

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

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

КВАДРУПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ДИНАМИКЕ РЕШЕТКИ  
СЖАТЫХ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ  
В МОДЕЛИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ АТОМОВ.  
3. УПРУГИЕ СВОЙСТВА И СООТНОШЕНИЕ КОШИ ДЛЯ Kr И Xe

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

<sup>2</sup>Луганский национальный университет им. Т. Шевченко  
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

Статья поступила в редакцию 17 января 2013 года

*Развита квантово-механическая модель деформируемых и поляризуемых атомов для исследования упругих свойств кристаллов инертных газов (КИГ) Kr и Xe в широком интервале давлений. Показано, что наблюдаемое отклонение от соотношения Коши (СК)  $\delta(r)$  в этих кристаллах невозможно адекватно воспроизвести, учитывая только многочастичное взаимодействие. Индивидуальная зависимость  $\delta(r)$  для каждого из кристаллов есть результат двух конкурирующих взаимодействий – многочастичного и квадрупольного, проявляющегося в квадрупольной деформации электронных оболочек атомов при смещениях ядер. Вклады от этих взаимодействий в Kr и Xe с хорошей точностью компенсируются, что обеспечивает для  $\delta(r)$  величину, слабо зависящую от давления в хорошем согласии с экспериментальными данными.*

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

*Розвинуто квантово-механічну модель атомів, що можуть деформуватися та поляризуватися, для дослідження пружних властивостей кристалів інертних газів (КИГ) Kr та Xe у широкому інтервалі тиску. Показано, що відхилення від співвідношення Коші (СК)  $\delta(r)$ , яке спостерігається в цих кристалах, неможливо адекватно відтворити з урахуванням тільки багаточасткової взаємодії. Індивідуальна залежність  $\delta(r)$  для кожного з кристалів являє собою результат двох конкуруючих взаємодій – багаточасткової та квадрупольної, що проявляється в деформації електронних оболонок атомів при зсувах ядер. Внески від цих взаємодій у Kr та Xe з хорошою точністю компенсуються, що забезпечує для  $\delta(r)$  величину, яка слабо залежить від тиску у доброму узгодженні з експериментальними даними.*

**Ключові слова:** кристали інертних газів, деформація електронних оболонок, квадрупольна взаємодія, багаточасткова взаємодія, високий тиск, короткодійоче відштовхування, співвідношення Коші

## 1. Введение

Многочисленные теоретические [1–9] и экспериментальные [10–17] исследования упругих свойств КИГ при высоких давлениях связаны с тем, что эти кристаллы применяются в качестве передаточных сред в ячейках алмазных наковален [18].

В 2009 г. вышла статья Сасаки и др. [10], которая вместе с предыдущими публикациями [11–13] завершила цикл особо точных измерений упругих свойств КИГ под давлением. Авторы [11] получили большое отклонение от соотношения Коши  $\delta$  для Ag в области давлений до 70 GPa. Эти измерения подтвердили тот факт, что межатомное взаимодействие в ГЦК КИГ не может быть описано в рамках моделей двухчастичных потенциалов с центральным взаимодействием атомов.

Как правило, для кристаллов с любым типом химической связи (металлы, диэлектрики, полупроводники) основной причиной нарушения СК считается многочастичное взаимодействие. Сделаны многочисленные попытки прийти к согласию с экспериментом для теоретической величины  $\delta$ , рассчитанной в рамках феноменологического, а также микроскопического описания непарных сил (см., напр., [19,1–4,7] и ссылки там).

Так, самой распространенной многочастичной моделью является модель Лубера [20,21], в которой авторы объединили парный потенциал Азиза–Чена [22] с трехчастичными членами: короткодействующим обменным взаимодействием Слейтера–Кирквуда [23] и дальнедействующим Аксилера–Тейлера [24]. В рамках этой модели с хорошей точностью был предсказан ГЦК–ГПУ переход в КИГ [21]. Фрейман и Третьяк использовали модель Лубера для получения уравнения состояния инертных газов ряда Ne–Xe, которые находятся в прекрасном согласии с экспериментом в мегабарном диапазоне [25]. Несмотря на эти успехи в моделировании энергии связи при высоком давлении, упругие свойства КИГ не могут быть адекватно описаны в рамках вышеуказанных публикаций.

В работе [2] многочастичный потенциал на основе полуэмпирической модели встроенного атома (embedded atom method – EAM) используется для изучения упругих свойств сжатых КИГ. Модель базируется на парном потенциале Букингема [6], параметры которого подбирались под экспериментальное уравнение состояния в области высокого давления. Многочастичный член трактуется как эмпирическая поправка в упругие свойства. Параметры этой поправки подгонялись под значение сдвигового модуля  $B_{44}$ , взятого из эксперимента или *ab initio* расчетов в теории функционала плотности (density functional theory – DFT). Модель встроенного атома воспроизводит упругие свойства КИГ и отклонение от СК в широком интервале давлений.

В работе [1] представлены *ab initio* расчеты, основанные на теории функционала плотности DFT и приближении локальной плотности для обменно-корреляционного потенциала. Эти расчеты описывают модули упругости КИГ в хорошем согласии с экспериментом. При этом демонстрируют отри-

цательную барическую зависимость отклонения от СК для всех КИГ (Ne, Ar, Kr, Xe) с коэффициентом, прямо пропорциональным атомному весу, что противоречит эксперименту [10]. В эксперименте для  $\delta$  последовательность  $\delta_{\text{Ne}} > \delta_{\text{Ar}} > \delta_{\text{Kr}} > \delta_{\text{Xe}}$  наблюдается только при нулевом давлении. С ростом давления, как показано в [10], наблюдается индивидуальная зависимость  $\delta$  от давления, а именно  $\delta_{\text{Ne}} > \delta_{\text{Kr}} > \delta_{\text{Xe}} > \delta_{\text{Ar}}$  при  $p \geq 0$ . Авторы [10] отмечают, что *ab initio* расчеты в DFT [1] даже качественно не воспроизводят отклонение от соотношения Коши  $\delta(p)$ .

Это связано с тем, что помимо многочастичных взаимодействий к нарушению СК, как впервые показал Херпин [26], приводят и взаимодействия, связанные с деформацией электронных оболочек атомов.

В предыдущих работах [27–32] все взаимодействия, приводящие к нарушениям СК, исследованы из первых принципов в рамках динамической теории кристаллических решеток с учетом деформации электронных оболочек, разработанной К.Б. Толпыго для ионных кристаллов [33,34] и КИГ [35]. Было показано, что отклонение от СК в диэлектриках (в ионных и ван-дер-ваальсовых кристаллах) связано с такими причинами, как многочастичное и квадрупольное взаимодействия. Первое взаимодействие является наиболее важным в ионных кристаллах, и оба взаимодействия играют важную роль в КИГ.

Данная работа представляет собой продолжение цикла работ «Квадрупольное взаимодействие в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов» [36,37]. Цель этой работы на основании общей теории, представленной в [36], и модели, разработанной в [37], провести исследование упругих свойств при больших давлениях тяжелых КИГ. Проанализированы соотношения Коши в широком интервале давлений для Kr и Xe.

## 2. Модули упругости Бирча в модели деформируемых атомов

Используя метод длинных волн [38] из уравнений колебаний (см. [29] и ссылки там), можно найти выражения для модулей упругости Бирча  $B_{ij}$ , справедливые при любых давлениях [39–41] с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек. Дальнодействующие трехчастичные силы [24] 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

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

Здесь введены следующие безразмерные параметры короткодействующих сил между ближайшими соседями:

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

где  $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$ .

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

$$F = H_0(2a), \quad E = G_0(2a), \quad B = \frac{6C}{a^5 e^2}.
 \tag{3}$$

Трехчастичные поправки  $\delta H$  и  $\delta G$ , приводящие к нецентральности парного взаимодействия, получены на основе выражения для  $W_3$  (см. формулу (6) в [37]):

$$\delta H = -\frac{16a^3}{e^2} S(r_0) [2S_2(r_0)f(r_1) + 3S(r_0)f_2(r_1) - 2S_1(r_0)f_1(r_1)],
 \tag{4}$$

$$\delta G = -\frac{16a^3}{e^2} [2S(r_0)S_3(r_0)f(r_1) + S_1^2(r_0)f(r_1) + 4S(r_0)S_1(r_0)f_1(r_1) + 9S^2(r_0)f_3(r_1)],
 \tag{5}$$

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

Параметр трехчастичного взаимодействия

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

Параметры квадрупольного взаимодействия  $V_q$ ,  $T$  и безразмерная поляризуемость  $b$  имеют вид [29,36]:

$$V_q = \frac{b(2W - U)^2}{1 + 0.32673b}, \quad T = \frac{8bW^2}{1 - 0.0661b}, \quad b = \frac{2\beta_{44}}{a^5},
 \tag{7}$$

здесь  $W$  и  $U$  выражаются через единственную отличную от нуля компоненту тензора  $D_{\alpha\beta}^l$  [36]:

$$U = \frac{1}{e} \left[ \frac{a}{\sqrt{2}} \frac{dD_{xx}(r)}{dr} \Big|_{r_0} - D_{xx}(r_0) \right], \quad W = \frac{1}{e} \left[ \frac{a}{\sqrt{2}} \frac{dD_{xx}(r)}{dr} \Big|_{r_0} + D_{xx}(r_0) \right], \quad (8)$$

$$D_{\alpha\beta}^l = \frac{1}{\beta_{44}} \sum_i \sum_{l'}^{n,n} \frac{\langle \psi_0^l | \hat{Q}_{\alpha\beta}^l | \psi_i^l \rangle \langle \psi_i^l \psi_0^{l'} | \hat{H}_{sr}^{l'} | \psi_0^l \psi_0^{l'} \rangle + c.c.}{E_i - E_0}. \quad (9)$$

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

$$\langle \psi_i^l \psi_0^{l'} | \hat{H}_{sr}^{l'} | \psi_0^l \psi_0^{l'} \rangle = \int \psi_i^l(\mathbf{r} \dots) \psi_0^{l'}(\mathbf{r}' \dots) \hat{H}_{sr}^{l'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left( 1 - \frac{1}{2} \hat{P}_{12} \right) \psi_0^l(\mathbf{r} \dots) \psi_0^{l'}(\mathbf{r}' \dots) d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (10)$$

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

### 3. Расчет упругих свойств тяжелых кристаллов инертных газов под давлением

Как видно из (7)–(8), зависимость  $V_q, T$  от сжатия определится 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:

$$D_{\alpha\beta} \propto \langle \psi_i^l \psi_0^{l'} | \hat{H}_{sr}^{l'} | \psi_0^l \psi_0^{l'} \rangle \propto V_{sr}.$$

Положим, следуя работам [42,43]:

$$V_{sr} \approx A_i \frac{S^2(r^{l'})}{|\mathbf{r}^{l'}|}, \quad (11)$$

где  $|\mathbf{r}^{l'}|$  – расстояние между атомами  $l$  и  $l'$  (для ближайших соседей  $|\mathbf{r}^{l'}| = a\sqrt{2}$ );  $A_i$  – некий коэффициент, слабо зависящий от давления [30,37].

Положим  $T = 8V_q$ . В этом случае мы пренебрегли слагаемыми  $0(S^4)$ , поскольку при учете многочастичного взаимодействия (см. формулу (23) в [28]) мы ограничились членом  $W_3$ . Тогда отклонение от СК за счет квадрупольной деформации электронной оболочки  $\delta_q$  примет вид (см. формулы (17), (22) и (24) в [37]):

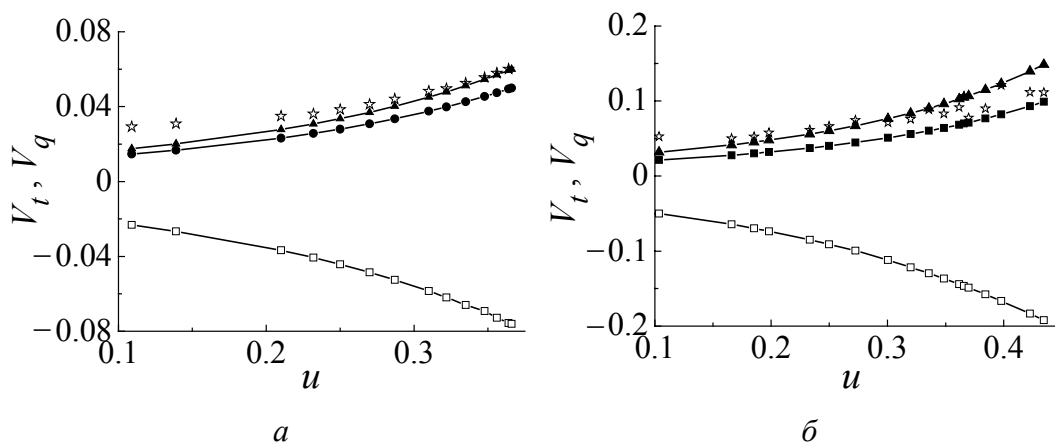
$$\delta_q(p) = \frac{13}{3} \frac{e^2}{2a^4} V_q(p), \quad V_q(p) = A_i V_q^0 \frac{S^2/|\mathbf{r}^{l'}|}{S_0^2/(a_0\sqrt{2})}, \quad (12)$$

где  $V_q^0$  и  $S_0$  – соответственно параметр квадрупольной деформации электронных оболочек и интеграл перекрытия при  $p = 0$ .

До сих пор теория не содержала подгоночных параметров, так как все параметры двух- ( $H_0, G_0, F, E$ ) и трехчастичного ( $\delta H, \delta G, V_t, R_t$ ) взаимодействий мы могли рассчитать с достаточной точностью индивидуально для каждого кристалла ряда Ne–Xe. Для квадрупольного параметра  $V_q$  найдена функциональная зависимость, но определить абсолютную величину в настоящее время не представляется возможным. Поэтому, как и в случае Ne [30,37], в дальнейших расчетах предлагаем взять за основу начальное значение параметра  $V_q^0$  ( $p \approx 0$ ) из экспериментального  $\delta_{\text{exp}}^0$ :

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

На рис. 1,а,б показаны трехчастичный параметр  $V_t$  и параметр  $V_q$  при вариации  $A_i$  (12) в зависимости от сжатия  $u = \Delta V/V_0$  ( $\Delta V = V_0 - V(p)$ , где  $V_0$  – объем при  $p = 0$ ) для Kr (а) и Xe (б) соответственно. Наилучшее согласие с  $V_q^{\text{exp}}$  получается при  $A_i = 0.6$  для Kr и  $A_i = 0.45$  для Xe.



**Рис. 1.** Зависимость трехчастичного параметра  $V_t$  и квадрупольного параметра  $V_q$  при различных коэффициентах  $A_i$  от сжатия для Kr (а) и Xe (б):  $\blacktriangle, \bullet, \blacksquare$  – рассчитанные квадрупольные параметры  $V_q$  с коэффициентами  $A_i = 0.6, 0.5, 0.4$  (12) соответственно;  $\square$  – трехчастичный параметр  $V_t$  (6);  $\star$  –  $V_q$ , рассчитанное по формуле (13) при  $\delta = \delta_{\text{exp}}$  [10]

Параметры, необходимые для расчета модулей упругости  $B_{ij}$  (1) и отклонения от СК (см. далее раздел 4), приведены в таблице для Kr и Xe (для сравнения представлены параметры парного взаимодействия, определяемые выражениями (2), (3) (см. также [41])). Как видно из таблицы, параметры  $V_q$  и трехчастичные параметры имеют один порядок. Относительная роль трехчастичного взаимодействия растет от Kr (4.7%) к Xe (7.4%). В работе [44] вклад трехчастичного взаимодействия в энергию связи для Xe составляет 7%, что находится в хорошем согласии с нашими расчетами.

Таблица  
 Безразмерные параметры парного короткодействия  $H_0, G_0, F, E$  (модель МЗ), трехчастичного  $\delta G, \delta H, R_r, V_r$  и электрон-фононного  $V_q$  взаимодействий в зависимости от сжатия и

$u$	$p, \text{GPa}$	$K(p), \text{GPa}$	$H_0 \cdot 10^2$	$G_0 \cdot 10^2$	$F \cdot 10^2$	$E \cdot 10^2$	$\delta G \cdot 10^2$	$\delta H \cdot 10^2$	$R_r \cdot 10^2$	$V_r \cdot 10^2$	$V_q \cdot 10^2$
<b>Kr:</b> $V_q^0 = V_q^{\text{exp}} = 0.029$ ( $p = 0.6163 \text{ GPa}$ ), $A_i = 0.6$											
0	0.003	18.138	-6.700	55.500	-0.004	0.320	2.616	-1.297	0.579	-1.437	1.102
0.1	0.543	20.874	-10.500	80.840	-0.030	0.760	4.064	-2.063	0.946	-2.234	1.687
0.2	1.749	24.423	-16.640	119.350	-0.110	1.710	6.387	-3.336	1.579	-3.512	2.650
0.3	4.468	29.183	-26.830	179.630	-0.300	3.770	10.154	-5.484	2.693	-5.582	4.286
0.4	10.870	35.842	-44.420	277.880	-0.790	8.400	14.549	-9.136	4.680	-8.913	7.181
0.5	27.190	45.705	-76.560	447.440	-2.080	19.036	26.125	-15.562	8.368	-14.39	12.551
0.55	44.313	52.598	-102.69	579.961	-3.441	30.030	32.861	-20.279	11.225	-18.11	16.909
0.6	74.576	61.543	-140.40	766.380	-5.790	47.560	40.886	-26.341	15.068	-22.55	23.108
0.65	131.174	73.536	-196.82	1038.48	-10.03	77.446	49.822	-33.878	20.132	-27.49	32.088
0.7	245.234	90.315	-285.25	1455.30	-18.02	130.91	58.363	-42.708	26.543	-32.33	45.340
0.72	322.076	99.018	-334.89	1685.91	-23.11	163.73	60.996	-46.353	29.412	-33.88	52.331
<b>Xe:</b> $V_q^0 = V_q^{\text{exp}} = 0.05$ ( $p = 0.451 \text{ GPa}$ ), $A_i = 0.45$											
0	-0.034	13.104	-9.690	82.620	-0.130	0.490	6.155	-3.051	1.401	-3.300	1.569
0.1	0.527	15.080	-15.300	118.300	-0.140	0.160	9.072	-4.767	2.246	-5.042	2.354
0.2	1.740	17.645	-24.100	169.400	-0.110	0.810	13.801	-7.433	3.619	-7.628	3.618
0.3	4.349	21.083	-38.100	243.110	0.050	3.370	21.103	-11.744	5.938	-11.61	5.717
0.4	10.096	25.894	-60.490	349.730	-0.600	9.760	32.117	-18.717	9.889	-17.66	9.330
0.5	23.454	33.020	-97.140	505.280	-2.340	26.010	47.859	-29.790	16.601	-26.38	15.813
0.55	36.372	38.000	-123.85	609.135	-4.278	42.335	49.701	-34.064	19.896	-28.34	20.783
0.6	57.653	44.462	-158.80	737.480	-7.760	69.540	67.202	-45.939	27.434	-37.01	27.981
0.65	94.445	53.126	-205.19	901.036	-14.18	116.29	75.048	-55.249	34.473	-41.55	37.874

Модули упругости Бирча  $B_{ij}$  (1) можно представить как

$$\begin{aligned}
 B_{ij} &= B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q, \\
 B_{11}^t &= K(p)(\delta G + \delta H), \quad B_{11}^q = K(p)\left(-\frac{2}{3}V_q\right), \quad K(p) = \frac{e^2}{2a^4}, \\
 B_{12}^t &= K(p)\left[\frac{\delta G}{2} - \frac{V_t}{2} - \delta H\right], \quad B_{12}^q = K(p)\left(\frac{1}{3}V_q\right), \\
 B_{44}^t &= K(p)\left[\frac{\delta G}{2} + \frac{V_t}{2} + \delta H\right], \quad B_{44}^q = -K(p)4V_q.
 \end{aligned} \tag{14}$$

Здесь  $B_{ij}^0$  – рассчитанные нами ранее модули упругости Бирча с парным потенциалом в моделях М1 и М3 [41], где  $W_2$  рассчитывается в приближении  $S^2$ . Кроме того, в модели М3 переопределена константа Ван-дер-Ваальса  $C \rightarrow C(1 - A \exp(-\beta r))$  и учтены в расчетах короткодействующих сил «вторые» соседи [41]. В самой простой модели М1  $A = \beta = 0$  и учтены только первые соседи.

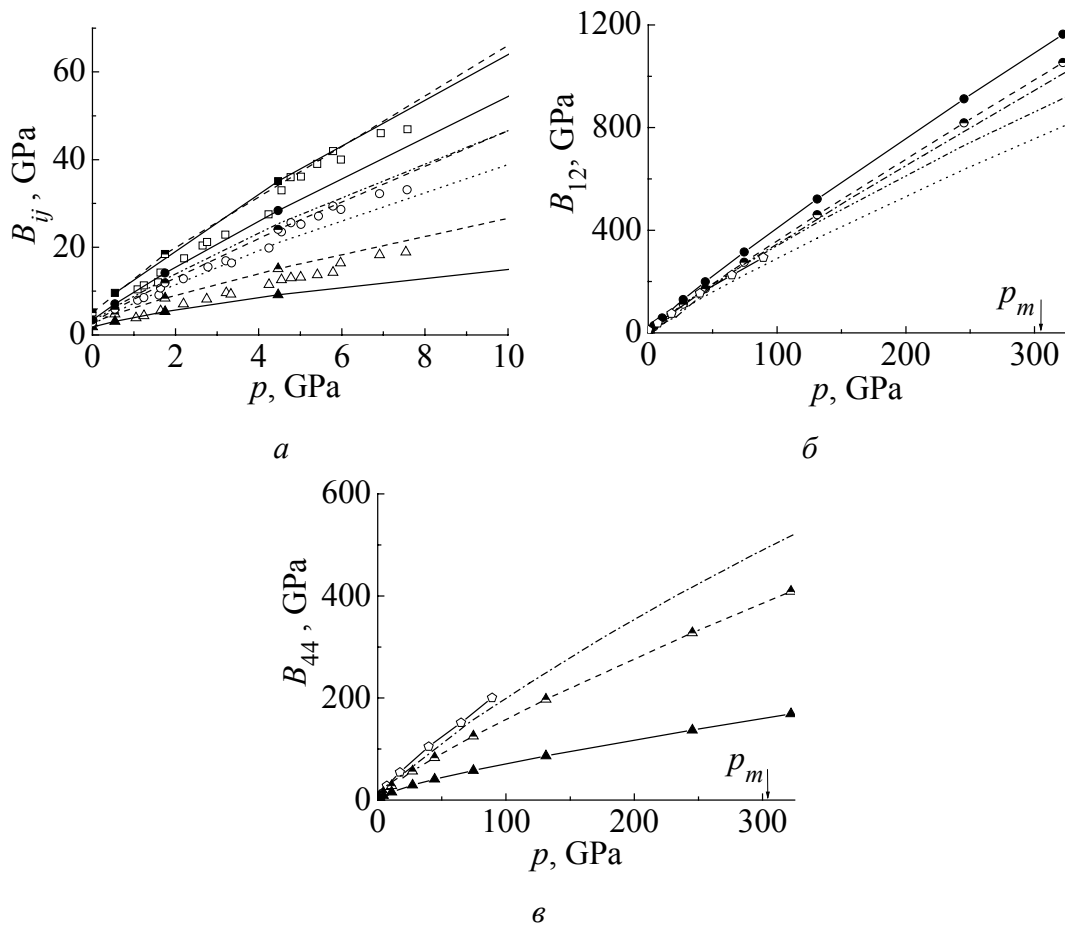
Как видно из таблицы и выражения (14), вклады  $B_{11}^t$  и  $B_{11}^q$  в значительной степени компенсируются, модуль  $B_{11} \approx B_{11}^0$ . Основное отличие  $B_{12}$  от  $B_{12}^0$  определяется вкладом трехчастичного взаимодействия  $B_{12}^t$ , которое положительно. Вклад в сдвиговый модуль  $B_{44}$  за счет квадрупольной деформации электронных оболочек атома  $B_{44}^q < 0$  и значительно больше по величине, чем  $B_{44}^t$  ( $|B_{44}^q| > |B_{44}^t|$ ). Данный анализ справедлив для всех КИГ при любых давлениях. Однако сравнительная величина вкладов  $B_{ij}^t$  и  $B_{ij}^q$  растет в ряду Ne, Kr, Xe [28,30,45]. Наиболее наглядно суммарные вклады трехчастичного и квадрупольного взаимодействий в модули упругости  $B_{ij}$  представлены на рис. 2 и 3.

На рис. 2,а–в и 3,а–в показаны модули упругости Бирча для Kr и Xe. Согласие теории и эксперимента для модулей упругости хорошее и зависит от модели расчета  $B_{ij}^0$ . Модель М1 лучше всего подходит в качестве базовой для расчета  $B_{12}^0$ . Учет добавок  $B_{12}^t$  и  $B_{12}^q$  улучшает согласие теории и эксперимента. На основе модели М3 рассчитанные  $B_{ij}^0$  лучше всего согласуются с экспериментом для Xe, а учет трехчастичного взаимодействия и квадрупольной деформации электронных оболочек несколько ухудшает это согласие.

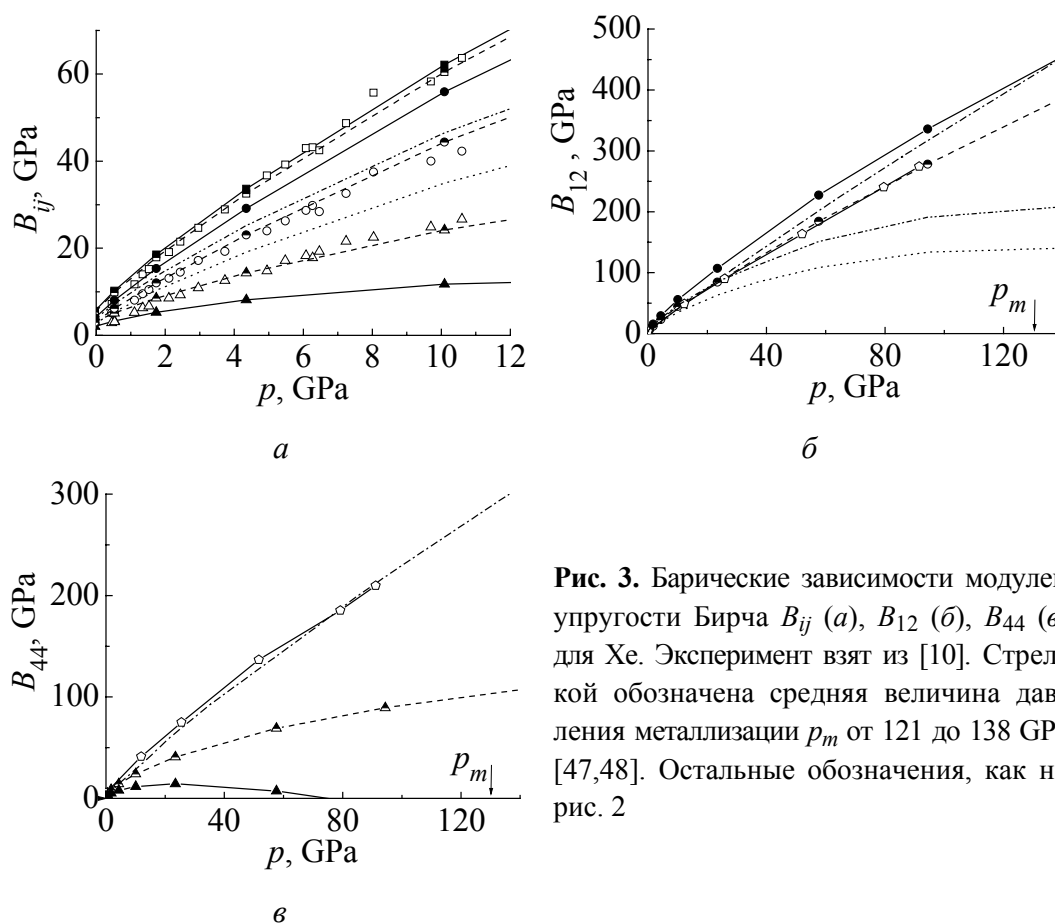
Модули  $B_{12}$  и  $B_{44}$  представлены в широком интервале давлений до области металлизации (см. рис. 2,б,в и 3,б,в). Наши результаты для  $B_{12}$  и результаты других авторов (*ab initio* расчеты в DFT [1], расчеты с помощью метода



встроенного атома ЕАМ на основе эмпирических потенциалов [2]) хорошо согласуются между собой при не слишком больших давлениях. Как видно из рис. 2,б и 3,б, расчет  $B_{12}$  в модели ЕАМ ложится в интервал между нашими результатами, полученными в моделях М1 и М3. Наши расчеты  $B_{44}$  с учетом деформации электронных оболочек  $B_{44}^q$  и трехчастичного взаимодействия  $B_{44}^t$  ложатся ниже, чем расчеты  $B_{44}$  в DFT и эмпирической модели ЕАМ с учетом только трехчастичного взаимодействия. Однако именно учет  $B_{44}^q$  обеспечивает  $B_{44} \leq 0$  при 75 GPa, что соответствует переходу Хе из ГЦК- в ГПУ-фазу [47].



**Рис. 2.** Барические зависимости модулей упругости Бирча  $B_{ij}$  (а),  $B_{12}$  (б),  $B_{44}$  (в) для Кг: --■--- расчеты  $B_{11}^0(M3)$  в модели М3 [41]; ■ – настоящий расчет  $B_{11}$  с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий  $B_{11} = B_{11}^0 + B_{11}^t + B_{11}^q$ ; □ – эксперимент [11]; ●, ●, ○ и --▲-- , ▲, Δ – то же для  $B_{12}$  и  $B_{44}$  соответственно; ... – расчеты  $B_{12}^0(M1)$  в модели М1; - - - - расчет  $B_{12}$  в модели М1 с учетом  $B_{12}^t$  и  $B_{12}^q$ ; - - - - расчет в многочастичной модели ЕАМ [2]; -○-○ – расчет в DFT [1]. Стрелкой обозначена расчетная величина давления металлизации  $p_m = 310$  GPa [46]



**Рис. 3.** Барические зависимости модулей упругости Бирча  $B_{ij}$  (а),  $B_{12}$  (б),  $B_{44}$  (в) для Хе. Эксперимент взят из [10]. Стрелкой обозначена средняя величина давления металлизации  $p_m$  от 121 до 138 GPa [47,48]. Остальные обозначения, как на рис. 2

Представленные на рис. 2 и 3 зависимости показывают, что достаточно хорошее согласие с экспериментом модулей  $B_{ij}$  можно получить как с помощью *ab initio* расчетов, так и с использованием эмпирических потенциалов. Более того, наши расчеты  $B_{ij}^0$  в модели МЗ на основе парного потенциала [41] также хорошо согласуются с экспериментальными  $B_{ij}$ . Основным критерием правильности построения теории в данном случае может служить адекватное воспроизведение экспериментальной барической зависимости отклонения от СК  $\delta(p)$ .

#### 4. Соотношение Коши в тяжелых кристаллах под давлением

Если предположить, что атомы (ионы) решетки взаимодействуют друг с другом посредством парных центральных сил и каждый атом является центром симметрии, между модулями упругости кристалла существуют точные математические соотношения, называемые соотношениями Коши. Для кубических кристаллов они сводятся к одному

$$C_{12} - C_{44} = 0,$$

где  $C_{ik}$  – упругие модули типа Браггера. Подчеркнем, что данное соотношение справедливо при указанных предположениях также для кристаллов в

напряженных состояниях. Тогда СК удобнее записать через упругие модули  $B_{ik}$  типа Бирча в виде

$$B_{12} - B_{44} = 2p,$$

справедливом при любых значениях давления  $p$ .

Однако экспериментально установлено нарушение СК для всех типов кристаллов: металлов, полупроводников и изоляторов.

Из условия равновесия

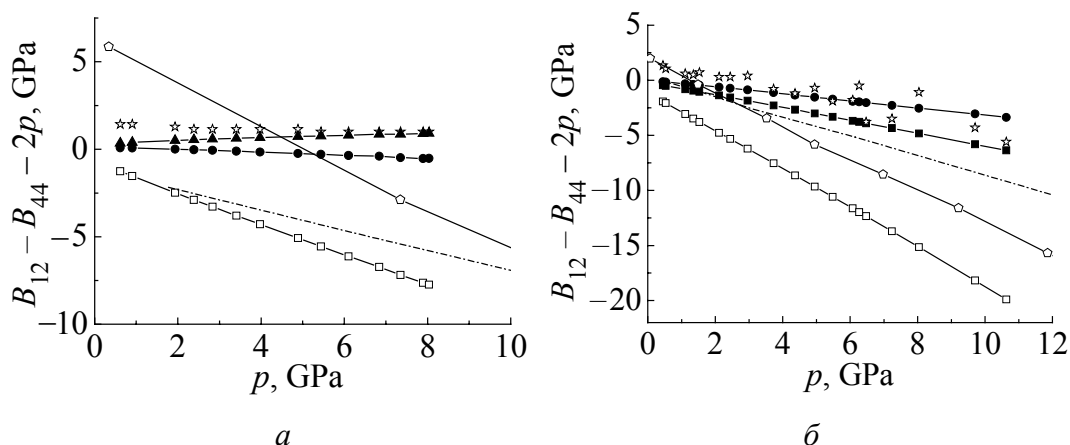
$$H + 2F = -0.301123B - \delta H + 2R_t, \quad R_t = \frac{a^2}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da} > 0 \quad (15)$$

следует, что отклонение от СК не будет содержать параметры парного взаимодействия ( $H_0, G_0, B$ ):

$$\begin{aligned} \delta(p) = B_{12} - B_{44} - 2p &= \frac{e^2}{2a^4} \left[ 2\delta H - V_t + \frac{1}{2}T + \frac{1}{3}V_q - 4R_t \right], \\ \delta_t &= \frac{e^2}{2a^4} [2\delta H - V_t - 4R_t], \quad R_t = -\frac{a^2}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da} > 0, \end{aligned} \quad (16)$$

где  $\delta_t$  – отклонение от СК только за счет трехчастичного взаимодействия. На основании выражений (4)–(6) и того факта, что интеграл перекрытия внешних  $p$ -орбиталей  $S < 0$ , получим  $\delta G > 0$ ,  $\delta H < 0$ ,  $V_t < 0$  для всех КИГ при любых давлениях. Параметры квадрупольного взаимодействия  $V_q > 0$ ,  $T > 0$  по определению (7). Таким образом, из общих соображений трудно оценить величину и знак  $\delta_t$ , а значит, и общее значение отклонения от СК  $\delta$ . Конкретный расчет для каждого кристалла ряда Ne–Xe дает индивидуальную зависимость  $\delta(p)$ , что позволяет определить природу и соотношение сил, формирующих упругие свойства при высоких давлениях.

На рис. 4,а,б представлены барические зависимости отклонения от соотношения Коши  $\delta$  для тяжелых КИГ. Как видно из данных рисунков, учет только трехчастичного взаимодействия приводит к более сильной «отрицательной зависимости»  $\delta(p)$  по сравнению с наблюдаемой в эксперименте [10] (подобно *ab initio* расчетам в DFT [1]). Наши расчеты  $\delta(p)$  с учетом квадрупольного взаимодействия хорошо согласуются с экспериментальными данными. В Kг и Хе полученная величина  $\delta$  имеет слабую зависимость от давления, что существенно отличает наши результаты от результатов других авторов [1,2]. Результаты *ab initio* расчета в DFT [1] и эмпирической модели ЕАМ [2] близки к эксперименту только при  $p = 0$ , с увеличением давления наблюдается принципиальное расхождение. Близость настоящих расчетов  $\delta(p)$  при различных  $A_i$  и  $V_q^0$  к  $\delta_{\text{exp}}$  для всего ряда КИГ демонстрирует устойчивость модели и контролируемость сделанных приближений.



**Рис. 4.** Барические зависимости отклонения от соотношения Коши  $\delta(p)$  для Kr (а) и Xe (б); ▲, ●, ■ – настоящие расчеты  $\delta = \delta_t + \delta_q$  при  $V_q^0 = V_{\text{exp}}^0$ ,  $A_i = 0.6, 0.5, 0.4$  соответственно; □ – расчет с учетом только трехчастичного взаимодействия  $\delta_q = 0$ ; - - - – расчет в многочастичной модели EAM [2]; -○- – расчет в DFT [1]; ☆ – эксперимент [11]

## 5. Заключение

Представленные результаты (см. также [41]) расчетов модулей Бирча  $B_{ij}$  показывают, что для их адекватного описания достаточно использовать эффективный полуэмпирический парный потенциал ( $B_{ij}^0$  в модели М3). Модель М3 содержит подгоночные параметры  $A$  и  $\beta$  в переопределенной константе Ван-дер-Ваальса  $C \rightarrow C(1 - A \exp(-\beta r))$ , которые позволяют эффективно учесть многочастичное взаимодействие, деформацию электронных оболочек и другие эффекты. В настоящей работе проведено *ab initio* исследование многочастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале отталкивания в рамках динамической теории кристаллических решеток с деформируемыми атомами (неэмпирическая версия модели К.Б. Толпыго). Как показал расчет  $B_{12}(p)$  для Kr и Xe на основе модели М1 (без подгоночных параметров), мы успешно можем использовать неэмпирический парный потенциал  $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$  и неэмпирический трехчастичный потенциал  $W_3$  (см. формулы (30) и (37) в [31]) вместо эффективного полуэмпирического парного потенциала [41]. Это понятно, поскольку неэмпирические потенциалы  $V_{sr}$  хорошо согласуются с соответствующими эмпирическими потенциалами. В работе [28] такое согласие продемонстрировано для Ne. Простая форма для трехчастичного потенциала, полученная на основе расчета точного выражения  $W_3$  (см. формулу (25) в [28]), позволяет индивидуально рассчитывать параметры трехчастичного взаимодействия через интегралы перекрытия атомных орбиталей внешних  $p$ -электронов.

Количественный анализ вкладов трехчастичного  $\delta_t$  и квадрупольного  $\delta_q$  взаимодействий в отклонение от СК показал, что при  $p > 0$  для адекватного

описания экспериментальной зависимости  $\delta(p)$  в тяжелых КИГ необходимо учитывать деформацию электронных оболочек в квадрупольном приближении.

Подчеркнем, что  $\delta(p)$  не зависит от параметров двухчастичного потенциала. Это делает его незаменимым тестом для проверки *ab initio* роли многочастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек.

Таким образом, показано, что нарушение соотношения Коши в КИГ обусловлено двумя причинами: во-первых, трехчастичными силами, вызванными перекрытием электронных оболочек атома в кристалле; во-вторых, квадрупольным взаимодействием, связанным с деформацией электронных оболочек атома квадрупольного типа при смещении ядер.

В заключение отметим, что полученные в настоящей работе и в [28,30,45] параметры с уверенностью можно использовать в дальнейших расчетах динамической матрицы для определения энергии фононов, термодинамических величин и других свойств КИГ при высоких давлениях.

1. T. Tsuchiya and K. Kawamura, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
2. E. Pechenic, I. Kelson, G. Makov, Phys. Rev. **B78**, 134109 (2008).
3. M. Aoki and T. Kurokawa, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 236228 (2007).
4. T. Iitaka and T. Ebisuzaki, Phys. Rev. **B65**, 012103 (2001).
5. L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
6. A.B. Belonoshko, R. Ahuja, and B. Johansson, Phys. Rev. Lett. **87**, 165505 (2001).
7. F. Occeli, M. Krisch, P. Loubeyre, F. Sette, R. Le Toullec, C. Masciovecchio, J.P. Rueff, Phys. Rev. **B63**, 224306 (2001).
8. R. Ramirez, C.P. Herrero, Phys. Rev. **B72**, 024303 (2005).
9. J.S. Tse, V.P. Shpakov, V.R. Belostudov, Phys. Rev. **B58**, 2365 (1998).
10. S. Sasaki, N. Wada, T. Kumi, and H. Shimizu, J. Raman Spectroscopy **40**, 121 (2009).
11. H. Shimizu, N. Saitoh, and S. Sasaki, Phys. Rev. **B57**, 230 (1998).
12. H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, and S. Sasaki, Phys. Rev. Lett. **86**, 4568 (2001).
13. H. Shimizu, H. Imaeda, T. Kume, and S. Sasaki, Phys. Rev. **B71**, 014108 (2005).
14. W.S. Gornall, B.P. Stoicheff, Phys. Rev. **B4**, 4518 (1971).
15. M. Grimsditch, P. Loubeyre, and A. Polian, Phys. Rev. **B33**, 7192 (1986).
16. A. Polian, J.V. Besson, M. Grimsditch, and W.A. Grosshans, Phys. Rev. **B39**, 1332 (1989).
17. M.S. Anderson and C.A. Swenson, J. Phys. Chem. Solids **36**, 145 (1975).
18. R.J. Hemley and H.K. Ashcroft, Phys. Today **51**, 26 (1998).
19. V.G. Bar'yakhtar, E.V. Zarochentsev, and E.P. Troitskaya, Theory of Adiabatic Potential and Atomic Properties of Simple Metals, Gordon & Breach, London (1999).
20. P. Loubeyre, Phys. Rev. Lett. **58**, 1857 (1987).
21. P. Loubeyre, Phys. Rev. **B37**, 5432 (1988).
22. R.A. Aziz and H.H. Chen, J. Chem. Phys. **67**, 5719 (1977).
23. L.W. Bruch, I.J. McGee, J. Chem. Phys. **59**, 409 (1973).
24. B.M. Axilrod, E. Teller, J. Chem. Phys. **11**, 299 (1943).
25. Yu.A. Freiman, S.M. Tretyak, Low Temp. Phys. **33**, 719 (2007).

26. *A. Herpin*, *J. Phys. Rad.* **14**, 611 (1953).
27. *Е.В. Зароченцев, В.И. Орехов, Е.П. Троицкая*, ФТТ **16**, 2249 (1974).
28. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **53**, 1555 (2011).
29. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТТ **54**, 1172 (2012).
30. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТТ **55**, 347 (2013).
31. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **20**, № 2, 15 (2010).
32. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой*, ФТВД **20**, № 3, 19 (2010).
33. *К.Б. Толыго*, ЖЭТФ **20**, 497 (1950).
34. *К.В. Толруго*, *Phys. Status Solidi* **B56**, 591 (1973).
35. *К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **13**, 1135 (1971).
36. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **21**, № 4, 7 (2011).
37. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **22**, № 2, 37 (2012).
38. *M. Born, K. Huang*, *Dynamical theory of crystal lattices*, Claredon, Oxford (1954).
39. *D. Wallace*, *Solid State Phys.* **25**, 301 (1970).
40. *F. Birch*, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
41. *Е.В. Зарочентсев, V.N. Varyukhin, Е.Р. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, *Phys. Status Solidi* **B243**, 2672 (2006).
42. *К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **17**, 102 (1975).
43. *Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова, А.В. Чайка*, ФТВД **9**, № 3, 20 (1999).
44. *K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde*, *Phys. Rev.* **B60**, 7905 (1999).
45. *И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **23**, № 2, (2013).
46. *I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier*, *Phys. Rev.* **B52**, 15165 (1995).
47. *K.A. Goettel, J.H. Eggert, I.F. Silvera, W.C. Moss*, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 665 (1989).
48. *M.I. Eremets, E.A. Gregoryanz, V.V. Struzhkin, H.K. Mao, R.J. Hemley, N. Mulders, N.M. Zimmerman*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2797 (2000).

*Е.Р. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.А. Пилипенко, Е.Е. Горбенко*

### QUADRUPOLE INTERACTION IN LATTICE DYNAMICS OF COMPRESSED RARE-GAS CRYSTALS IN A MODEL OF DEFORMABLE ATOMS. 3. ELASTIC PROPERTIES AND THE CAUCHY RELATIONS FOR Kr AND Xe

The study of atomic properties of crystals at the increasing pressures has been of great interest, since the end of the last century, due to the opportunities in the experimental technique. The study of the elastic properties of compressed rare-gas crystals is of particular interest because they are widely used as pressure media in the experimental facilities, being convenient objects for the development and debugging of new calculation methods.

In this work, we developed the quantum mechanical model of deformable and polarizable atoms (the model by K.B. Tolpygo) for the research of the elastic properties of rare-gas crystals of Kr and Xe in a wide range of pressure. It is shown that it is impossible to reproduce the observed deviation from the Cauchy relation  $\delta(p)$  for Kr and Xe adequately with taking into account the many-body interaction only. The individual dependence  $\delta(p)$  for each of the crystals is the result of two competing interactions, the many-body interaction and the quadrupole interaction one generated by the deformation of atoms' electron shells when nuclei are displaced. Contributions of these interactions to Kr and Xe compensate each other with high precision that provides  $\delta$  with a value which is weakly dependent on pressure. This result is in a good agreement with the experimental data in contrast to *ab initio* calculations in the density functional theory.

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

**Fig. 1.** The compression dependence of the three-body parameter  $V_t$  and the quadrupole parameter  $V_q$  at different coefficients  $A_i$  for Kr (a) and Xe (b):  $\blacktriangle, \bullet, \blacksquare$  – calculated quadrupole parameters  $V_q$  with the coefficients  $A_i = 0.6, 0.5, 0.4$  (12) respectively;  $\square$  – three-body parameter  $V_t$  (6);  $\star$  –  $V_q$  calculated by formula (13) at  $\delta = \delta_{\text{exp}}$  [10]

**Fig. 2.** Pressure dependences of the Birch elastic moduli  $B_{ij}$  (a),  $B_{12}$  (b),  $B_{44}$  (c) for Kr:  $-\blacksquare-$  – calculations of  $B_{11}^0(M3)$  in the M3 model [41];  $\blacksquare$  – 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 [11];  $\ominus, \bullet, \circ$  and  $-\blacktriangle-$ ,  $\blacktriangle, \triangle$  – the same for  $B_{12}$  and  $B_{44}$  respectively;  $\cdots$  – calculations of  $B_{12}^0(M1)$  in the M1 model;  $-\cdots-$  – calculation of  $B_{12}$  in the model M1 with  $B_{12}^t$  and  $B_{12}^q$  taken into account;  $-\cdots-$  – calculation in EAM [2],  $-\circ-$  – calculation in DFT [1]. The calculated value of metallization pressure  $p_m = 310$  GPa is marked with the arrow [46]

**Fig. 3.** Pressure dependences of the Birch elastic moduli  $B_{ij}$  (a),  $B_{12}$  (b),  $B_{44}$  (c) for Xe. The experiment was taken from [10]. The average value of metallization pressure  $p_m$  from 121 to 138 GPa is marked by the arrow [47,48]. The other notations are as in Fig. 2

**Fig. 4.** Pressure dependences of the deviations from the Cauchy relation  $\delta(p)$  for Kr (a) and Xe (b):  $\blacktriangle, \bullet, \blacksquare$  – the present calculations  $\delta = \delta_t + \delta_q$  at  $V_q^0 = V_{\text{exp}}^0$ ,  $A_i = 0.6, 0.5, 0.4$  respectively;  $\square$  – calculation with account of three-body interaction only  $\delta_q = 0$ ;  $-\cdots-$  – calculation in EAM [2];  $-\circ-$  – calculation in DFT [1];  $\star$  – the experiment [11]