0.8638	-12.819	0.4772	7.8072	-0.2080
0.7	4.7508	115.5071	-15.3018	4.3821	-26.128	1.3998	38.778	-2.6001	-21.254	1.4279	15.501	-0.6858
0.8	4.1502	198.3340	-21.7193	7.6829	-42.916	5.5269	51.391	-9.6477	-28.697	5.2451	28.568	-2.9043

δH_{xx} , δG_{xx} , V_{xx}^t , R_{xx}^t имеют противоположный знак по сравнению с δH_{zz} , δG_{zz} , V_{zz}^t , R_{zz}^t , что приводит к уменьшению абсолютной величины всех трехчастичных параметров.

Приближения для расчета параметров квадрупольного взаимодействия подробно рассмотрены в [15,18], поэтому в данной работе обсуждать их не будем.

Отклонение от СК не содержит параметров парного взаимодействия:

$$\delta = B_{12} - B_{44} - 2p = \frac{e^2}{2a^4} \left[2\delta H - V_t + \frac{1}{2}T + \frac{1}{3}V_q - 4R_t \right], \quad (10)$$

$$\delta_t = \frac{e^2}{2a^4} [2\delta H - V_t - 4R_t],$$

где δ_t – отклонение от СК за счет трехчастичного взаимодействия; V_q , T – параметры квадрупольного взаимодействия.

На рис. 2 представлены наши расчеты зависимостей модулей упругости Бирча B_{ij} от давления и эксперимент [14,12] для Ne и Ar. Видно, что согласие с экспериментом достаточно хорошее и зависит от модели расчета B_{ij}^0 (см. подробнее в [23]). Учет трехчастичного и квадрупольного взаимодействий не вносит изменений в B_{11} . Вклад этих взаимодействий в модули упругости B_{12} улучшает согласие с экспериментом [14,12].

На рис. 3 представлен модуль упругости Бирча B_{12} для ГЦК-Ne при больших давлениях, который довольно хорошо описывается как при $S = S_{zz} + 2S_{xx}$, так и в приближении $S = S_{zz}$. Видно, что B_{12} , рассчитанный нами,

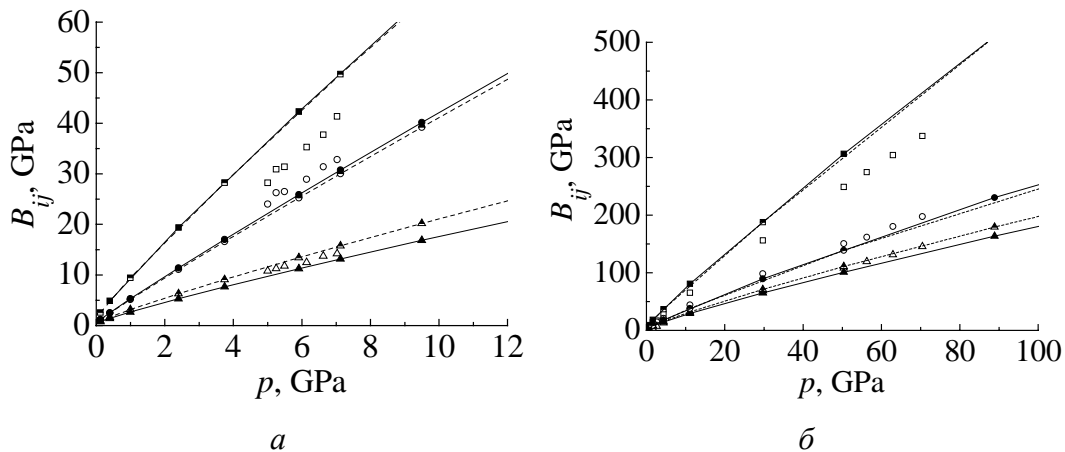


Рис. 2. Зависимость модулей упругости Бирча B_{ij} от давления для Ne (а) и Ar (б): --□-- – наш расчет B_{11}^0 , полученный в работе [23], –■– – настоящий расчет B_{11} с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий $B_{11} = B_{11}^0 + B_{11}^t + B_{11}^q$, □ – эксперимент [14,12]; --●--, –●–, ○ и --▲--, –▲–, Δ – то же для B_{12} и B_{44} соответственно

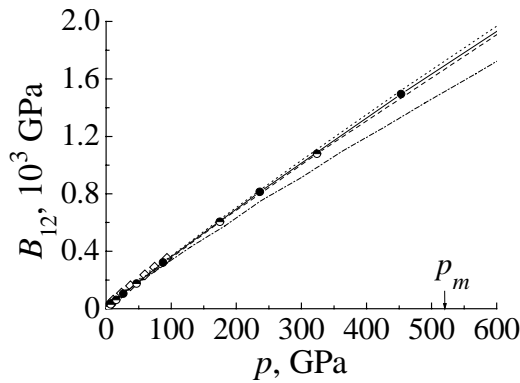


Рис. 3. Зависимость модуля упругости Бирча B_{12} от давления для Ne: $-\bullet-$ – расчет B_{12}^0 в модели МЗ [23]; $-\bullet-$ – расчет с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий $B_{12} = B_{12}^0 + B_{12}^t + B_{12}^q$ при $S = S_{zz} + S_{xx}$; \cdots – то же при $S = S_{zz}$; \diamond – расчет в DFT [24]; $-\square-$ – расчет в многочастичной модели ЕАМ с эмпирическими потенциалами [25]. Стрелкой обозначена расчетная величина давления металлизации [8]

находится в хорошем согласии с другими расчетами, такими как *ab initio* расчеты в теории функционала плотности (density functional theory – DFT) [24] и в модели встроенного атома (embedded atom method – EAM) на основе эмпирических потенциалов [25].

На рис. 4 представлены наши результаты расчета $\delta(p)$, эксперимент и для сравнения – результаты других авторов, таких как *ab initio* расчеты в DFT [24] и эмпирические расчеты в модели ЕАМ [25]. Как видно, настоящие расчеты согласуются с экспериментом [13] наилучшим образом, независимо от варианта модели расчета квадрупольного взаимодействия [15,18].

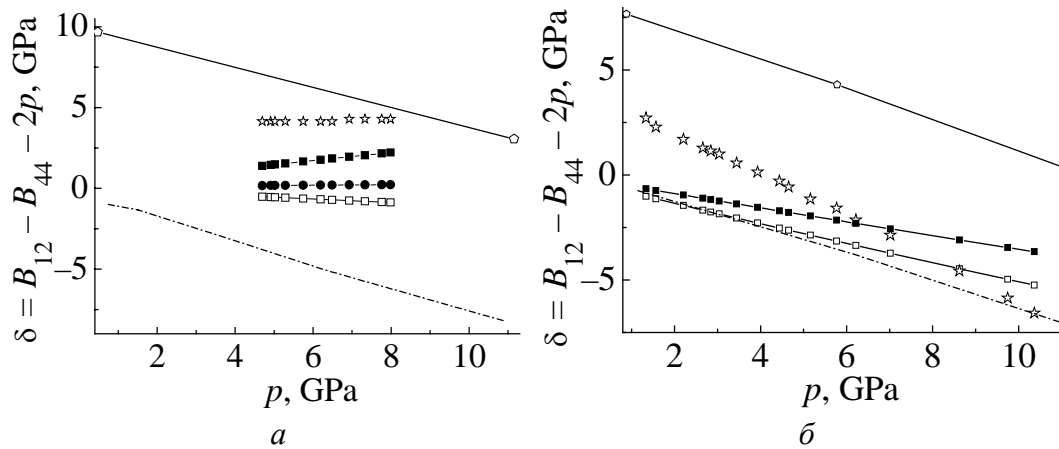


Рис. 4. Зависимость отклонения от соотношения Коши δ (10) для Ne (а) и Ar (б) от давления: $-\blacksquare-$ – настоящий расчет $\delta = \delta_t + \delta_q$ при $V_q^0 = V_q^{\text{exp}}$, $A = 0.5$ (для Ne) и $A = 0.1$ (для Ar) (см. формулу (24) в [18]); $-\bullet-$ – то же для Ne при $V_q^0 = |V_t|$, $A = 1$; $-\square-$ – настоящий расчет с учетом только трехчастичного взаимодействия δ_t ($V_q = T = 0$); $-\diamond-$ – расчет в DFT [24]; $-\cdots-$ – расчет в многочастичной модели ЕАМ с эмпирическими потенциалами [25]; \star – эксперимент [13]

Заключение

Модели, основанные на эмпирических потенциалах [25–28], можно с уверенностью применять только в той области давления, которая изучена экс-

периментально. Предсказательная ценность таких моделей в количественном плане довольно ограничена. Поэтому в области больших давлений, пока недоступных для эксперимента, предпочтительнее применять *ab initio* расчеты.

В работе [24] представлены *ab initio* расчеты, основанные на DFT и приближении локальной плотности для обменно-корреляционного потенциала. Эти расчеты описывают модули упругости КИГ в хорошем согласии с экспериментом. Однако они демонстрируют отрицательную барическую зависимость отклонения от СК для всех КИГ (Ne, Ar, Kr, Xe) с коэффициентом, прямо пропорциональным атомному весу, что противоречит эксперименту [13].

В оболочечной модели, предложенной Диком и Оверхаузером [29,30], атом рассматривался как состоящий из жесткого остова и жесткой оболочки, связанных квазиупругими силами. Это позволило ввести дипольный момент, но в отличие от нашей модели квадрупольная деформация в оболочечной модели в принципе описана быть не может.

Количественный анализ в рамках модели остова и деформируемой оболочки на основе неэмпирической версии модели К.Б. Толпыго позволил обосновать модель и приближение для расчета многочастичного взаимодействия при описании упругих свойств в области металлизации Ne и Ar. При небольших давлениях учет интеграла перекрытия S_{xx} вносит поправки порядка 10%, с увеличением давления этот вклад становится более значительным. Однако, как видно из рис. 3, учет интегралов S_{xx} существенно не изменяет модули упругости, поскольку они определяются главным образом парным потенциалом. Поэтому в дальнейших расчетах модулей упругости можно ограничиться учетом интегралов перекрытия в приближении $S = S_{zz}$. Отклонение от соотношения Коши не содержит параметры парного взаимодействия, и при больших давлениях учет S_{xx} в трехчастичных параметрах будет играть более существенную роль.

Как было отмечено ранее [15,16,18], из общего выражения (10) нельзя заранее предсказать величину и барическую зависимость $\delta(p)$ для каждого конкретного кристалла. Численный анализ показал, что в случае Ar преобладает многочастичное взаимодействие, сжатый Ar имеет отрицательное значение отклонения от соотношения Коши, абсолютная величина которого растет с повышением давления. Вклады от многочастичного и квадрупольного взаимодействий в Ne с хорошей точностью компенсируются, что обеспечивает для $\delta(p)$ положительную величину, слабо зависящую от давления.

Таким образом, проведенное исследование упругих свойств легких КИГ в неэмпирической версии модели К.Б. Толпыго позволило описать индивидуальную зависимость отклонения от соотношения Коши от давления для Ne и Ar, наблюдаемую экспериментально.

1. *M. Ross, H.K. Mao, P.M. Ball, and J.A. Xu*, J. Chem. Phys. **85**, 1028 (1986).
2. *R.J. Hemley and N.W. Ashcroft*, Phys. Today **51**, 26 (1998).
3. *A.P. Jephcoat*, Nature (London) **393**, 355 (1998).
4. *Rare Gas Solids*, J.A. Venables and M.L. Klein (eds.), Academic Press, New York (1976), V. 1 and 2.
5. *R.J. Hemley, H.K. Mao*, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 11157 (1998).
6. *D. Young*, Phase diagrams of elements, University of California Press, Berkeley (1991).
7. *N.H. March*, in: Advances in high pressure research. V. 3, R.S. Bradley (ed.), Academic Press, N.Y. (1969), p. 241.
8. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **44**, 1309 (2002).
9. *L.W. Linger, R.M. Hazen, G. Zou, H.K. Mao, P.M. Bell*, Appl. Lett. **39**, 892 (1981).
10. *I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier*, Phys. Rev. **B52**, 15165 (1995).
11. *M. Grimsditch, P. Loubeyre, and A. Polian*, Phys. Rev. **B33**, 7192 (1986).
12. *H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, and S. Sasaki*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4568 (2001).
13. *S. Sasaki, N. Wada, T. Kumi, and H. Shimizu*, J. Raman Spectroscopy **40**, 121 (2009).
14. *H. Shimizu, H. Imaeda, T. Kume, and S. Sasaki*, Phys. Rev. **B71**, 014108 (2005).
15. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **22**, № 2, 37 (2012).
16. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **20**, № 2, 15 (2010).
17. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой*, ФТВД **20**, № 3, 19 (2010).
18. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **21**, № 4, 7 (2011).
19. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **17**, 102 (1975).
20. *Е.Е. Горбенко, И.В. Жихарев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Н.В. Кузовой*, ФНТ **37**, 558 (2011).
21. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **16**, 795 (1974).
22. *F. Clementi and C. Roetti*, At. Data Nucl. Data Tables **14**, №3–4, 177 (1974).
23. *E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko*, Phys. Status Solidi **B243**, 2672 (2006).
24. *N. Tsuchiya and K. Kawamura*, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
25. *E. Pechenic, I. Kelson, G. Makov*, Phys. Rev. **B78**, 134109 (2008).
26. *P. Loubeyre*, Phys. Rev. Lett. **58**, 1857 (1987).
27. *P. Loubeyre*, Phys. Rev. **B37**, 5432 (1988).
28. *M. Aoki and T. Kurokawa*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 236228 (2007).
29. *B.G. Dick, A.W. Overhauser*, Phys. Rev. **112**, 90 (1958).
30. *W. Cochran*, Proc. Roy. Soc. (London) **A253**, 260 (1959).

I.V. Zhikharev, Ie.Ie. Gorbenko, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, K.O. Pylypenko

ELASTIC PROPERTIES OF LIGHT RARE-GAS CRYSTALS UNDER PRESSURE IN THE MODEL OF DEFORMABLE ATOMS

In the experimental study of the elastic properties of the material at high pressure, causing several specific problems that require theory developed specifically for given

conditions. These problems include the many-body and quadrupole interactions in lattice dynamics.

In this work, we construct the nonempirical version of the model of lattice dynamics with deformable atoms, which was developed by K.B. Tolpygo for rare-gas crystals. This model, within a unified approach, allows one to obtain both the short-range three-body interaction and the quadrupole interaction associated with the quadrupole-type deformation of electron shells of the atoms during the displacements of the nuclei.

Low energy of interatomic interaction of closed spherically symmetric shells results in the fact that atoms weakly deform each other. But this effect does not give grounds to ignore this deformation because only it is responsible for the bond of atoms in a crystal as seen by the example of Van der Waals forces.

On the basis of nonempirical version of Tolpygo model the quantitative analysis within the framework of core and deformed shell model allowed to ground a model and approaching for the calculation of many-body interaction at description of elastic properties in area of metallization region of Ne and Ar. Three-body interaction is specified due to the account in parameters of holdings of all overlap integrals of external p -orbitals. Research of conduct of holdings of three-body and quadrupole interactions in the Birch elastic moduli and deviation from Cauchy relation δ are conducted in the wide pressure range. Many-body interaction prevails in the case of Ar, and for compressed Ar deviation from Cauchy relation is negative, the value of which is increase with growth of pressure. Contributions from many-body and quadrupole interactions in Ne with good exactness are compensated, that provides for δ a positive value poorly depending on pressure. Agreement with the experiment of the calculated elastic moduli and deviation from Cauchy relation are good.

The present *ab initio* research of the Cauchy relation violation gave us an opportunity to recognize the nature and the correlation of forces which form the elastic properties of crystals under high pressures. The Cauchy relation violation in rare-gas crystals is conditioned with two reasons: firstly – with the three-body forces which are induced by the atom electron shells' overlapping in the crystal; secondly – with the quadrupole interaction related to the atom electron shells' deformation of the quadrupole type at the nuclei displacement.

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

Fig. 1. Interatomic distance R dependence of overlap integrals of the nearest neighbor orbitals: $1 - 2p_z 2p_z$ and $2 - 2p_x 2p_x$ for Ar; $3 - 2p_z 2p_z$ and $4 - 2p_x 2p_x$ for Ne

Fig. 2. Pressure dependence of Birch elastic moduli B_{ij} : a – for Ne; b – for Ar; $--\blacksquare--$ – the present calculation of B_{11}^0 [23]; $-\blacksquare-$ – the present calculation of B_{11} allowing for contributions of three-body and quadrupole interactions $B_{11} = B_{11}^0 + B_{11}^t + B_{11}^q$; \square – the experiment [14,12]; $--\bullet--$, $-\bullet-$, \circ and $--\blacktriangle--$, $-\blacktriangle-$, Δ – the same for B_{12} and B_{44} , respectively

Fig. 3. Pressure dependence of Birch elastic modulus B_{12} for Ne: $--\bullet--$ – B_{12}^0 calculation in M3-model [23]; $-\blacksquare-$ – calculation taking into account three-body interaction and quadrupole interaction $B_{12} = B_{12}^0 + B_{12}^t + B_{12}^q$ at $S = S_{zz} + S_{xx}$; \cdots – the same at $S = S_{zz}$; $\cdot\blacklozenge\cdot$ – calculation in DFT [24]; $---$ – calculation in many-body model EAM with empiric potentials [25]. The arrow indicates the calculated value of compression metallization [8]

Fig. 4. Pressure dependence of deviation from Cauchy relation δ (10) for Ne (*a*) and Ar (*b*): \blacksquare – the present calculation $\delta = \delta_t + \delta_q$ at $V_q^0 = V_q^{\text{exp}}$, $A = 0.5$ (for Ne) and $A = 0.1$ (for Ar) (see (24) in [18]); \bullet – the same at $V_q^0 = |V_t|$, $A = 1$ for Ne; \square – the present calculation taking into account three-body interaction δ_t ($V_q = T = 0$); $-$ – calculation in DFT [24]; $---$ – calculation in many-body model with empiric potentials [25]; \star – the experiment [13]