

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

*Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования*
**«ЛУГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

ГОРБЕНКО Евгений Евгеньевич

**ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РЕШЕТОК
СЖАТЫХ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ
В МОДЕЛИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ АТОМОВ**

Специальность

1.3.8. Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Луганск

2023

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1 Методы расчета в динамической теории кристаллических решеток	13
1.1 Модельные потенциалы. Проблема многочастичного взаимодействия ...	13
1.2 Неэмпирические расчеты	20
1.3 Деформация электронных оболочек при колебаниях решетки.....	25
2 Фононы и деформация электронных оболочек дипольного типа в кристаллах инертных газов при ненулевом давлении	30
2.1 Ab initio теория многочастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале	32
2.2 Трехчастичные силы, обусловленные перекрыванием электронных оболочек атомов	41
2.3 Динамическая матрица кристаллов инертных газов	46
2.4 Расчет фононных частот кристаллов инертных газов с учетом трехчастичных сил в короткодействующем потенциале и деформации электронных оболочек в дипольном приближении.....	57
2.5 Абсолютная неустойчивость ГЦК-решетки кристаллов инертных газов под давлением.....	69
3 Термодинамические расчеты напряженных кристаллов инертных газов ...	76
3.1 Энергия нулевых колебаний в сжатых кристаллах инертных газов	77
3.2 Динамика решетки легких кристаллов инертных газов под давлением ...	82
3.3 Динамика решетки тяжелых кристаллов инертных газов под давлением	89
3.4 Среднеквадратичные смещения и параметр Линдемана	95
4 Деформация электронных оболочек при колебаниях решетки и адиабатический потенциал кристаллов инертных газов.....	100
4.1 Гармоническое приближение для адиабатического потенциала кристаллов инертных газов и параметры теории	101

4.2 Уравнение колебаний решетки ГЦК-кристаллов с учетом квадрупольной деформации электронных оболочек атомов.....	106
4.3 Упругие постоянные и соотношение Коши в динамике кристаллической решетки.....	108
4.4 Длинноволновые колебания решетки	112
4.5 Построение количественной теории упругих свойств сжатых кристаллов инертных газов на примере Ne	115
5 Упругие свойства кристаллов инертных газов под давлением.....	127
5.1 Модули упругости Бирча в модели деформируемых атомов.....	128
5.2 Модули упругости Фукса второго порядка, их производные и модули упругости Фукса третьего порядка	135
5.3 Упругая анизотропия Зенера в сжатых кристаллах инертных газов.....	142
5.4 Отклонение от соотношения Коши в кристаллах инертных газов под давлением.....	146
Заключение	152
Приложение А. Адиабатический потенциал кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов	156
Приложение Б. Параметры Ne-Xe в зависимости от сжатия.....	167
Приложение В. Коэффициенты кулоновских и ван-дер-ваальсовых сил в точках главного значения для ГЦК-решетки	171
Приложение Г. Параметры парного короткодействия, трехчастичного и электрон-фононного взаимодействий в зависимости от сжатия.....	172
Приложение Д. Частоты и относительный вклад трехчастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек при различных степенях сжатия для кристаллов инертных газов в "критических" точках.....	173
Приложение Е. Параметры трехчастичного взаимодействия, полученные через интегралы перекрытия для Ne в зависимости от сжатия.....	174

Приложение Ж. Зависимость парного потенциала, интеграла перекрытия 2р- и 3s-электронов и коэффициент аппроксимации потенциала через интегралы перекрытия для Ne от сжатия.....	175
Приложение 3. Параметры квадрупольной деформации электронных оболочек атома и отклонение от соотношения Коши для Ne в зависимости от сжатия.....	176
Приложение И. Трехчастичные, квадрупольный параметры и сдвиговый модуль упругости Бирча B_{44} для Ne с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий в зависимости от сжатия.....	177
Список литературы.....	178
Список публикаций автора.....	191

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Всестороннее исследование свойств кристаллов под высоким давлением представляет большой интерес с конца прошлого века, наряду с расширением возможностей экспериментальной техники: в 1992 году впервые были получены статические давления свыше 5 Мбар, намного превышающие давление в центре Земли (3,5 Мбар). Знакомство со структурными и упругими свойствами конденсированных веществ в недрах Земли потребуется для решения принципиальных задач в геофизике. В особенности принципиальным считается отношение скорости сейсмической волны к скорости упругой волны, рассчитанной для обычных пород. Это отношение является простым и самым прямым методом получения сведений о строении той части Земли, которая недостижима для непосредственного наблюдения.

Область мегабарных давлений увлекательна тем, что изменение энергии кристалла при сжатии сопоставимо с его энергией связи. При повышении давления, которое действует на твердое тело, усиливаются межатомные взаимодействия, и во многих случаях физические и химические свойства материала значительно изменяются.

Важность первопринципного теоретического описания состояния вещества при сверхвысоком давлении не вызывает сомнений. Это связано с тем, что только объединив экспериментальные и теоретические результаты, мы можем понять как структуру вещества, так и ход процессов, происходящих в нем.

Среди огромного количества твердых тел особое внимание привлекают кристаллы инертных газов (КИГ), позволяющие изучать принципиальные особенности кристаллического состояния, проявляющиеся

в этой группе кристаллов в наиболее рафинированном виде. Кристаллы инертных газов (атомарные криокристаллы – Ne, Ar, Kr и Xe), благодаря своей простой структуре, являются подходящими объектами для изучения многих фундаментальных проблем физики конденсированных сред, связанных с динамикой кристаллических решеток, а также для разработки и тонкой настройки новых вычислительных методов.

Поскольку сжатые КИГ широко используются в экспериментальной технике в качестве сред, передающих давление, то большой интерес представляет изучение их термодинамических и упругих свойств.

Экспериментальные исследования свойств материалов под очень высоким давлением ставят ряд проблем, которые требуют теорий, разработанных специально для этих условий. Эти проблемы включают учет многочастичного взаимодействия в динамике решетки и деформацию электронных оболочек атомов.

Представленное диссертационное исследование решает некоторые важные аспекты этих проблем. На основе неэмпирической версии динамической теории кристаллических решеток с деформируемыми атомами в дипольном и квадрупольном приближениях исследуются многочастичные взаимодействия и деформация электронных оболочек вследствие смещения ядер. Это позволяет разобраться в природе и соотношении тех сил, которые формируют упругие и термодинамические свойства КИГ при больших давлениях.

Всё вышеперечисленное говорит об **актуальности** построения из первых принципов такой теории, которая позволяет последовательно в рамках единого подхода количественно и в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными описывать свойства кристаллических тел в большом диапазоне давлений.

Настоящая работа ставит своей **целью** создание методов теоретического описания основного состояния, энергетических спектров фононов, термодинамических величин и упругих свойств сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов.

Для достижения цели необходимо построение такой модели, которая была бы пригодна для описания динамических и термодинамических свойств кристаллов инертных газов под давлением, что требует решения следующих **основных задач**:

1. Получить пригодную для количественного описания форму адиабатического потенциала кристаллов инертных газов с учетом деформации электронных оболочек атомов квадрупольного типа, параметры которого выражаются через матричные элементы гамильтониана электронной подсистемы на волновых функциях кристалла в основном и возбужденном состояниях.

2. Определить отдельные слагаемые в выражении адиабатического потенциала для разработки практически применимой модели межатомного потенциала отталкивания с учетом многочастичного взаимодействия.

3. Выявить влияние трехчастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале отталкивания и деформации электронных оболочек дипольного и квадрупольного типа на фононы, динамические и термодинамические свойства кристаллов инертных газов в экстремальных условиях.

4. Рассчитать и провести сравнение с экспериментом большой совокупности термодинамических и упругих свойств кристаллических неона, аргона, криптона и ксенона в широком интервале давления.

Предметом исследования является построение неэмпирической версии квантово-механической модели деформируемых и поляризуемых атомов, пригодной для описания динамических и термодинамических свойств кристаллов. В качестве **объекта** такой теории выбраны кристаллы инертных газов.

Научная новизна заключается в том, что впервые в широкой области давления построена динамическая теория кристаллических решеток инертных газов, основанная на *ab initio* потенциале отталкивания с учетом многочастичных взаимодействий и деформации электронных оболочек в дипольном и квадрупольном приближениях.

- Предложен уникальный метод выражения короткодействующего потенциала отталкивания в виде степенного разложения малых параметров – интеграла перекрытия электронных волновых функций соседних атомов.

- На основе *ab initio* расчетов короткодействующего отталкивания на базе метода Хартри – Фока предлагается простая форма трехчастичного взаимодействия без вариационных и подгоночных параметров.

- Изучено влияние трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек на фононы и динамическую неустойчивость КИГ при высоком давлении.

- На основе динамической матрицы с учетом деформации электронных оболочек дипольного типа в парном приближении рассчитаны термодинамические величины КИГ в широком интервале давления и температуры.

- Доказано, что трехчастичные и квадрупольные параметры деформации электронных оболочек атомов одного порядка, что говорит о необходимости совместного учета многочастичного и квадрупольного взаимодействий.

- В рамках развитой теории с учетом многочастичных сил и деформации электронных оболочек квадрупольного типа (квадрупольное взаимодействие) рассчитаны упругие модули всего ряда сжатых КИГ, которые находятся в хорошем согласии с экспериментом.
- Показано, что для каждого объекта исследования зависимость отклонения от соотношения Коши является результатом двух конкурирующих взаимодействий – многочастичного и квадрупольного.
- Доказана важность учета деформации электронных оболочек при расчете атомных свойств кристаллов инертных газов под давлением.

Практическая и теоретическая значимость работы. Практическое применение КИГ связано с возможностью использования их в качестве хладагентов, рабочей среды для передачи большого гидростатического давления при низких температурах, ядерного горючего для лазерного или электронно-лучевого метода запуска термоядерной реакции, гранулированного твердого топлива для тепловых двигателей.

В диссертации дано теоретическое обоснование возможности получения новых материалов с новыми физическими и химическими свойствами с помощью высокого давления.

Результаты, полученные в диссертационном исследовании, могут быть применены для кристаллов, находящихся в напряженном состоянии, с различным типом химической связи, так как остовы тех элементов, которые их образуют, имеют электронную оболочку инертных газов.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Учет эффектов деформации электронных оболочек атомов дипольного типа, в парном и трехчастичном приближениях, приводит (описывает) к размягчению «критических» колебаний и динамической

неустойчивости ГЦК-кристаллов инертных газов в условиях высокого давления при расчете фононных частот.

2. Вклад деформации электронных оболочек дипольного типа в теплоемкость сжатых кристаллов инертных газов растёт с увеличением внешнего давления для Ne, Kr и Xe, и наиболее значителен в Ar.

3. Учет трехчастичного и квадрупольного взаимодействий практически не изменяет объемный модуль B_{11} , но дает основную поправку в сдвиговый модуль B_{12} , в то время как в модуль B_{44} основной вклад дает квадрупольное взаимодействие.

4. С учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий в расчетах на основе парного потенциала в режиме высокого давления линейная зависимость модулей упругости от давления нарушается, что приводит к наблюдаемому экспериментально превращению в нуль упругого модуля B_{44} для ксенона при 75 ГПа, обеспечивая ГЦК-ГПУ переход.

5. Зависимость отклонения от соотношения Коши индивидуальна для каждого из КИГ: для неона, криптона и ксенона вклады двух конкурирующих взаимодействий – квадрупольного и многочастичного – с неплохой точностью компенсируют друг друга, а в упругих свойствах кристаллического аргона преобладает многочастичное взаимодействие. Компенсация взаимодействий в случае Ne, Kr и Xe дает незначительную барическую зависимость $\delta(p)$ в абсолютном согласии с экспериментом.

6. Построенная модель динамики решетки сжатых кристаллов инертных газов, включающая параметры трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек, адекватно описывает поведение кристаллов инертных газов под давлением в хорошем согласии с экспериментом.

Личный вклад автора заключается в его участии на всех стадиях исследования: определение цели и задач исследования, а также способов их

решения; проведение численных расчетов; анализ полученных результатов; сбор и обобщение в виде аналитического обзора результатов теоретических и экспериментальных исследований по теме диссертационной работы; формулирование научных положений, выносимых на защиту, новизны, практической значимости и выводов по работе, подготовка публикаций.

Автором на основе аналитических выражений создан комплекс программ для ПЭВМ и проведены исследовательские расчеты.

Совместно с д.ф.-м.н., ст.н.с. Троицкой Е.П., которая длительное время являлась научным консультантом работы, а также к.ф.-м.н. Пилипенко Е.А. формулировались задачи работы, определялись способы их решения и обсуждались результаты диссертационного исследования.

Обсуждение многих вопросов, затронутых в работе, на разных этапах её выполнения, проводились с д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. Варюхиным В.Н., д.ф.-м.н., проф. Тарасенко С.В., д.ф.-м.н., проф. Юрченко В.М., д.ф.-м.н., проф. Резниченко Л.А., д.ф.-м.н. Вербенко И.А., к.ф.-м.н. Драгуновым И.Е., к.ф.-м.н., доц. Сильчевой А.Г., к.ф.-м.н., доц. Кара-Мурза С.В., вед. инженером Чабаненко В.В.

Благодарности. Глубокую благодарность адресую всем вышеперечисленным ученым, долголетнее плодотворное сотрудничество с которыми, во многом, определило научное мировоззрение автора. Искренняя признательность всем, не упомянутым здесь, соавторам публикаций, без творческого общения с которыми не состоялась бы данная научная работа. Благодарю также коллективы кафедры физики и методики преподавания физики Луганского государственного педагогического университета, Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина, научно-исследовательского института физики Южного федерального университета, оказавших максимальную поддержку и неоценимую помощь на всех этапах выполнения диссертационного исследования.

Публикации. По теме диссертации автором опубликованы 87 работ, в том числе: 20 статей в ведущих российских журналах, входящих в Перечень ВАК Минобрнауки РФ и зарубежных журналах, входящих в мировые БД (WoS, Scopus), 21 статья, входящая в БД «РИНЦ», 2 главы в коллективных зарубежных монографиях из БД «Scopus» и 44 публикации автора представлены в сборниках материалов, трудах, тезисах конференций различного уровня и других изданиях.

Работа выполнялась в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № (0852-2020-0032)/(БА30110/20-3-07ИФ) «Экологически чистые материалы для инновационных мультифункциональных систем: от цифрового дизайна к производственным технологиям» 2020 – 2022 годы и проект № FENW-2023-0010/(Г30110/23-11-ИФ) «Мультикомпонентные интеллектуальные структуры: фазопереходные кроссинг-эффекты и стратегии ускоренного дизайна эко-систем для технологий цифрового проектирования устройств контроля параметров физических сред» 2023 – 2025 годы.

1 МЕТОДЫ РАСЧЕТА В ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

В кристаллах инертных газов, как и других молекулярных кристаллах, связь между атомами осуществляется силами Ван-дер-Ваальса [1], имеющими следующую природу возникновения. Молекулы и атомы с дипольным моментом, равным нулю, имеют флуктуирующий дипольный момент, связанный с мгновенным положением электронов внутри атома. Мгновенное электрическое поле, связанное с этим моментом, приводит к возникновению индуцированных дипольных моментов у соседних атомов. Взаимодействие между начальным дипольным моментом одного атома и вызванным им дипольным моментом соседних атомов создает между ними силы притяжения. В исследовании [2] автор предложил рассчитывать силы Ван-дер-Ваальса квантово-механическими методами. Но для рассмотрения динамического поведения кристаллической решетки (в применении к кристаллам инертных газов), необходимо не только знание энергии связи, но и знание потенциальной функции.

1.1 Модельные потенциалы. Проблема многочастичного взаимодействия

Представление о потенциале межатомного взаимодействия, играющее очень важную роль в изучении динамики кристаллической решетки, термодинамических свойств кристаллической решетки, структуры кристаллического вещества, не является столь доминирующим, как, например, представление о кулоновском взаимодействии зарядов. Оно может быть введено и обосновано до определенных приближений только по специально согласованным критериям и применимо в известных пределах.

Адиабатический потенциал системы был аргументирован еще в 1927 году [3], и, кроме того, в [1].

Результатов, полученных в [1], не хватает для формирования количественной теории кристаллов и сравнения ее с экспериментальными результатами. Во-первых, пока не получены волновые функции и энергия многоэлектронной задачи. Во-вторых, теория охватывает совсем немало трудно вычисляемых из «первых принципов» параметров. Поэтому крайне важно построить такую приближенную теорию кристаллов, которая позволила бы с необходимой точностью выполнять количественные расчеты при малом количестве неизвестных параметров.

Существует феноменологическое и первопринципное направления исследования динамики кристаллической решетки кристаллов инертных газов. В первом из них – феноменологическом, который представлен, например, в [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11], исследуются модельные потенциалы (типа классического потенциала Леннард-Джонса) в применении к кристаллам инертных газов. Из огромного количества различных модельных потенциалов, в настоящее время используется несколько. В середине прошлого столетия исследователи в этой области подгоняли, как правило, параметры парных потенциалов определенным свойствам кристалла; затем изучались общие свойства модельных потенциалов, а также обеспечение ими устойчивости структуры. А уже к окончанию XX века ученое сообщество предлагает те или иные эмпирические модели, которые основаны на парных модельных потенциалах для изучения свойств сжатых кристаллов инертных газов. Проанализируем некоторые из них.

Для кристаллов инертных газов связь обусловлена всем известными силами Ван-дер-Ваальса, которые изменяются как $-\frac{1}{r^6}$, $-\frac{1}{r^8}$, $-\frac{1}{r^{10}}$. Помимо этого, обязательно должны включаться силы отталкивания, для описания которых применяют функции $\frac{1}{r^n}$ ($n > 10$), $e^{-\alpha r}$ и другие более сложные

комбинации. Назовем некоторые из них. Например, потенциал Ми – Леннард-Джонса [5]

$$\phi(r) = \frac{m\varepsilon}{m-6} \left[\frac{1}{m} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m - \frac{1}{6} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.1)$$

и потенциал Букингема [7]

$$\phi(r) = \frac{6\varepsilon}{m-6} \left[\frac{1}{m} e^{-m[(r/\sigma)-1]} - \frac{1}{6} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1.2)$$

где σ – дальностный интервал, который соответствует минимуму потенциала,

ε – глубина потенциальной ямы,

m – величина, отвечающая за быстроту уменьшения валентных сил.

Для Ne, Ar, Kr и Xe в кристаллическом состоянии последние параметры определяются подгонкой к экспериментальным величинам, например, к таким как сжимаемость при $T=0$ К (T – температура), постоянная решетки и энергия сублимации.

В [12] представлен расчет фононных спектров при нулевом давлении для Ne, Ar и Kr с использованием так называемого расширенного потенциала Леннард-Джонса (extended LJ-type – ELJ), полученного в [13]. Потенциальная энергия решетки выражается как сумма двухчастичных межатомных потенциалов $V^2(r)$:

$$V_{ELJ}^2(r_{ij}) = \sum_{k=1}^n c_{2k+4} r_{ij}^{-2k-4},$$

где r_{ij} – межатомное расстояние между атомами i и j ,

c_{2k+4} – подгоночные параметры, для случая $n=6$, представленные в [13].

Начиная с конца 70-х годов прошлого века и по сегодняшний день, широко применяется потенциал HFD (Hartree-Fock Dispersion) и его усовершенствованные формы. В своей работе [14] Ahlrichs S.R., используя полуэмпирический метод [15], который основан на комбинации полуэмпирической оценки энергии корреляции и *ab initio* расчета самосогласованного поля Хартри – Фока, получил потенциал HFD для простых систем в виде:

$$V(r) = \varepsilon V(x) \quad (1.3)$$

$$V(x) = A \exp(-\alpha x) - \left(\frac{c_6}{x^6} + \frac{c_8}{x^8} + \frac{c_{10}}{x^{10}} \right) F(x),$$

$$F(x) = \begin{cases} \exp \left[- \left(\frac{D}{x} - 1 \right)^2 \right], & x < D, \\ 1, & x \geq D. \end{cases} \quad (1.4)$$

Начиная с 1977 года и по 1989 год R.A. Aziz и H.H. Chen [8], а также R.A. Aziz и M.J. Slaman [9, 10, 11] усовершенствуют короткодействующую часть оригинального потенциала HFD. А именно, изменения преобретают следующий вид:

$$\begin{aligned} A \exp(-\alpha x + \beta x^2) & \quad (\text{HFD-B}), \\ A x^\gamma \exp(-\alpha x) & \quad (\text{HFD-C}), \end{aligned} \quad (1.5)$$

где $x = \frac{r}{r_m};$

r – расстояние между атомами;

ε, D, r_m – подгоночные параметры;

α, β, γ – коэффициенты члена отталкивания;

c_6, c_8, c_{10} – коэффициенты дисперсии.

Описанные выше потенциалы обладают большим числом подгоночных параметров и предсказывают большой круг микроскопических и макроскопических свойств кристаллов инертных газов при нормальных условиях (при нулевом давлении). По этой причине, в 1986 году, потенциал HFD признается лучшим из эмпирических потенциалов.

С другой стороны, взаимодействия между частицами в кристаллах, плотных газах и жидкостях не являются чисто парными. В [16] авторы получили большие отклонения от соотношения Коши δ для кристаллического аргона в диапазоне давлений до 70 ГПа. Эти измерения подтверждают тот факт, что межатомные взаимодействия в ГЦК-кристаллах инертных газов не могут быть описаны моделью двухчастичных потенциалов с атомными центральными взаимодействиями.

Впервые в динамическую теорию кристаллической решетки кристаллов инертных газов были введены дальнodelействующие трехчастичные силы в работе [17]:

$$V_{ATM} = \frac{1}{6} \sum_{l,l',l''} \frac{3}{4} \alpha C \frac{3(\mathbf{e}^{ll'} \mathbf{e}^{ll''})(\mathbf{e}^{ll'} \mathbf{e}^{l'l''})(\mathbf{e}^{ll''} \mathbf{e}^{l'l'}) + 1}{|\mathbf{r}^{ll'}|^3 |\mathbf{r}^{ll''}|^3 |\mathbf{r}^{l'l''}|^3}, \quad (1.6)$$

где l – номер атома,

$\mathbf{r}^l$ – радиус-вектор атома ($\mathbf{r}^{ll'} = \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}$ и $\mathbf{e}^{ll'} = \mathbf{r}^{ll'} / |\mathbf{r}^{ll'}|$),

α – поляризуемость,

C – константа Ван-дер-Ваальса.

В применении к кристаллам инертных газов, V_{ATM} широко используется начиная с работы [18], где с учетом мультиполей высших порядков также исследованы взаимодействия такого типа и, кроме того решается задача о вкладе дальнodelействующих трехчастичных сил в фоновые дисперсионные частоты, а также в модули упругости и энергию связи.

В исследовании [19] был предложен обобщенный трехчастичный потенциал как выражение Слетера – Кирквуда, учитывающем короткодействующие и дальноедействующие силы:

$$V_3 = \left\{ -A \exp \left[-a(r_1 + r_2 + r_3) \right] + C(r_1 r_2 r_3)^{-3} \right\} (1 + \cos t_1 \cos t_2 \cos t_3), \quad (1.7)$$

где r_1, r_2, r_3 – стороны, а t_1, t_2, t_3 – внутренние углы треугольника, образованного тремя соседними атомами. Обменное трехчастичное взаимодействие, выраженное первым экспоненциальным членом последнего уравнения, двух молекул, которые взаимодействуют, описывает изменение плотности заряда из-за действия третьего. Трехчастичное дальноедействие Аксильрода – Тейллера выражает второе слагаемое, которое широко применяется в одной из самых распространенных многочастичной модели – модели Loubeyre [20, 21].

В конце 1980-х годов Р. Loubeyre (см. [20, 21]) обратил внимание, что парный потенциал Азиза в сумме (HFD-B) (1.3)-(1.5) [8] с обобщенным трехчастичным потенциалом Слейтера – Кирквуда (1.7) [19], отлично согласует рассчитанное уравнение состояния с экспериментальными данными для кристаллов аргона, криптона и ксенона. В рассматриваемой модели с минимальной погрешностью в кристаллах инертных газов были предвидены ГЦК-ГПУ переходы [21]. Авторы работы [22], применяя модель Loubeyre, рассчитали уравнения состояния для ряда He–Xe, которые хорошо согласуются с экспериментом в мегабарной области давления. Однако, в рамках вышеописанных научных достижений, невзирая на их результаты, для кристаллов инертных газов упругие свойства не могут быть правильно представлены.

Для изучения упругих свойств кристаллов инертных газов под давлением Е. Pecheníc, в своей работе [23], предложил многочастичный потенциал, основывающийся на полуэмпирической модели встроенного

атома (EAM – embedded atom model). Рассматриваемая модель EAM основана на потенциале Букингэма (1.2). В этом случае под экспериментальное уравнение состояния для высоких давлений параметры определялись методом подбора. Многочастичный член считается эмпирической поправкой и может быть представлен следующим образом:

$$F_i(\bar{\rho}_i) = \frac{Z}{2} E_c A \bar{\rho}_i \ln(\bar{\rho}_i + 1). \quad (1.8)$$

Выражение для средней электронной плотности в атоме:

$$\bar{\rho}_i = Z^{-1} \sum_{j \neq i} \rho_{ij}, \quad \rho_{ij} = \exp \left[-\beta \left(r_{ij} / r_{1e} - 1 \right) \right].$$

Здесь Z – координационное число (для ГЦК-структуры $Z_{ГЦК} = 12$),

E_c – энергия связи,

r_{1e} – расстояние между ближайшими соседями,

β, A – параметры многочастичной поправки.

Для выяснения отклонения от соотношения Коши в своей работе [24] Лундквист исследовал непарное взаимодействие. В энергии связи он рассчитал трехчастичные слагаемые для щелочно-галогидных кристаллов, а также вычислил модули упругости. Однако Лундквист рассматривает лишь фиктивное искажение волновой функции из-за их взаимной ортогонализации отдельных ионов, не влияющее на величину волновой функции электронной системы, поэтому его исследования противоречивы. Трехчастичный потенциал Лундквиста с учетом нулевых колебаний в своих исследованиях использовали авторы работы [25]. Это позволило им выполнить расчет упругих свойств кристаллов инертных газов в достаточно широком диапазоне давлений.

Во всех рассмотренных выше случаях эмпирических потенциалов скрывается ошибка – подразумевается модель точечных («жестких») атомов.

Некорректно строить динамическую теорию в модели «жестких» атомов даже при нулевом давлении, но, в этом случае мало электрон-фононное взаимодействие, а значит, и деформация электронной оболочки. Факт, что в сферически симметричных замкнутых оболочках деформация между атомами слаба из-за низкой энергии межатомных взаимодействий. Однако это не повод игнорировать такие деформации. Это связано с тем, что только эта деформация ответственна за связь атомов в кристаллах. Это можно увидеть на примере ван-дер-ваальсовых сил. Авторами такого взаимодействия были B.G. Dick и A.W. Overhauser в 1958 году [26] и оно было использовано для гомеоплярных кристаллов в 1959 году W. Cochran [27]. Здесь атом считается таким, который имеет жесткий остов и такую же оболочку. Между собой они связаны квазиупругими силами. Последние связывают остовы и оболочки соседних атомов. Потребность в этой «оболочечной» модели вызвана необходимостью учета корреляции в электронной подсистеме. Описанная модель является феноменологической. Ее силовые константы допустимы только как подгоночные. При этом можно добиться того, чтобы они описали фононные частоты, полученные экспериментально. С целью получения термодинамических свойств кристаллов инертных газов, «оболочечная» модель была применена к ним в [28].

По мнению автора работы [29], ни лучшие методы, ни межатомные потенциалы не согласуются с экспериментами, основанными на изучении тепловых и упругих свойств твердого Ne.

1.2 Неэмпирические расчеты

Методы расчета физических свойств кристаллов без использования феноменологических моделей и подгоночных параметров называются первопринципными или неэмпирическими. Расчеты основаны на использовании законов квантовой механики и статистической физики. В

этом случае нам нужно знать только элементный состав и форму кристаллической решетки.

В 1964 году Р. Hohenberg и W. Kohn [30] сформулировали основы DFT, где показали, что энергия основного состояния может быть представлена выражением

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (1.9)$$

В этом выражении энергия взаимодействия с внешним полем записана первым слагаемым. Классическое межэлектронное взаимодействие – вторым. Кинетическая энергия – третье слагаемое, обменно-корреляционная энергия – четвертое слагаемое.

Истинное распределение плотности дается минимумом функционала энергии

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta[\rho(\mathbf{r})]} = 0. \quad (1.10)$$

Решение уравнения (1.10) автор исследования [31] искал для $\rho(\mathbf{r})$ в виде плотности системы электронов, которые не взаимодействуют и находятся во внешнем поле:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1.11)$$

Здесь суммируем по N низшим занятым состояниям. Для волновых функций $\varphi_i(\mathbf{r})$, с учетом последнего, запишем уравнение Шредингера:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (1.12)$$

В последнем выражении $V_{eff}(\mathbf{r})$ – нижеследующий эффективный потенциал:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (1.13)$$

Полный потенциал (в классическом виде) представляют первое и второе слагаемые в (1.13), а последнее слагаемое – обменно-корреляционный потенциал V_{xc} , выражаемый производной

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta[\rho(\mathbf{r})]}. \quad (1.14)$$

Функция $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ – обменно-корреляционная энергия, которая содержит вклады включающая вклады от кинетической и потенциальной энергии (см. (1.9)).

Анализ имеющейся литературы показал, что выражения (1.12)-(1.14) называются самосогласованными уравнениями Кона – Шэма. Отметим, что ε_i не имеет физического смысла одночастичной энергии. Для расчета полной энергии, учтем, что

$$T(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_i^N (\varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i).$$

Принимая во внимание последнее выражение, а также (1.9), получим

$$E_{total} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int V_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.15)$$

Для медленно меняющейся в системе плотности ρ , для $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ вводится приближение локальной плотности (ПЛП):

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.16)$$

Здесь функция $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ представляет собой приходящуюся на одну частицу обменно-корреляционную энергию с плотностью $\rho(\mathbf{r})$ однородного электронного газа.

Для ее описания строятся различного рода аналитические аппроксимации, для которых результаты совпадают с точностью до 1-2% [32].

Исследования в этой области показали, что если даже плотность нельзя считать медленно изменяющейся, с помощью приближения ПЛП имеется возможность получать неплохие результаты [33].

Применимости метода DFT для кристаллов инертных газов посвящены исследования [34, 35]. Авторы [34] ссылаются на неэмпирическое рассмотрение динамики кристаллической решетки кубического ксенона «не только как на полезное исследование для получения термодинамических свойств самого ксенона, но и для проверки пригодности теории функционала плотности и псевдопотенциала для этого класса материалов».

Рассмотрим *ab initio* расчеты упругих свойств кристаллов Ne, Ar, Kr и Xe на основе DFT в приближении локальной плотности (ПЛП) для обменно-корреляционного потенциала [35]. Авторы этой работы считают, что к улучшению приближения ПЛП приведёт увеличение плотности заряда при сжатии. С другой стороны известно (см., например, [36]), что приближение локальной плотности плохо описывает системы, связанные слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Изучения в этом направлении были успешными для ПЛП по таким направлениям, как фазовые переходы, упругие свойства, электронная структура и колебательные свойства кристаллов инертных газов под давлением (см., например, [34, 35, 37, 38, 39, 40]). Несмотря на это, довольно свежий эксперимент по упругим свойствам КИГ показал, что отклонения от соотношения Коши не соответствуют экспериментам, даже

качественно, с достаточно хорошим описанием модулей упругости в рамках DFT.

Максимов Е.Г. в своей работе [41] разработал другой подход в теории функционала плотности для ионных кристаллов, известный нам как метод деформируемого и поляризуемого иона. В этом методе полная электронная плотность кристалла является суммой плотностей перекрывающихся ионов

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (1.17)$$

Так, полная энергия записывается как

$$E_{cr} = \sum_i E_i^{self}(K_0^i) + \sum_{i,i'} E_{ii'}^{sr}(K_0^i, K_0^{i'}, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|) + \frac{1}{2} \sum_{ii'} \frac{Z_i^{ion} Z_{i'}^{ion}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|} + \sum_l \sum_i \frac{(\mathbf{P}_i^{(l)})^2}{2\alpha_i^{(l)}} + \sum_{l,l'} \sum_{i,i'} \mathbf{P}_i^{(l)} C_{ii'}^{ll'} \mathbf{P}_{i'}^{(l)} + \sum_{l,l'} \sum_{i,i'} \mathbf{P}_i^{(l)} \Phi_{ii'}^{ll'}(K_0^i, K_0^{i'}) \mathbf{P}_{i'}^{(l)}. \quad (1.18)$$

Энергия сферически симметричного иона является первым слагаемым в последнем выражении. Вклад короткодействия за счет перекрытия сферически-симметричных протяженных ионов является вторым слагаемым в выражении (1.18). Обычное кулоновское взаимодействие является третьим слагаемым. Энергия точечных мультипольных моментов (для дипольного момента $l=1$, для квадрупольного момента $l=2$) является четвертым слагаемым в (1.18). Кулоновское взаимодействие мультиполей является пятым слагаемым. Короткодействие протяженных мультиполей является шестым слагаемым в выражении (1.18). $\Phi_{ii'}^{ll'}$ получаются в результате расчета, который подробно представлен, например, в [42] (также см. ссылки там). Мы не будем на нем останавливаться.

1.3 Деформация электронных оболочек при колебаниях решетки

Деформация атомов, например, в исследованиях [43, 44, 45], посвященных теоретическому изучению ионных и валентных кристаллов, описывается изменением волновой функции ψ^l . Последнюю можно представить разложением по нижайшим k возбужденным состояниям

$$\psi^l = c_0^l \psi_0^l(\dots r_x^l \dots) + \sum_{i=1}^k c_i^l \psi_i^l(\dots r_x^l \dots); \quad |c_0^l| \sim 1; \quad |c_i^l| \ll 1 \quad (1.19)$$

$$\int \psi_n^{l*} \psi_m^{l*} d\tau = \delta_{nm}.$$

Здесь x представляет собой электрон в атоме.

Дипольные моменты атомов

$$\mathbf{P}^l = -e \int \Psi \sum_x \mathbf{r}_x^l \Psi d\tau$$

в первом приближении описываются функциями

$$\mathbf{P}^l = 2e \operatorname{Re} \sum_{i=1}^k \int \psi_0^{l*} \sum_x \mathbf{r}_x^l \psi_i^l c_i^l d\tau. \quad (1.20)$$

Для того, чтобы учесть «обычные» диполь-дипольные силы, К.Б. Толпыго в своем труде [46] расширил базис волновых функций (из них строится Ψ -функция кристалла). Если представить «основное состояние» Ψ_0 в виде

$$\Psi_0 = A.c. \prod_l \psi^l, \quad (1.21)$$

то можно записать функцию двойных скоррелированных возбуждений (см. [46]) как

$$\Psi_{ij}^{ll'} = A.c. \prod_{ll'} \psi^{ll'} \psi_i^l \psi_j^{l'}. \quad (1.22)$$

ψ^l в выражении (1.21) записывается равенством (1.19) и представляет возможные независимые возбуждения отдельных атомов.

При этом Ψ -функция имеет вид:

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \frac{1}{2} \sum_{ll'ij} c_{ij}^{ll'} \Psi_{ij}^{ll'}; \quad (1.23)$$

$$|c_0|^2 + \frac{1}{2} \sum_{ll'ij} |c_{ij}^{ll'}|^2 = 1, \quad |c_0| \sim 1; \quad |c_{ij}^{ll'}| \ll 1.$$

В первом и втором слагаемых произведения $\psi_i^l \psi_j^{l'}$ имеют множители $c_i^l c_j^l$ и $c_{ij}^{ll'}$, соответственно. Если обозначить через N число атомов в кристалле, а через k – число эффективных возбуждений, то число коэффициентов c_i^l равно kN , а число коэффициентов $c_{ij}^{ll'}$ равно $(kN)^2$. Следовательно, 2-ое слагаемое в (1.23) позволит выполнить наиболее основательную аппроксимацию функции Ψ . Считаем, что $c_{ij}^{ll'} = c_{ji}^{l'l}$ и $c_{ij}^{ll'} = 0$, а ψ_i^l являются ортогонализированными к функции $\psi_0^{l'}$ соседей, как в [43].

Этапы отыскания адиабатического потенциала КИГ в модели деформируемых и поляризованных атомов (модель Толпыго) вынесены в приложение А [46, 47].

Таким образом, получено выражение для потенциальной энергии КИГ:

$$U = \min \bar{H} \approx \text{const} +$$

$$\sum_l \left\{ \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \sum_{l'}^{(n)} \beta^{ll'} \mathbf{P}^l - \frac{1}{2} \left[\sum_{l'} \frac{C}{|\mathbf{r}^{ll'}|^6} + \left(3 \frac{(\mathbf{P}^l \mathbf{r}^{ll'}) (\mathbf{P}^{l'} \mathbf{r}^{ll'})}{|\mathbf{r}^{ll'}|^5} - \frac{\mathbf{P}^l \mathbf{P}^{l'}}{|\mathbf{r}^{ll'}|^3} \right) \right] + \frac{1}{2} \sum_{l'}^{(n)} U_{sr}(\mathbf{r}^{ll'}) \right\}$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{ll''} U_{lr}^{ll''} - \sum_l \mathbf{E}_0(\mathbf{r}^l) \mathbf{P}^l. \quad (1.24)$$

В выражении (1.24) α представляет собой коэффициент поляризуемости, а амплитуда электрон-фононного взаимодействия в нем представлена нижеследующим выражением с угловыми скобками, означающими интегрирование по $d\tau d\tau'$

$$\beta \sim \langle \psi_0^l \psi_0^{l'} | H_{ll'}^{sr} | \psi_0^l \psi_i^{l'} \rangle \equiv \langle 00 | H_{ll'}^{sr} | 0i \rangle.$$

Константа C в (1.24) – постоянная Ван-дер-Ваальса.

Мы выделили короткодействующая часть $H_{sr}^{ll'}$ в гамильтониане кристалла.

Короткодействующее взаимодействие записывается как

$$\sum_{l'}^{(n)} U_{sr}(\mathbf{r}^{ll'}) = \sum_{l'} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + \alpha (\beta^l)^2 - 2 \sum_i \Delta_i^{-1} \left(\sum_{l'}^{(n)} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle \right)^2,$$

где $\Delta_i = E_i - E_0$ – разница энергий в основном и возбужденном состояниях.

Анализ выражения (1.24) показывает, что потенциальная энергия содержит в себе такие виды энергий как:

- 1) энергия атомов, которые поляризованы: $\sum_l \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha},$
- 2) энергия электрон-фононного взаимодействия: $\sum_l \sum_{l'}^{(n)} \beta^{ll'} \mathbf{P}^l,$
- 3) ван-дер-ваальсова энергия,
- 4) кулоновская энергия диполь-дипольного взаимодействия,
- 5) энергия короткодействующего отталкивания и обмена: $\sum_{l'}^{(n)} U_{sr}(\mathbf{r}^{ll'}),$
- 6) энергия трехчастичного дальнего действия: $-\frac{1}{2} \sum_{ll''} U_{lr}^{ll''},$
- 7) энергия диполей во внешнем поле: $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}^l).$

Силовые параметры, параметр Ван-дер-Ваальса и параметры дипольного взаимодействия в классической версии теории Толпыго определялись по экспериментально полученным фононным дисперсионным кривым при нулевом давлении.

Таким образом, потенциал (1.24) был положен в основу построения динамической теории решеток кристаллов инертных газов при нулевом давлении (в отсутствии сжатия) [48].

Подытоживая сказанное в первом разделе, можно сделать следующие **выводы**.

Адиабатический потенциал, который необходим для построения динамики решетки, может быть либо рассчитан из первых принципов, либо аппроксимирован известной функцией расстояния. Быстрое развитие экспериментальных методов при больших сжатиях явилось причиной возникновения дополнительных сведений об упругих свойствах и фононных спектрах изучаемых систем, что потребовало усовершенствования теории.

Многие специфические проблемы возникают в условиях сверхвысоких давлений. К таким задачам относится рассмотрение многочастичных и электрон-фононных взаимодействий в динамике решетки.

Для объяснения свойств кристаллов инертных газов под давлением в современных теоретических исследованиях авторы используют различные парные потенциалы [5, 7, 8, 9, 10, 11] и многочастичные потенциалы [20, 21, 22, 23, 24, 25]. Скажем более конкретно: к парным эмпирическим потенциалам прибавляют многочастичные поправки (так называемые модель Лубера [20, 21, 22] и модель встроенного атома [23]), и, кроме того, используется многочастичный потенциал Лундквиста [24], содержащий энергию нулевых колебаний [25].

Все представленные ранее простые приближения короткодействующей силы отталкивания не были хорошо продемонстрированы в теории.

Таким образом, с целью расширения информации о теории конденсированных состояний при высоких давлениях целесообразно проводить вычисления из “первых принципов”.

Самым значимым в рассмотрении К.Б. Толпыго мы видим выход за одноэлектронное приближение в общем виде записи адиабатического потенциала. То есть при рассмотрении деформируемых электронных оболочек ионов учитывается отклик электронной системы кристалла на колебания ядер. Итак, для неметаллических кристаллов стал возможен единый подход, что позволило реализовать адиабатическое приближение Борна – Оппенгеймера, а также рассмотреть деформацию электронных оболочек атомов при ядерных колебаниях.

При высоких давлениях короткодействующее отталкивание Борн-Майера (определяемое электронной структурой атомов кристалла) становится больше, чем сила притяжения (определяемая типом химических связей).

2 ФОНОНЫ И ДЕФОРМАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК ДИПОЛЬНОГО ТИПА В КРИСТАЛЛАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПРИ НЕНУЛЕВОМ ДАВЛЕНИИ

В связи с развитием экспериментальной техники и физики высоких давлений важное значение приобретают расчеты атомных сил в кристаллах, динамических и термодинамических свойств в зависимости от давления. Чтобы вычислить указанные выше величины, нам нужно при произвольных, но фиксированных положениях ядер знать энергию электрона в кристалле. При высоких давлениях короткодействующее отталкивание Борн-Майера, определяемое электронной структурой атомов кристалла, становится большим по сравнению с силой притяжения, определяемой типом химических связей. Об этом свидетельствует, например, хорошее совпадение уравнения состояния Винета [49] с экспериментом для разных веществ с разными видами химических связей [49, 50].

Все КИГ (кроме He) имеют ГЦК-структуру при нормальном давлении, стабильную до 100 ГПа для Ne, Ar, Kr [51]. Для Ne не обнаружено структурного фазового перехода вплоть до перехода диэлектрик-металл при сжатии $\Delta V/V_0 = 0.77$ [52]. Для Ar теоретические расчеты предсказывают переход от ГЦК к ГПУ структуре при 220 ГПа и металлизацию при $p_m = 510$ ГПа [37]. Измерения для Kr до 55 ГПа с использованием новейшей технологии ячейки с алмазными наковальнями не показали структурных фазовых переходов [53]. Теоретические расчеты предсказывают переходы ГЦК-ГПУ для Kr при 130 ГПа и металлизацию при $p_m = 310$ ГПа [37]. Мы рассматриваем ГЦК-кристаллы инертных газов, не вдаваясь в вопрос о структурных фазовых переходах. Xe превращается в ГПУ-структуру при давлении 75 ГПа [54]. У него самое низкое давление металлизации p_m .

Экспериментальные измерения p_m находятся в диапазоне от 121 ГПа до 138 ГПа [55, 56].

Основываясь на работах [A31, A15], в этом разделе рассматриваются кристаллы, состоящие из нейтральных атомов. Между ними действуют короткодействующая сила отталкивания Борн-Майера и сила притяжения Ван-дер-Ваальса. К таким кристаллам, в частности, относятся рассматриваемые Ne, Ar, Kr и Xe в кристаллическом состоянии. Энергетическое представление короткодействующего отталкивания в приближении Хартри – Фока получается путем рассмотрения всего ряда для интегралов перекрытия атомных орбиталей в различных узлах кристалла. Вклад 2-, 3- и 4-атомных взаимодействий в энергию кристалла выражается как произведение ортогонализованных матричных элементов и 2-, 3- и 4-центровых интегралов. За малый параметр был выбран максимальный интеграл перекрытия S волновых функций электронов соседних атомов. В кристаллах, неподверженных давлению, этот интеграл экспоненциально возрастает с уменьшением межатомного расстояния $S \ll 1$ [57], но остается ниже единицы. В самом низком приближении по S вычисляется короткодействующий трехчастичный потенциал; полученные неэмпирические потенциалы сравниваются с лучшими современными эмпирическими потенциалами.

Следуя за нашими работам [A1, A24, A2, A4, A26, A5, A16, A8, A18], в этом разделе проводится количественное исследование фононных спектров при ненулевых давлениях. В рамках модели Толпыго с помощью динамической матрицы, построенной на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания, рассчитаны фононные частоты сжатых кристаллов инертных газов с учетом электрон-фононного взаимодействия в точках главного значения Чади – Коэна. Вклады дальнедействующих кулоновских и ван-дер-ваальсовых сил в динамическую

матрицу представляют собой структурные суммы, зависящие только от типа решетки.

Кроме того в разделе показано, что выполненный нами расчет в работе [A20], учитывающий деформацию электронной оболочки атома дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях, приводит к размягчению «критических» колебаний и абсолютной неустойчивости ГЦК-решетки при давлениях больше критических.

2.1 Ab initio теория многочастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале

В подразделе 1.3 было показано, что связанная с деформацией и перекрытием электронных оболочек атомов кристалла в дипольном приближении (модель Толпыго [46]) потенциальная энергия короткодействия записывается как

$$E_{sr} = \frac{1}{2} \sum_{ll'}^{n,n} U_{sr}(r^{ll'}) = \frac{1}{2} \sum_l \left\{ \sum_{l'} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + \alpha \left(\sum_{l'} \beta^{ll'} \right)^2 - \left[-2 \sum_i \Delta_i^{-1} \left(\sum_{l'} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle \right)^2 \right] \right\}, \quad (2.1)$$

где $\sum_{l'}^{n,n}$ – представленное суммирование рассматривается по ближайшим соседям,

Δ_i – энергия возбуждения атома на i -й уровень,

α – коэффициент поляризуемости,

$H_{sr}^{ll'}$ – гамильтониан взаимодействия атома l с атомом l' за вычетом диполь-дипольных сил,

$\langle 00 | H_{sr}^{ll'} | 00 \rangle$ – матричный элемент (на волновых функциях основного состояния атомов),

$$\langle 00 | \hat{H}_{sr}^{ll'} | 00 \rangle = \int \psi_0^l(\mathbf{r}...) \psi_0^{l'}(\mathbf{r}'...) \hat{H}_{sr}^{ll'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left(1 - \frac{1}{2} \hat{P}_{12} \right) \psi_0^l(\mathbf{r}...) \psi_0^{l'}(\mathbf{r}'...) d\tau d\tau'. \quad (2.2)$$

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

$$\beta^{ll'} = \frac{2}{\alpha} \sum_i \Delta_i^{-1} \mathbf{B}_{0i}^l \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle; \quad \mathbf{B}_{0i}^l = \langle 0 | \hat{\mathbf{P}}^l | i \rangle; \quad (2.3)$$

$\langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle$ – матричный элемент (на волновых функциях основного и возбужденного состояний атомов).

Матричный элемент дипольного момента:

$$\langle 0 | \hat{\mathbf{P}}^l | i \rangle = \int \psi_0^l \cdot \hat{\mathbf{P}}^l \psi_i^l d\tau, \quad (2.4)$$

где $\hat{\mathbf{P}}^l$ – оператор дипольного момента атома l .

Последние два слагаемых в (2.1) представляют собой трехчастичное взаимодействие, обусловленное деформацией электронных оболочек в дипольном приближении. Мы рассмотрим их в подразделе 2.2.

Рассмотрим первый член в (2.1). Следует отметить, что атомные волновые функции $\psi_0^l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2...)$ являются многоэлектронными, однако в одноэлектронном приближении на основе ψ -функции электронов изолированных атомов они могут быть выражены как соответствующие детерминанты, удовлетворяющие приближению Хартри – Фока.

Если кристалл состоит из нейтральных атомов, то его энергия в хартри-фоковском приближении записывается через одноэлектронную матрицу плотности $\rho(\mathbf{r} | \mathbf{r}'; \{\mathbf{l}\})$ ($\mathbf{r}$ – положение электрона, $\{\mathbf{l}\}$ – координаты ядер решетки) следующим образом [58]:

$$E^{(1)} = T_e + U_C + U_{cx} + U_{cn} + U_{nn}, \quad (2.5)$$

где

$T_e(\{\mathbf{l}\}) = -\hbar^2 / 2m \int d\mathbf{r} [\Delta_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r} | \mathbf{r}; \{\mathbf{l}\})]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'}$, представляет собой выражение для кинетической энергии электронов,

$$U_C(\{\mathbf{l}\}) = \frac{1}{2} e^2 \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r} | \mathbf{r}; \{\mathbf{l}\}) \rho(\mathbf{r}' | \mathbf{r}; \{\mathbf{l}\})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

$$U_{ex}(\{\mathbf{l}\}) = -\frac{1}{4} e^2 \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r} | \mathbf{r}'; \{\mathbf{l}\}) \rho(\mathbf{r}' | \mathbf{r}; \{\mathbf{l}\})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad \text{является энергией}$$

кулоновского взаимодействия электронов друг с другом, а также энергией обменного взаимодействия,

$$U_{en} = -Ze^2 \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r} | \mathbf{r}'; \{\mathbf{l}\}) \sum_{\mathbf{l}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{l}|}, \quad U_{nn} = Z^2 e^2 \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{l}'} \frac{1}{|\mathbf{l} - \mathbf{l}'|}$$

выражает энергию взаимодействия электронов с ядрами, а также энергию взаимодействия ядер между собой.

В базисе ортогональных по Лёвдину атомных орбиталей матрица плотности $\rho(\mathbf{r}' | \mathbf{r}; \{\mathbf{l}\})$ имеет вид [58]:

$$\rho(\mathbf{r}' | \mathbf{r}; \{\mathbf{l}\}) = 2 \sum_{\mathbf{l}s} \left\{ \varphi_s(\mathbf{r}' - \mathbf{l}) \varphi_s^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}) - \sum_{\mathbf{l}'s'} \varphi_{s'}(\mathbf{r}' - \mathbf{l}') P_{s's}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \varphi_s^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}) \right\}, \quad (2.6)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S})^{-1},$$

где $\varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{l}) = |\mathbf{l}s\rangle$ представляет собой атомную орбиталь, которая имеет центр на узле $\mathbf{l}$ кристаллической решетки в некотором состоянии с s -ым номером ($\mathbf{l}$ и $\mathbf{l}'$ пробегают все N узлов),

$\mathbf{P}$ – ортогонализирующая матрица,

$\mathbf{I}$ – единичная матрица,

$\mathbf{S}$ – матрица интегралов перекрытия с элементами

$$S_{s's}^{l'l} = \langle \mathbf{l}' s' | \mathbf{l} s \rangle \text{ при } \mathbf{l} \neq \mathbf{l}'; \quad S_{s's}^{l'l} = 0 \text{ при } \mathbf{l} = \mathbf{l}'. \quad (2.7)$$

Выражение для энергии короткодействия атомов (в записи через орбитали электронов изолированных атомов $|\mathbf{l}s\rangle$ и ортогонализирующую матрицу) выглядит следующим образом:

$$E_{sr} = E^{(0)} + \Delta E(\mathbf{P}) + \Delta E(\mathbf{P}^2), \quad (2.8)$$

где $E^{(0)}$ – энергия межатомного взаимодействия,

$\Delta E(\mathbf{P})$ – линейная по $\mathbf{P}$ ортогонализационная поправка,

$\Delta E(\mathbf{P}^2)$ – квадратичная по $\mathbf{P}$ поправка.

Первое слагаемое $E^{(0)}$ в (2.8)

$$E^{(0)} = \sum_{\mathbf{l}} E_a^{\mathbf{l}} + \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{m}} ' \langle \mathbf{l} s | V_{en}^{\mathbf{m}} + V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l} s \rangle. \quad (2.9)$$

Во втором слагаемом в (2.9) у знака суммы содержится штрих. Это означает, что $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$ (а далее по тексту $\mathbf{l} \neq \mathbf{l} \neq \mathbf{m}$, $\mathbf{l} \neq \mathbf{l}' \neq \mathbf{m} \neq \mathbf{m}'$).

Первый член в (2.9) является суммой энергий изолированных атомов, не зависящей от расстояния между атомами в кристалле. Второй член (2.9) представляет собой двухцентровые интегралы (матричные элементы от потенциала электрон-ионного взаимодействия $V_{en}^{\mathbf{m}}$, потенциала нейтрального изолированного атома $V_0^{\mathbf{m}}$ и потенциала обменного межатомного взаимодействия $V_{ex}^{\mathbf{m}}$, которые построены на атомных орбиталях $|\mathbf{l}s\rangle$).

$$V_{en}^{\mathbf{m}} = V_{en}(\mathbf{r} - \mathbf{m}) = -\frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{m}|} \quad (2.10)$$

– потенциал электрон-ионного взаимодействия.

Кроме того, потенциал для нейтрального атома:

$$V_0^m = V_0(\mathbf{r} - \mathbf{m}) = V_{en}(\mathbf{r} - \mathbf{m}) + 2 \sum_t \langle \mathbf{m}t | \nu_C | \mathbf{m}t \rangle, \quad (2.11)$$

$$\text{где } \langle \mathbf{m}t | \nu_C | \mathbf{m}t \rangle = \int \varphi_t^*(\mathbf{r}' - \mathbf{m}) \nu_C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_t(\mathbf{r}' - \mathbf{m}) d\mathbf{r}'; \quad \nu_C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

$$I^{ex} = \langle \mathbf{l}s | V_{cx}^m | \mathbf{l}s \rangle = - \sum_t \langle \mathbf{l}smt | \nu_C | \mathbf{l}smt \rangle, \quad (2.12)$$

$$\text{где } \langle \mathbf{l}smt | \nu_C | \mathbf{l}smt \rangle = \int \varphi_s^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}) \varphi_t^*(\mathbf{r}' - \mathbf{m}) \nu_C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_s(\mathbf{r}' - \mathbf{l}) \varphi_t(\mathbf{r} - \mathbf{m}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

Поправка в (2.8) (ортогонализационная), линейная по $\mathbf{P}$:

$$\begin{aligned} \Delta E(\mathbf{P}) = & -2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} (I - S)_{s's}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \varepsilon_{\mathbf{l}s} - 2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \langle \mathbf{l}'s' | V_0^{\mathbf{l}'} + V_{ex}^{\mathbf{l}'} | \mathbf{l}s \rangle - \\ & - 2 \sum_{\mathbf{l}ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}} \left\langle \mathbf{l}s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle - 2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \left\langle \mathbf{l}'s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'} V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}} \right| \mathbf{l}s \right\rangle, \end{aligned} \quad (2.13)$$

и хартри-фоковская орбиталь $\varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{l})$ имеет энергию $\varepsilon_{\mathbf{l}s}$.

Поправка в (2.8) (ортогонализационная), квадратичная по $\mathbf{P}$:

$$\Delta E(\mathbf{P}^2) = 2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'\mathbf{m}\mathbf{m}'} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \left\{ 2 \langle \mathbf{l}'s'\mathbf{m}'t' | \nu_C | \mathbf{m}t\mathbf{l}s \rangle - \langle \mathbf{l}'s'\mathbf{m}'t' | \nu_C | \mathbf{l}smt \rangle \right\}. \quad (2.14)$$

Выражения (2.9) – (2.14) имеют разные типы многоцентровых интегралов, соответствующие разным типам межатомных сил в кристалле. Член $E^{(0)}$ (2.9) содержит только двухцентровые интегралы. Поправка $\Delta E(\mathbf{P})$ (2.13) включает

в себя как 2-центровые интегралы, так и 3-центровые (последнее слагаемое в (2.13)). Поправка $\Delta E(\mathbf{P}^2)$ (2.14) включает в себя интегралы, начиная от 1-центровых ($\mathbf{l}' = \mathbf{m}' = \mathbf{l} = \mathbf{m}$) до 4-центровых.

Рассмотрим изменение членов в (2.9) – (2.14) при приложении к кристаллу давления. По аналогии с [59], для оценки выберем модуль наибольшего интеграла перекрытия S (2.7) электронных волновых функций соседних атомов в качестве малого параметра. $E^{(0)}$ (2.9) имеет два вида 2-центровых интегралов: кулоновские интегралы $\langle \mathbf{l}s | V_{en}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle$, $\langle \mathbf{l}s | V_0^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle$ и обменные интегралы $\langle \mathbf{l}s | V_{ex}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle$. В наших работах [A31, A15] подробно проанализированы все встречающиеся типы интегралов. Расчеты, проведенные в [59], показали, что разложение по S энергии $E^{(0)}$ (2.9) начинается с S^2 .

Линейная и квадратичная по $\mathbf{P}$ (см. (2.13) и (2.14), соответственно) ортогонализационная поправка к энергии кристалла, имеет умножение элементов ортогонализирующей матрицы $\mathbf{P}$ на многоцентровые интегралы. Если элементы матрицы $\mathbf{P} = \mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S})^{-1}$ разложить по степеням матрицы интегралов перекрытия $\mathbf{S}$, то результат будет пропорционален S и S^2

$$P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} = S_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} + O(S^2), \quad P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} = -(S^2)_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} + O(S^3). \quad (2.15)$$

Помимо основных членов элементы $\mathbf{P}$ (2.15) включают и высшие порядки по S . Такая же картина наблюдается во всех членах (2.13) и (2.14), так как они включают матрицу $\mathbf{P}$. Проведем оценку тех степеней S , с которых начинается разложение для каждого из этих членов.

В поправке $\Delta E(\mathbf{P})$ (2.13) встречаются такие интегралы:

1) двухцентровые интегралы с $\mathbf{l} \neq \mathbf{l}'$, а также $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}'$

$$\langle \mathbf{l}'s' | V_0^{\mathbf{l}'} + V_{ex}^{\mathbf{l}'} | \mathbf{l}s \rangle \sim S \quad \text{и} \quad \langle \mathbf{l}s' | V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle \sim S^2; \quad (2.16)$$

2) трехцентровые интегралы с $\mathbf{l} \neq \mathbf{l}'$, $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$, $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}'$. Применяя теорему о среднем:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{l}' s' | V_0^{\mathbf{m}} | \mathbf{l} s \rangle &\sim \varphi_s^*(\mathbf{l}' - \mathbf{m}) \varphi_s(\mathbf{l} - \mathbf{m}) \int V_0^{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \sim S^2; \\ \langle \mathbf{l}' s' | V_{ex}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l} s \rangle &\sim \langle \mathbf{l}' s' \mathbf{m} t | \nu_C | \mathbf{l} s \mathbf{m} t \rangle \sim \frac{S^2}{d}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

где $d = a\sqrt{2}$ – наименьшее межатомное расстояние в кристалле.

Имеем, что второй член $\Delta E(\mathbf{P})$ в (2.13) порядка величины S^2 , третий член $\sim S^4$, а четвертый член $\sim S^3$. Кроме того, в уравнении (2.13) первый член также пропорционален S^3 , поскольку квадратичные по S члены в нем сокращаются.

В поправке $\Delta E(\mathbf{P}^2)$ (2.14) можно увидеть перечисленные ниже интегралы.

1) Одноцентровые интегралы с $\mathbf{l}' = \mathbf{m}' = \mathbf{l} = \mathbf{m}$

$$\langle \mathbf{l} s' \mathbf{l}' t' | \nu_C | \mathbf{l} t \mathbf{l} s \rangle \sim \delta_{ss'} \delta_{tt'}. \quad (2.18)$$

Рассмотренные интегралы не зависят от расстояний между атомами в кристалле и, следовательно, не зависят от давления.

2) Двухцентровые интегралы с $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{l} s' \mathbf{m} t' | \nu_C | \mathbf{m} t \mathbf{l} s \rangle &\sim \frac{1}{d} \delta_{ss'} \delta_{tt'}; \\ \langle \mathbf{l} s' \mathbf{l}' t' | \nu_C | \mathbf{l} t \mathbf{m} s \rangle &\sim \frac{S}{d} \delta_{tt'}; \\ \langle \mathbf{l} s' \mathbf{m} t' | \nu_C | \mathbf{l} t \mathbf{m} s \rangle &\sim \frac{S^2}{d}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

3) Трехцентровые интегралы с $\mathbf{l} \neq \mathbf{l}'$, $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$, $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}'$

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{l}'s'\mathbf{m}t' | \nu_C | \mathbf{m}t\mathbf{l}s \rangle &\sim \frac{S}{d} \delta_{tt'}; \\ \langle \mathbf{l}'s'\mathbf{m}t' | \nu_C | \mathbf{l}t\mathbf{m}s \rangle &\sim \frac{S^2}{d}.\end{aligned}\quad (2.20)$$

4) Четырехцентровые интегралы с $\mathbf{l}' \neq \mathbf{m}' \neq \mathbf{l} \neq \mathbf{m}$

$$\langle \mathbf{l}'s'\mathbf{m}'t' | \nu_C | \mathbf{m}t\mathbf{l}s \rangle \sim \frac{S^2}{d}. \quad (2.21)$$

Оценка производится по теореме о среднем значении с учетом того, что ν_C – это медленно изменяющаяся функция по сравнению с орбиталями $|\mathbf{l}s\rangle$.

Тогда (2.8) для энергии E_{sr} электронов в кристалле перепишем как

$$E_{sr} = \frac{1}{2} \sum_{ll'}^{n,n} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) = E^{(0)}(S^2) + W_2(S^2) + W_3(S^3) + W_4(S^4) + W_5(S^5) + W_6(S^6). \quad (2.22)$$

В последнем выражении поправка W_2 – поправка (ортогонализационная), имеющая порядок S^2 :

$$W_2 = -2 \sum_{ll'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{ll'} \langle \mathbf{l}'s' | V_0^{l'} + V_{ex}^{l'} | \mathbf{l}s \rangle - \sum_{lm} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{ml} P_{tt'}^{lm} \langle \mathbf{l}s'\mathbf{m}t' | \nu_C | \mathbf{m}slt \rangle. \quad (2.23)$$

W_2 включает исключительно 2-цетровые интегралы и является аналогичной двухчастичным взаимодействиям.

Член W_3 представляет собой кубическую поправку по S

$$\begin{aligned}W_3 = & -2 \sum_{ll'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{ll'} (I - S)_{s's}^{l'l} \varepsilon_{ls} - 2 \sum_{ll'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{ll'} \left\langle \mathbf{l}'s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle \\ & - 2 \sum_{ll'm} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{ll'} P_{tt'}^{l'm} \langle \mathbf{l}'s'\mathbf{m}t' | \nu_C | \mathbf{l}sl't \rangle.\end{aligned}\quad (2.24)$$

Заметим, что поправка W_4 имеет смешанный тип, а именно:

$$\begin{aligned}
W_4 = & \sum_{\mathbf{l}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{l}} \left\{ 2 \langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | v_C | \mathbf{l}t \mathbf{l}s \rangle - \langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | v_C | \mathbf{l}s \mathbf{l}t \rangle \right\} - 2 \sum_{\mathbf{l}ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}} \left\langle \mathbf{l}s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle + \\
& + 2 \sum_{\mathbf{l}m} \sum_{ss'tt'} \left\{ P_{ss'}^{\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{m}t \mathbf{l}s \rangle + P_{ss'}^{\mathbf{m}} P_{tt'}^{\mathbf{l}} \langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}t \mathbf{m}s \rangle \right\} + \\
& + \sum_{\mathbf{l}m} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{m}} P_{tt'}^{\mathbf{m}} \left\{ 2 \langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | v_C | \mathbf{m}t \mathbf{m}s \rangle - \langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | v_C | \mathbf{m}s \mathbf{m}t \rangle \right\} + \\
& + 4 \sum_{\mathbf{l}m} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{m}} P_{tt'}^{\mathbf{l}} \left\{ 2 \langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | v_C | \mathbf{l}t \mathbf{m}s \rangle - \langle \mathbf{l}s' \mathbf{l}t' | v_C | \mathbf{m}s \mathbf{l}t \rangle \right\} + \\
& + 4 \sum_{\mathbf{l}'\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} \left\{ P_{ss'}^{\mathbf{l}'} P_{tt'}^{\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{m}t \mathbf{l}s \rangle + P_{ss'}^{\mathbf{l}'} P_{tt'}^{\mathbf{l}'} \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}'t \mathbf{l}s \rangle \right\} + \\
& + 2 \sum_{\mathbf{l}'\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{l}'} P_{tt'}^{\mathbf{l}'} \left\{ 2 \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}'t \mathbf{l}s \rangle - \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}'s \mathbf{l}t \rangle \right\} + \\
& + \sum_{\mathbf{l}'\mathbf{m}\mathbf{m}'} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{l}'} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \left\{ 2 \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}'t' | v_C | \mathbf{m}t \mathbf{l}s \rangle - \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}'t' | v_C | \mathbf{l}'s \mathbf{m}t \rangle \right\}.
\end{aligned} \tag{2.25}$$

В данном выражении первое слагаемое – одноцентровые интегралы, слагаемые 2-5 – двухцентровые интегралы, слагаемые 6-7 – трехцентровые и последнее слагаемое – четырехцентровые интегралы.

В свою очередь W_5

$$W_5 = -2 \sum_{\mathbf{l}'\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{l}'} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \langle \mathbf{l}'s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}'s \mathbf{m}t \rangle \tag{2.26}$$

включает только 3-центровые интегралы.

$$W_6 = - \sum_{\mathbf{l}'\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{l}'} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{l}'s \mathbf{m}t \rangle \tag{2.27}$$

включает исключительно 2-центровые.

Напомним, что все члены с матрицей $\mathbf{P}$ в (2.23) – (2.27) также содержат более высокие порядки по S , за исключением главного члена,

пропорционального указанным выше степеням S . Но эти вклады не дают принципиально новых зависимостей энергии кристалла от давления [57].

2.2 Трехчастичные силы, обусловленные перекрыванием электронных оболочек атомов

Уравнение (2.24) в пределе малых значений $S \ll 1$ становится уравнением W_3 , впервые полученным в [59] с использованием (2.15). Следуя [59], найдем выражение для трехчастичного взаимодействия, когда атомы l, l', l'' находятся по вершинам треугольника, являющегося равносторонним

$$W_3 = \frac{1}{2} \sum_{\Pi \Pi'} \sum_{\alpha \beta \gamma} \left[S_{\alpha\beta}^{\Pi'} S_{\alpha\gamma}^{\Pi''} S_{\beta\gamma}^{\Pi' \Pi''} \left(\varepsilon_\gamma + \frac{8}{|\mathbf{r}^{\Pi''}|} + \frac{2}{\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{\Pi''} \right|} \right) + S_{\alpha\beta}^{\Pi'} S_{\alpha\gamma}^{\Pi''} \left(-\frac{5}{6} \langle \mathbf{l}' \beta | V_0^{\Pi'} | \mathbf{l}'' \gamma \rangle - \langle \mathbf{l}' \beta | \mathbf{l}' \gamma | V_C | \mathbf{l}'' \gamma | \mathbf{l}'' \beta \rangle \right) \right. \\ \left. - 4 S_{\alpha\beta}^{\Pi'} \langle \mathbf{l}' \beta | V_0^{\Pi'} | \mathbf{l} \alpha \rangle \right] \quad (2.28)$$

Мы приводим результаты наших расчетов (2.19) для Ne (имеющего электронную структуру $1s^2 2s^2 2p^6$) основываясь на таблицы F. Clementi и C. Roetti [60] в таблице 2.1 как зависимость от относительного сжатия кристаллической структуры $u = \Delta V / V_0$ ($\Delta V = V_0 - V(p)$, где V_0 – объем несжатого кристалла) и межатомного расстояния $d = a\sqrt{2}$ между ближайшими атомами. Процедура их вычисления представлена в [59, 61]. На основе оценок в [59], [61] вычисленные интегралы аппроксимируются следующими уравнениями

$$I_{st}^{\Pi'} = I(s't'ts) = \langle \mathbf{0} s' \mathbf{h} t' | V_C | \mathbf{h} t \mathbf{0} s \rangle = \frac{K}{d} \delta_{ss'} \delta_{tt'}, \quad (2.29)$$

$$J_{st}^{\Pi'} = J(s't'ts) = \langle \mathbf{0} s' \mathbf{0} t' | V_C | \mathbf{0} t \mathbf{h} s \rangle = L(S_{s's}^{\mathbf{0h}} / d) \delta_{tt'}. \quad (2.30)$$

Таблица 2.1 – Наибольшие двухцентровые интегралы (2.29) – (2.30) в зависимости от расстояния между ближайшими соседями d (объект – Ne)

$\Delta V / V_0$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
d , a.u.	5.96230	5.75654	5.53491	5.29395	5.02880	4.73228	4.39306	3.99136
$1/d$	0.16772	0.17372	0.18067	0.18889	0.19885	0.21131	0.22763	0.25054
$S_1 = S_{2s2s}^{\text{II}} \cdot 10^3$	0.58112	0.8089	1.1540	1.6962	2.5872	4.1393	7.0618	13.2133
$-S_2 = -S_{2p_z 2p_z}^{\text{II}} \cdot 10^3$	9.04209	11.1549	13.9608	17.7771	23.1223	30.8924	42.7499	62.0868
$S_3 = S_{2p_x 2p_x}^{\text{II}} \cdot 10^3$	1.458	1.8735	2.4543	3.2917	4.5471	6.527	9.8725	16.1224
$I_1(2s2s2s2s)$, a.u.	0.16772	0.17372	0.18066	0.18890	0.19886	0.21132	0.22763	0.25054
$I_2(2p_z 2p_z 2p_z 2p_z)$, a.u.	0.17004	0.17629	0.18356	0.19220	0.20271	0.21594	0.23341	0.25823
$I_3(2p_z 2p_y 2p_y 2p_z)$, a.u.	0.16887	0.17500	0.18211	0.19054	0.20078	0.21362	0.23050	0.25431
$-I_4(2p_z V_0 2p_z) \cdot 10^3$, a.u.	0.88270	1.15551	1.54572	2.12365	3.01876	4.48936	7.11012	12.3752
$K_1 = I_1 \cdot d$	1.000020	1.000020	1.000020	1.000020	1.000019	1.000018	1.000012	0.999991
$K_2 = I_2 \cdot d$	1.01380	1.01481	1.01601	1.01750	1.01939	1.02189	1.02540	1.03070
$K_3 = I_3 \cdot d$	1.00609	1.00646	1.00689	1.00740	1.00801	1.00874	1.00963	1.01061
$K_4 = I_4 \cdot d / S^2 \cdot 10^3$	0.58205	0.5963	0.61282	0.63242	0.65654	0.68771	0.73065	0.79555
$J_1(2s2s2s2s) \cdot 10^3$, a.u.	0.23119	0.33261	0.48196	0.73126	1.15259	1.91906	3.43780	6.84432
$-J_2(2p_z 2p_z 2p_z 2p_z) \cdot 10^3$, a.u.	3.63341	4.61337	5.96266	7.87503	10.68458	15.00849	22.08826	34.7448
$-J_3(2p_z 2p_y 2p_y 2p_z) \cdot 10^3$, a.u.	3.18701	4.03407	5.19544	6.83325	9.22527	12.87922	18.80535	29.26121
$L_1 = J_1 \cdot d / S_1$	2.33973	2.30713	2.27643	2.24274	2.2026	2.15325	2.0949	2.01956
$L_2 = J_2 \cdot d / S_2$	2.39594	2.38084	2.36405	2.34523	2.32386	2.29920	2.26997	2.23372
$L_3 = J_3 \cdot d / S_2$	2.10149	2.08180	2.05979	2.03492	2.00638	1.97291	1.93247	1.88111

Наибольшие двухцентровые интегралы (2.29) – (2.30) в зависимости от сжатия u для неона, рассчитанные нами в [A21], представлены в таблице 2.1. Коэффициенты K и L в зависимости от d также показаны в таблице 2.1. Расчеты показали, что эти коэффициенты медленно меняются в зависимости от расстояния d .

Найденные закономерности удобно использовать для аппроксимации 3- и 4-центровых интегралов, размерность которых невозможно понизить с помощью методики [59, 61]. Предлагается аппроксимировать такие интегралы произведением соответствующих интегралов перекрытия

$$\langle \mathbf{l}' s' \mathbf{m} t' | v_C | \mathbf{m} t s \rangle = K (S_{s's}^{l'l} / d) \delta_{tt'}. \quad (2.31)$$

$$\langle \mathbf{l}' s' \mathbf{m}' t' | v_C | \mathbf{m} t s \rangle = L (S_{s's}^{l'l} S_{t't}^{m'm} / d). \quad (2.32)$$

С помощью рассчитанных ранее двухчастичных интегралов I (2.29), J (2.30) (в выражении (2.28) $\alpha = \beta = \gamma = z$ из таблицы 2.1) и трехчастичных (2.31), и следуя [62], перепишем W_3 в виде

$$W_3 = - \sum_{l'l''} \left(S(r^{ll''}) \right)^2 f(r_1), \quad f(r_1) = \frac{S(r_1)}{r_1}, \quad r_1 = \left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right|, \quad (2.33)$$

где $S = S_{np_z np_z}^{ll'}$ – самый большой интеграл перекрытия между внешними np -орбиталями электронов.

Рассчитанные нами величины, входящие в W_3 (2.28) и W_3 (2.33), мы собрали в виде таблицы 2.2.

Из таблицы 2.2 видно, что $C = F / f = 9.70 \pm 0.04$ – постоянная (с точностью до 4 %) при вариации сжатия от 0 до 0.8.

В противоположность парному потенциалу $W_2(r^{ll'})$, 3-частичный потенциал W_3 зависит от $r^{ll'}$ и $r^{ll''}$, а также и от $(\mathbf{r}^{ll'} \cdot \mathbf{r}^{ll''})$. Аргументом функции $f(r_1)$ является медиана равностороннего треугольника l, l', l'' . В

этом случае $r_1 = r^{ll'} \cdot \cos \frac{\pi}{6} = a \frac{\sqrt{6}}{2}$ (см. уравнения (2.34), (2.35) ниже). В случае

одинакового сжатия со всех сторон углы не меняются, меняется только константа решетки a .

Таблица 2.2 – Рассчитанный нами трехчастичный потенциал W_3 в зависимости от сжатия u (объект – Ne)¹

u	$a, a.u$	$S(r_1) \cdot 10^2$	$V_0^1(r_1) \cdot 10^3$	$I(r_0) \cdot 10^3$	$J(r_0) \cdot 10^2$	$F \cdot 10^2$	$f = \frac{S(r_1)}{(r_1)} \cdot 10^2$	$C = F / f$
0	4.21598	-2.02393	-0.00381	-0.88264	0.36334	-3.78784	-0.39197	9.66
0.1	4.07049	-2.41324	-0.00611	-1.15544	0.46133	-4.68448	-0.48407	9.68
0.2	3.91377	-2.91133	-0.01019	-1.54564	0.59626	-5.88606	-0.60737	9.69
0.3	3.74339	-3.56149	-0.01777	-2.12355	0.78749	-7.53904	-0.77682	9.70
0.4	3.55590	-4.43105	-0.03283	-3.01863	1.06847	-9.88775	-1.01745	9.72
0.5	3.34623	-5.62956	-0.06545	-4.48918	1.50087	-13.36475	-1.37364	9.73
0.6	3.10636	-7.34559	-0.14489	-7.10986	2.20890	-18.79669	-1.93076	9.74
0.7	2.82232	-9.92637	-0.37529	-1.23748	3.47453	-27.93228	-2.87170	9.73
0.8	2.46552	-14.0562	-1.26840	-2.52308	6.06361	-45.01383	-4.65493	9.67

На основе настоящих расчетов, анализируя зависимость интегралов, входящих в W_3 (2.33), от сжатия, можно уточнить зависимость 3-частичного взаимодействия W_3 от расстояния между атомами d такой зависимостью как $W_3 \sim |S|^3 / d$, в противоположность от $W_3 \sim |S|^3$ [59]. Обращаем внимание, что это имеет важное значение для изучения свойств напряженных кристаллов.

На рисунке 2.1 приведены рассчитанные нами короткодействующие потенциалы: двухчастичный $V_{sr}(S^2) = E^{(0)} + W_2$ и трехчастичный $V_{sr}(S^3) = V_{sr}(S^2) + W_3(S^3)$, и, кроме того, эмпирические потенциалы (даны в зависимости от межатомного расстояния $d = a\sqrt{2}$) (см., например, [22] и ссылки там).

¹ $r_0 = d = a\sqrt{2}$, $r_1 = a\sqrt{6}/2$, a – параметр решетки, равный половине ребра куба.

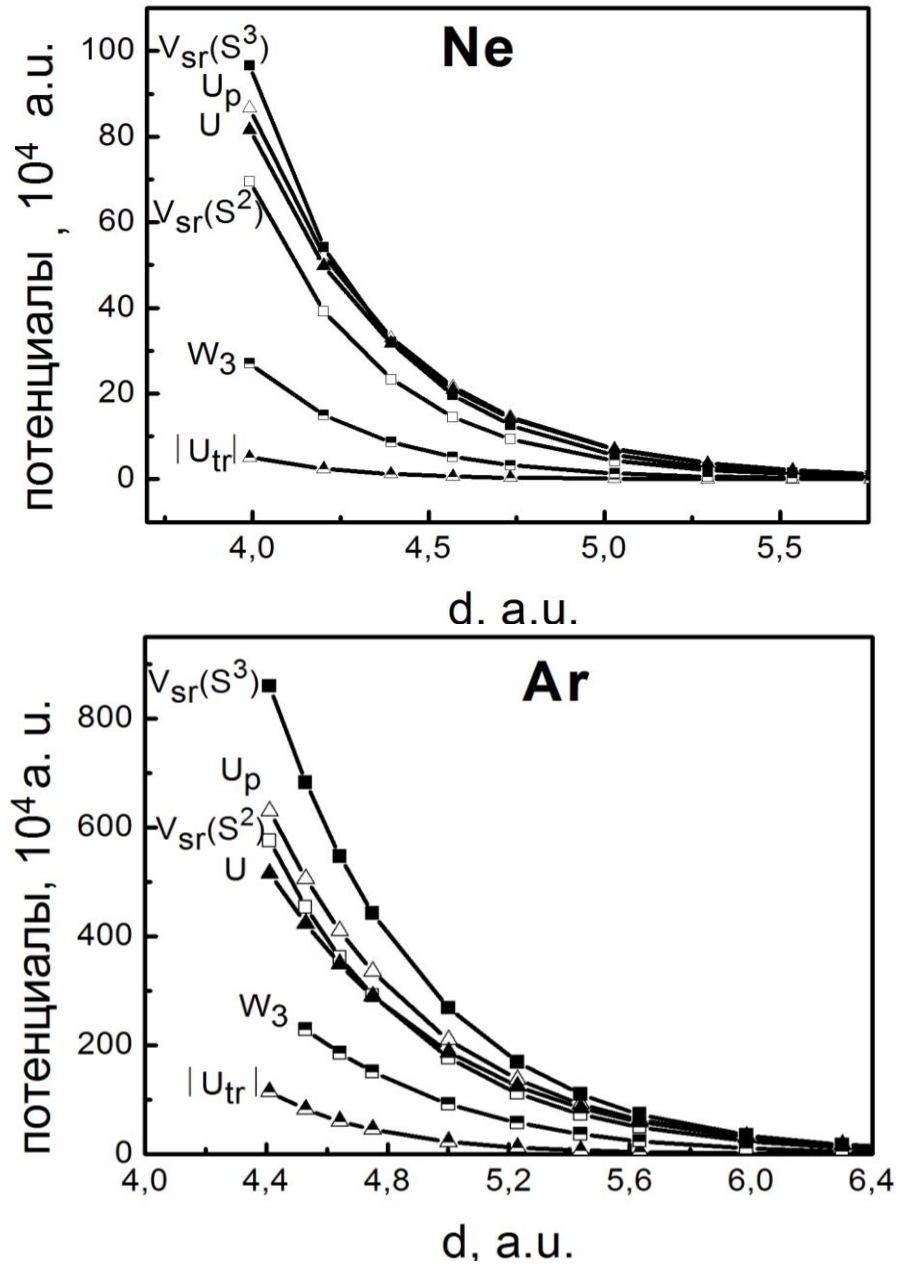


Рисунок 2.1 – Межатомные короткодействующие потенциалы для сжатых Ne

(а) и Ar (б). $V_{sr}(S^3)$ – наш расчет [A15]; $W_3(S^3)$ – наши результаты

вычислений для трехчастичного потенциала (2.33) [A15]; $V_{sr}(S^2)$ – парный

потенциал [A3]; U_p – короткодействующая часть парного потенциала Азиза

– Слэймана [9, 10]; $|U_{tr}|$ – короткодействующая часть трехчастичного

потенциала Слэтера – Кирквуда $|U_{tr}| = A \exp \left[-\alpha_{tr} \left(3a\sqrt{2} \right) \right] \times \left(1 + 3 \cos^3 \pi / 3 \right)$ [22,

63]; U – суммарный потенциал $U = U_p - |U_{tr}|$.

Из рисунка 2.1 видно, что парный потенциал $V_{sr}(S^2)$, рассчитанный нами на атомных орбиталях, которые ортогонализированы на разных узлах с точностью до S^2 , находится в хорошем согласии с лучшим эмпирическим парным потенциалом Азиза – Слэймана [9, 10, 64]. Рассчитанный нами суммарный потенциал $V_{sr}(S^3) = V_{sr}(S^2) + W_3(S^3)$ и суммарный эмпирический потенциал согласуются еще лучше для неона, и немного хуже для аргона.

2.3 Динамическая матрица кристаллов инертных газов

Согласно [46], потенциальная энергия решетки U , полученная из среднего гамильтониана электронной подсистемы $\bar{H}$ его минимизацией по параметрам c_i^I и c_i^{II} , которые описывают слабую деформацию электронной волновой функции Ψ :

$$\bar{H} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \quad (2.34)$$

После составления среднего гамильтониана при любых фиксированных смещениях ядер $\mathbf{u}^I$, любых дипольных моментах атомов

$$\mathbf{P}^I = \sum_i e \int \mathbf{r}_i |\psi^I|^2 d\tau = const \quad (2.35)$$

выразим относительное минимальное значение функции $U = \min \bar{H}$ в функции всех $\mathbf{u}^I$, $\mathbf{P}^I$. Тогда уравнения колебаний запишутся в виде

$$m\ddot{u}_\alpha^I = -\frac{\partial U}{\partial u_\alpha^I}, \quad \frac{\partial U}{\partial P_\alpha^I} = 0. \quad (2.36)$$

Выполняя дифференцирование в (2.67), подставляя все переменные $\mathbf{p}^l, \mathbf{P}^l$ в виде плоских волн $\exp\{ikr - i\omega t\}$ и суммируя по $l' l''$, получим уравнения для амплитуд p_α, P_α [65]:

$$\begin{aligned} \Omega^2 p_x = P_x & \left\{ h \left[3 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z - \cos k_y \cos k_z \right] + \right. \\ & \left. + g \left[2 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z \right] \right\} + \\ & + P_y g \sin k_z \sin k_y + P_z g \sin k_x \sin k_z + \\ & + p_x \{ H \left[3 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z - \cos k_y \cos k_z \right] + \\ & + G \left[2 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z \right] + F \left[3 - \cos 2k_x - \cos 2k_y - \cos 2k_z \right] \} + \\ & + E (1 - \cos 2k_x)_y + p_y G \sin k_x \sin k_y + p_z G \sin k_x \sin k_z + B \sum_y \chi_{xy}(\mathbf{k}) p_y ; \end{aligned} \quad (2.37)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{A} P_x + h p_x \left[3 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z - \cos k_y \cos k_z \right] + \\ & + g [p_x (2 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z) + \\ & + p_y \sin k_x \sin k_y + p_z \sin k_x \sin k_z] - \sum_y \phi_{xy} P_y = 0 , \end{aligned} \quad (2.38)$$

где H, G и E, F являются первой и второй производными короткодействующего потенциала отталкивания для равновесных состояний первых и вторых соседей соответственно,

B определяет взаимодействие Ван-дер-Ваальса

h и g – параметры обменно-дипольных сил,

Ω – безразмерная частота

$\mathbf{k}$ – безразмерный волновой вектор,

A – безразмерная поляризуемость атома.

Суммы $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ и $\phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ представляют собой вклады дальнедействующих кулоновских и ван-дер-ваальсовых сил в динамическую матрицу и рассчитаны точно. Они не зависят от конкретных параметров

кристалла и одинаковы для всех веществ с одним и тем же типом решетки. Если написать, как в [46],

$$F_6(\mathbf{k}, \rho) = \sum_{\mathbf{l}} \frac{e^{i\mathbf{k}(\mathbf{l}-\rho)}}{|\mathbf{l}-\rho|^6}, \quad \mathbf{l} = \frac{\mathbf{r}^l}{a}, \quad (2.39)$$

то

$$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{6} \left\{ \frac{\partial^2 [F_6(\mathbf{k}, \rho) e^{i\mathbf{k}\rho}]}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta} \Big|_{\rho=0} - \frac{\partial^2 [F_6(\mathbf{k}, \rho) e^{i\mathbf{k}\rho}]}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta} \Big|_{\substack{\mathbf{k}=0 \\ \rho=0}} \right\}. \quad (2.40)$$

Пользуясь преобразованием для $F_6(\mathbf{k}, \rho)$ Эмерслебена [66] (см. формулу (31) из [46] при $\varepsilon = \pi/9a^2$), мы, выполнив дифференцирование, получаем

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = & -\frac{\pi^{9/2}}{96} \sum_{\boldsymbol{\tau}} \left\{ (\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k})_\alpha (\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k})_\beta I(|\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k}|^2) - \tau_\alpha \tau_\beta I(\tau^2) \right\} - \\ & - \sum_{\mathbf{l}} \left\{ (1 - \cos \mathbf{k}\mathbf{l}) l_\alpha l_\beta \left[\frac{8}{l^{10}} + \frac{8\pi^2}{9l^8} + \frac{4\pi^4}{81l^6} + \frac{4\pi^6}{2187l^4} + \frac{\pi^8}{19683l^2} \right] - \right. \\ & \left. - \delta_{\alpha\beta} (1 - \cos \mathbf{k}\mathbf{l}) \left[\frac{1}{l^8} + \frac{\pi^2}{9l^6} + \frac{\pi^4}{162l^4} + \frac{\pi^6}{4374l^2} \right] \right\} e^{-\frac{\pi^2 l^2}{9}}. \end{aligned} \quad (2.41)$$

где $\mathbf{l}$, $\boldsymbol{\tau}$ – совокупность векторов прямой и обратной решеток,

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1, & \text{при } \alpha = \beta, \\ 0, & \text{при } \alpha \neq \beta, \end{cases} \text{ достаточно брать слагаемые с } \tau^2 = 0, 3, 4, 8;$$

$$I(x) = x^{3/2} \int_{\frac{3}{2}\sqrt{x}}^{\infty} e^{-z^2} \frac{dz}{z^4}.$$

Целочисленные векторы прямой решетки $\mathbf{l}$ обладают тем свойством, что сумма $l_x + l_y + l_z$ всегда четная. Мы ограничились слагаемыми с $l^2 = 2, 4, 6, 8, 10$.

Суммы $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ сходятся по $|\mathbf{l}|$ довольно быстро, поэтому их можно вычислить как методом Эмерслебена, так и методом прямого суммирования, используя до 20 сфер ($l^2 = 42$) для ГЦК-решетки.

$$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = 8 \sum_{\mathbf{l}} \frac{1 - e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}}{|\mathbf{l}|^{10}} l_{\alpha} l_{\beta} - \sum_{\mathbf{l}} \frac{1 - e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}}{|\mathbf{l}|^8} \delta_{\alpha\beta}, \quad (2.42)$$

После преобразования поля системы диполей по методу Эвальда получаются два ряда: сумма векторов прямой и обратной решеток (для решеток типа NaCl подробнее см. в [67]).

$$\begin{aligned} \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = & \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{l} \neq 0} \left[l_{\alpha} l_{\beta} f_4(\mathbf{l}) - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} f_2(\mathbf{l}) \right] \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{l} + \frac{\pi\sqrt{2}}{3} \delta_{\alpha\beta} - 2\pi \frac{k_{\alpha} k_{\beta}}{k^2} e^{-\frac{\pi}{2} k^2} - \\ & - 2\pi \sum_{\boldsymbol{\tau} \neq 0} \frac{(\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k})_{\alpha} (\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k})_{\beta} e^{-\frac{\pi}{2} (\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k})^2}}{(\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k})^2}, \end{aligned} \quad (2.43)$$

Таблица 2.3 – Значение коэффициентов $f_2(\mathbf{l})$ и $f_4(\mathbf{l})$ для ГЦК-решетки

№ сферы	($\mathbf{l}$)	$f_2(\mathbf{l}) \times 10^3$	$f_4(\mathbf{l}) \times 10^3$
1	$\sqrt{2}$	15,44972	32,85611
2	2	0,31431	0,57742
3	$\sqrt{6}$	0,00886	0,01545
4	$\sqrt{8}$	0,00028	0,00048
5	$\sqrt{10}$	0,00001	0,00002

где $f_2(\mathbf{l})$ и $f_4(\mathbf{l})$ – коэффициенты, значения которых для первых нескольких сфер приведены в таблице 2.3 (см. также [67]).

$$f_4(\mathbf{l}) = \int_{\sqrt{\pi/2}}^{\infty} e^{-l^2 y^2} y^4 dy; \quad f_2(\mathbf{l}) = \int_{\sqrt{\pi/2}}^{\infty} e^{-l^2 y^2} y^2 dy. \quad (2.44)$$

Для симметричного направления волнового вектора $\mathbf{k}$ эти структурные суммы сильно упрощаются.

Например, для направления Δ , $\mathbf{k} \parallel [00\xi]$ ($k_x = k_y = 0$, $k_z = \pi\xi_i$), имеем

$$\chi_{xx}(\mathbf{k}) = \chi_{yy}(\mathbf{k}) = 8 \sum_l \frac{1 - \cos \xi_i \pi l_z}{(l_x + l_y + l_z)^5} l_x^2 - \sum_l \frac{1 - \cos \xi_i \pi l_z}{(l_x + l_y + l_z)^4}; \quad (2.45)$$

$$\chi_{zz}(\mathbf{k}) = 8 \sum_l \frac{1 - \cos \xi_i \pi l_z}{(l_x + l_y + l_z)^5} l_z^2 - \sum_l \frac{1 - \cos \xi_i \pi l_z}{(l_x + l_y + l_z)^4}; \quad (2.46)$$

$$\chi_{xy}(\mathbf{k}) = \chi_{xz}(\mathbf{k}) = \chi_{yz}(\mathbf{k}) = 0; \quad (2.47)$$

$$\varphi_{xx}(\mathbf{k}) = \varphi_{yy}(\mathbf{k}) = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sum_l \left[-\frac{1}{2} f_2(\mathbf{l}) \cos \pi \xi_i l_z \right] + \frac{\pi\sqrt{2}}{3}; \quad (2.48)$$

$$\varphi_{zz}(\mathbf{k}) = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sum_l \left[l_z^2 f_4(\mathbf{l}) - \frac{1}{2} f_2(\mathbf{l}) \right] \cos \pi \xi_i l_z + \frac{\pi\sqrt{2}}{3} - 2\pi e^{-\frac{\pi \xi_i^2}{2}} - 2\pi \sum_{\tau \neq 0} e^{-\frac{\pi}{2}(\tau_z + \xi_i)^2} \quad (2.49)$$

$$\varphi_{xy}(\mathbf{k}) = \varphi_{xz}(\mathbf{k}) = \varphi_{yz}(\mathbf{k}) = 0. \quad (2.50)$$

Точно рассчитанные значения сумм $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ и $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ для точек высокой симметрии приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Коэффициенты ван-дер-ваальсовых и кулоновских сил взаимодействия для точек высокой симметрии

Точки ЗБ \	X [1;0;0]	L [1/2;1/2;1/2]	U [1;1/4;1/4]	K [3/4;3/4;0]	W [1;1/2;0]
$-\chi_{xx}$	3.01783	1.364275	2.450271	1.314179	2.024774
$-\chi_{yy}$	1.06081	1.364275	1.31418	1.314179	1.12969
$-\chi_{zz}$	1.06081	1.364275	1.31418	2.450271	2.02477
$-\chi_{xy}$	0	0.98985	0	0.48673	0
$-\chi_{xz}$	0	0.98985	0	0	0
$-\chi_{yz}$	0	0.98985	0.48673	0	0
φ_{xx}	-2.16699	0	-1.13204	0.56604	-0.39400
φ_{yy}	1.08351	0	0.56604	0.56604	0.78801
φ_{zz}	1.08351	0	0.56604	-1.13196	-0.39395
φ_{xy}	0	-1.80754	0	-0.77391	0
φ_{xz}	0	-1.80754	0	0	0
φ_{yz}	0	-1.80754	-0.77392	0	0

Для нахождения фононных частот в любой точке зоны Бриллюэна (ЗБ), необходимо диагонализировать динамическую матрицу. Помимо смещения остова, описываемого дипольным моментом $\mathbf{p}$, модель, использованная в [46], вводит внутреннюю степень свободы $\mathbf{P}$, характеризующую состояния электронной оболочки. Поэтому для определения собственной частоты $\omega_{\lambda q}$ существуют две группы уравнений [68]:

$$M\omega^2 p_\alpha = \sum_{\beta} (A_{\lambda\beta} p_\beta + B_{\alpha\beta} P_\beta),$$

$$m\omega^2 P_\alpha = \sum_{\beta} (B_{\beta\alpha}^* p_\beta + C_{\alpha\beta} P_\beta), \quad (2.51)$$

где M – масса атома, m – некоторая «фиктивная» масса порядка массы электронной оболочки, введенная исключительно для удобства расчетов, так как исключения всех $\mathbf{P}$ из второй группы уравнений при $m=0$, как этого требует адиабатическое приближение.

Таким образом, удобно ввести некоторую матрицу

$$D = \begin{pmatrix} D^1 & D^2 \\ D^2 & D^3 \end{pmatrix}, \quad (2.52)$$

каждый элемент которой представляет собой матрицу 3×3 :

$$D^1 = \begin{pmatrix} A_{11}(\mathbf{k}) & A_{12}(\mathbf{k}) & A_{13}(\mathbf{k}) \\ A_{21}(\mathbf{k}) & A_{22}(\mathbf{k}) & A_{23}(\mathbf{k}) \\ A_{31}(\mathbf{k}) & A_{32}(\mathbf{k}) & A_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (2.53)$$

$$D^2 = \begin{pmatrix} B_{11}(\mathbf{k}) & B_{12}(\mathbf{k}) & B_{13}(\mathbf{k}) \\ B_{21}(\mathbf{k}) & B_{22}(\mathbf{k}) & B_{23}(\mathbf{k}) \\ B_{31}(\mathbf{k}) & B_{32}(\mathbf{k}) & B_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (2.54)$$

$$D^3 = \begin{pmatrix} C_{11}(\mathbf{k}) & C_{12}(\mathbf{k}) & C_{13}(\mathbf{k}) \\ C_{21}(\mathbf{k}) & C_{22}(\mathbf{k}) & C_{23}(\mathbf{k}) \\ C_{31}(\mathbf{k}) & C_{32}(\mathbf{k}) & C_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (2.55)$$

Поэтому для КИГ в используемой модели удобно ввести безразмерные параметры, поставив впереди размерный множитель $\frac{e^2}{a^3}$ (e – заряд электрона). Тогда

$$A_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[B\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) + \delta_{\alpha\beta} (H\mu(\mathbf{k}) + Gv_\alpha(\mathbf{k}) + F\xi(\mathbf{k}) + E\zeta_\alpha(\mathbf{k})) + (1 - \delta_{\alpha\beta}) G\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right]; \quad (2.56)$$

$$B_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[\delta_{\alpha\beta} (h\mu(\mathbf{k}) + g\nu_{\alpha}(\mathbf{k})) + (1 - \delta_{\alpha\beta}) g\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right]; \quad (2.57)$$

$$C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[\delta_{\alpha\beta} A^{-1} - \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right], \quad (2.58)$$

где

$$\begin{aligned} \mu(\mathbf{k}) &= 3 - \frac{1}{2} \sum_{\gamma \neq \delta} \cos k_{\gamma} \cos k_{\delta}; \quad \nu_{\alpha}(\mathbf{k}) = 2 - \cos k_{\alpha} \sum_{\gamma \neq \alpha} \cos k_{\gamma}; \quad \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sin k_{\alpha} \sin k_{\beta}; \\ \xi(\mathbf{k}) &= 3 - \sum_{\gamma} \cos 2k_{\gamma}; \quad \zeta_{\alpha}(\mathbf{k}) = 1 - \cos 2k_{\alpha}; \quad \mathbf{k} = a\mathbf{K} = \pi\mathbf{q}. \end{aligned}$$

Например,

$$\begin{aligned} A_{11}(\mathbf{k}) &= 2\lambda H \left[3 - \cos \pi k_x \cos \pi k_y - \cos \pi k_x \cos \pi k_z - \cos \pi k_y \cos \pi k_z \right] + \\ &+ 2\lambda G \left[2 - \cos \pi k_x \cos \pi k_y - \cos \pi k_x \cos \pi k_z \right] + 2\lambda B \chi_{11}(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (2.59)$$

$$B_{12}(\mathbf{k}) = \frac{2\lambda g}{e} \sin \pi k_x \sin \pi k_y, \quad (2.60)$$

$$C_{13}(\mathbf{k}) = -\frac{\varphi_{13}(\mathbf{k})}{a^3}, \quad (2.61)$$

где $\lambda = \frac{e^2}{2a^3}$.

$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ и $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ являются вкладами дальнедействующих кулоновских и ван-дер-ваальсовых сил в динамическую матрицу, как упоминалось ранее, и вычисляются точно.

Значения, необходимые для расчета характеристик КИГ, приведены в приложении Б. Безразмерные параметры для разных степеней сжатия приведены, например, в [A23].

Таблица 2.5 – Фононные частоты ω [мэВ] для точки главного значения k^*
ГЦК-решетки²

$k^* [0,6223;0,2953;0]$					
	Ne	Ar	Kr(a)	Kr(б)	Xe
ω_L	5,800143	6,75778	5,346067	5,010439	4,605215
ω_{T_1}	3,665059	4,613707	3,312937	3,167499	2,885125
ω_{T_2}	4,572961	5,552147	4,127213	3,97559	3,56379

Следовательно, мы можем вычислить частоты фононов (путем диагонализации динамической матрицы) как в точках главного значения, так и в других точках. Например, для точки $k^*=[0,6223;0,2953;0]$, предложенной в [69], мы получили результаты, представленные в таблице 2.5.

До недавнего времени интегрирование по ЗБ было довольно сложным процессом (см. один из вариантов в [A24]). В данной работе мы используем метод интегрирования по точкам главного значения [69] варианта Чади – Коэна [70]. Суть этого метода состоит в замене интеграла по ЗБ суммой значений подынтегрального выражения в особых точках (точках главного значения), найденных теоретико-групповыми методами.

При изучении свойств кристаллов обычно встречаются интегралы по ЗБ в виде:

$$I = \int_{BZ} f(k) d^3k = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \bar{f}, \quad (2.62)$$

² Варианты а, б для Кг – параметры, полученные из фононных спектров при 10 и 79 К.

где подынтегральная функция $f(\mathbf{k})$ – периодическая функция волнового вектора, Ω – объем элементарной ячейки.

Как видно из (2.62), этот интеграл может быть выражен как произведение объема ЗБ и среднего значения $f(\mathbf{k})$.

Используя симметрию, функция $f(\mathbf{k})$ раскладывается до линейной комбинации плоских волн как

$$f(\mathbf{k}) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i G_i(\mathbf{k}), \quad (2.63)$$

где $G_0(\mathbf{k})=1$, а индекс i пробегает все значения эквивалентных векторов решетки. Заметим, что функция $G_i(\mathbf{k})$ в (2.61) зависит от структуры решетки и не зависит от функции $f(\mathbf{k})$. В правой части уравнения (2.61) от функции $f(\mathbf{k})$ зависят только коэффициенты a_i . Подставив (2.61) в (2.60), получаем

$$I = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \bar{f} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} a_0. \quad (2.64)$$

Как показано в [69], все члены в (2.63) не дают вклада в интеграл (2.63), кроме первого члена ($i=0$). Таким образом, среднее значение $\bar{f}$ – первый член ряда (2.63).

Следовательно, желательно найти такую точку главного значения, такую как точка $\mathbf{k}^*$, что $G_i(\mathbf{k}^*)=0$ для всех положительных целых чисел i . Если это осуществить, то

$$f(\mathbf{k}^*) \equiv a_0 \equiv \bar{f}. \quad (2.65)$$

Конечно, это требование слишком сильное, но можно найти такую точку $\mathbf{k}^*$, что (2.65) выполняется с хорошим приближением.

Координаты такой точки главного значения $\mathbf{k}^*$ найдены в [69, 70]: $\mathbf{k}^*=[0,6223;0,2953;0]$ для ГЦК-решетки.

Вообще говоря, нам нужно знать значение функции $\bar{f}$ в большом количестве точек $\mathbf{k}$, чтобы получить желаемую точность в наших вычислениях.

В работе [70] авторы предложили метод генерации этих точек на основе двух точек главного значения для определения $f(\mathbf{k})$ в кристалле. Из (2.63) имеем:

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{4} [3f(k_1) + f(k_2)], \quad k_1 = \left[\frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right], \quad k_2 = \left[\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right]. \quad (2.66)$$

Точки k_1 и k_2 используются в [70] для получения 10 устойчивых точек главного значения, по которым среднее $f(\mathbf{k})$ по зоне определяется с высокой степенью точности.

Координаты и соответствующие веса α_i этих точек в ГЦК структуре:

$$\begin{aligned} k_1 &= \left[\frac{7}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_1 = \frac{3}{16}; \quad k_2 = \left[\frac{7}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right]; \quad \alpha_2 = \frac{3}{32}; \\ k_3 &= \left[\frac{5}{8}; \frac{5}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_3 = \frac{3}{32}; \quad k_4 = \left[\frac{5}{8}; \frac{3}{8}; \frac{3}{8} \right]; \quad \alpha_4 = \frac{3}{32}; \\ k_5 &= \left[\frac{5}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_5 = \frac{3}{16}; \quad k_6 = \left[\frac{5}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right]; \quad \alpha_6 = \frac{3}{32}; \\ k_7 &= \left[\frac{3}{8}; \frac{3}{8}; \frac{3}{8} \right], \quad \alpha_7 = \frac{1}{32}; \quad k_8 = \left[\frac{3}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \right]; \quad \alpha_8 = \frac{3}{32}; \\ k_9 &= \left[\frac{3}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_9 = \frac{3}{32}; \quad k_{10} = \left[\frac{1}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right]; \quad \alpha_{10} = \frac{1}{32}. \end{aligned} \quad (2.67)$$

Рассчитанные нами суммы $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ и $\phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ для точки k^*, k_1, k_2 (2.66) и вышеуказанных десяти точек (2.67) приведены в приложении В.

2.4 Расчет фононных частот кристаллов инертных газов с учетом трехчастичных сил в короткодействующем потенциале и деформации электронных оболочек в дипольном приближении

С учетом рассмотренного в подразделе 2.2 трехчастичного взаимодействия W_3 , перепишем (2.34) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \Omega^2 p_x &= hP_x \mu(\mathbf{k}) + g \left[P_x \cdot \nu_x(\mathbf{k}) + \sum_{\beta \neq x} P_\beta \cdot \tau_{x\beta}(\mathbf{k}) \right] + Hp_x \mu(\mathbf{k}) + G \left[p_x \nu_x(\mathbf{k}) + \sum_{\beta \neq x} p_\beta \tau_{x\beta}(\mathbf{k}) \right] + \\ &+ V_t p_x (1 - \cos k_y \cos k_z) + B \sum_{\beta} p_\beta \chi_{x\beta}(\mathbf{k}), \\ 0 &= \frac{P_x}{A} + hp_x \cdot \mu(\mathbf{k}) + gp_x \cdot \nu_x(\mathbf{k}) + g \sum_{\beta}^{(2)} p_\beta \cdot \tau_{x\beta}(\mathbf{k}) - \sum_{\beta} \varphi_{x\beta}(\mathbf{k}) \cdot P_\beta. \end{aligned} \quad (2.68)$$

Здесь мы вводим безразмерные частоты $\Omega = \omega \sqrt{ma^3 / e^2}$ и функции безразмерного волнового вектора $\mu(\mathbf{k})$, $\nu_x(\mathbf{k})$ и $\tau_{x\beta}(\mathbf{k})$, приведенные в выражениях (2.54) – (2.56), которые возникают при суммировании по ближайшим соседям.

Кроме того, были введены следующие безразмерные параметры для сил короткодействия между ближайшими соседями:

$$\begin{aligned} H &= H_0 + \delta H = \frac{4a^3}{e^2} \frac{1}{r_0} \frac{dV_{sr}}{dr} \Big|_{r_0} + \delta H, \\ G &= G_0 + \delta G = \frac{2a^3}{e^2} \left[\frac{d^2 V_{sr}}{dr^2} \Big|_{r_0} - \frac{1}{r_0} \frac{dV_{sr}}{dr} \Big|_{r_0} \right] + \delta G, \end{aligned} \quad (2.69)$$

где $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$.

Представим параметры сил короткодействия F , E между вторыми соседями, а также параметр Ван-дер-Ваальса B следующим образом:

$$F = H_0(2a); \quad E = G_0(2a); \quad B = \frac{6C}{a^5 e^2}. \quad (2.70)$$

Деформация электронных оболочек в дипольном приближении описывается параметрами h и g [A1]. A – безразмерная поляризуемость атома.

Трехчастичные поправки δH и δG , приводящие к нецентральности парного взаимодействия, получены на основе выражения для W_3 (2.33). Они имеют вид

$$\delta H = -\frac{16a^3}{e^2} S(r_0) [2S_2(r_0) f(r_1) + 3S(r_0) f_2(r_1) - 2S_1(r_0) f_1(r_1)], \quad (2.71)$$

$$\delta G = -\frac{16a^3}{e^2} [2S(r_0) S_3(r_0) f(r_1) + S_1^2(r_0) f(r_1) + 4S(r_0) S_1(r_0) f_1(r_1) + 9S^2(r_0) f_3(r_1)], \quad (2.72)$$

где $r_0 = a\sqrt{2}$ – по-прежнему, расстояние между ближайшими соседями, $r_1 = a\sqrt{6}/2$; e – заряд электрона; $S_1, S_2, S_3, f_1, f_2, f_3$ представляются через 1-е и 2-е производные по модулю аргумента от интеграла перекрытия $S(r'')$.

Параметр трехчастичного взаимодействия:

$$V_t = 64 \frac{a^3}{e^2} \left[S(r) \frac{a}{r_0} \frac{dS(r_0)}{dr_0} \right]_{r_0=a\sqrt{2}} \left[\frac{a}{R} \frac{df(r_1)}{dR} \right]_{R=a\sqrt{6}}. \quad (2.73)$$

До сих пор уравнения колебаний решетки учитывали короткодействующие трехчастичные силы, вызванные перекрытием атомных электронных оболочек без учета атомных деформаций (первое слагаемое в (2.1)).

Рассмотрим трехчастичные взаимодействия, обусловленные деформацией электронной оболочки.

Перейдем к изучению второго и третьего членов (2.1). Его зависимость от координаты атома определяется матричными элементами $\langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle$ и, следовательно, связана с деформацией электронной оболочки. Поскольку все уравнения включают первую и вторую производные по смещению, мы сначала исследуем, как матричные элементы $\langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle$ зависят от относительных продольных и поперечных смещений атома l и l' в квадратичном приближении. В основном состоянии атом имеет замкнутую p -оболочку, и угловая часть волновой функции ψ_x, ψ_y, ψ_z может быть записана в виде $\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}$, где оси координат ориентированы по ребрам куба. Они нечетны для отражения относительно координатной плоскости. Возбужденные атомы, для которых $\mathbf{B}_{0i}^l \neq 0$ будут s - и d -типа. Рассмотрим сначала s -возбуждения. На рисунке 2.2 схематически показано распределение знаков произведения $\psi_0^l \psi_i^l$ в системе координат $1'2'3'$. В этой системе координат первая ось указывает на ближайший атом, то есть параллельна $\mathbf{r}^{ll'}$, а вторая находится в той же координатной плоскости, что и вектор $\mathbf{r}^{ll'}$. Соответствующие функции обозначены $\psi_{\parallel}, \psi_{\perp 1}, \psi_{\perp 2}$.

Тогда

$$\psi_{\gamma} = \psi_{\parallel} \cos(\gamma 1') + \psi_{\perp 1} \cos(\gamma 2') + \psi_{\perp 2} \cos(\gamma 3'), \quad (2.74)$$

где индекс $\gamma=1, 2, 3$ нумерует оси x, y, z , связанные с ребрами куба. Если атом l смещен относительно атома l' на вектор $\mathbf{u} = \mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'} \equiv \mathbf{u}^{ll'}$, матричный элемент $\langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle$ при конфигурации, показанной на рисунке 2.2, a , изменяется линейно и квадратично по $\mathbf{u}_{\parallel}$ и квадратично по $\mathbf{u}_{\perp}$. Конфигурация, показанная на рисунке 2.2, b , изменяется линейно по $\mathbf{u}_{\perp}$

(проходит через нуль при $\mathbf{u}_\perp=0$) и остается нулевой при $\mathbf{u}_\perp=0$. Квадратичный член содержит только $\mathbf{u}_\perp \mathbf{u}_\parallel$.

В конфигурации, показанной на рисунке 2.2, *a*, члены нулевого порядка отличны от нуля, но из-за симметрии окружения сумма членов нулевого порядка равна нулю при суммировании по всем ближайшим соседям. Отсюда следует, что в разложении $\left(\sum_{l'}^{nn} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle \right)^2$ будут участвовать только линейные по $u_\parallel$ или $u_\perp$ члены, перемножающиеся друг с другом. Итак,

$$\langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle = \frac{b_s^{(n)} - a_s^{(n)}}{(r^{ll'})^2} (\mathbf{u}^{ll'} \mathbf{r}^{ll'}) x_\gamma^{ll'} + a_s^{(n)} u_\gamma^{ll'}. \quad (2.75)$$

Здесь индексом $\gamma=1, 2, 3$ мы нумеруем то состояние электрона в атоме ψ_γ , из которого при возбуждении $\psi_0 \rightarrow \psi_i$ электрон переходит в ns -состояние, $b_s^{(n)}, a_s^{(n)}$ – некоторые параметры, зависящие от номера возбуждения n . Подставляя (2.74) в (2.3), мы определяем вклад в $\beta^{ll'}$ s -состояния:

$$\beta^{ll'}(s) = \frac{2}{\alpha} \sum_n \Delta_n^{-1} B_{0s}^{(n)} \mathbf{e}_\gamma \left[\frac{b_s^{(n)} - a_s^{(n)}}{(r^{ll'})^2} (\mathbf{u}^{ll'} \mathbf{r}^{ll'}) x_\gamma^{ll'} + a_s^{(n)} u_\gamma^{ll'} \right]. \quad (2.76)$$

При умножении $\beta^{ll'}$ на дипольный момент оболочки $\mathbf{P}_l$ мы получим член в энергии, фигурирующей в формуле для гамильтониана (21) в [46]:

$$\frac{e^2}{4a^3} \sum_l \sum_{l'}^{nn} \left[h \mathbf{P}_l \mathbf{u}^{ll'} + g(\mathbf{P}_l \mathbf{u}^{ll'}) \frac{(\mathbf{u}^{ll'} \mathbf{r}^{ll'})}{a^2} \right]. \quad (2.77)$$

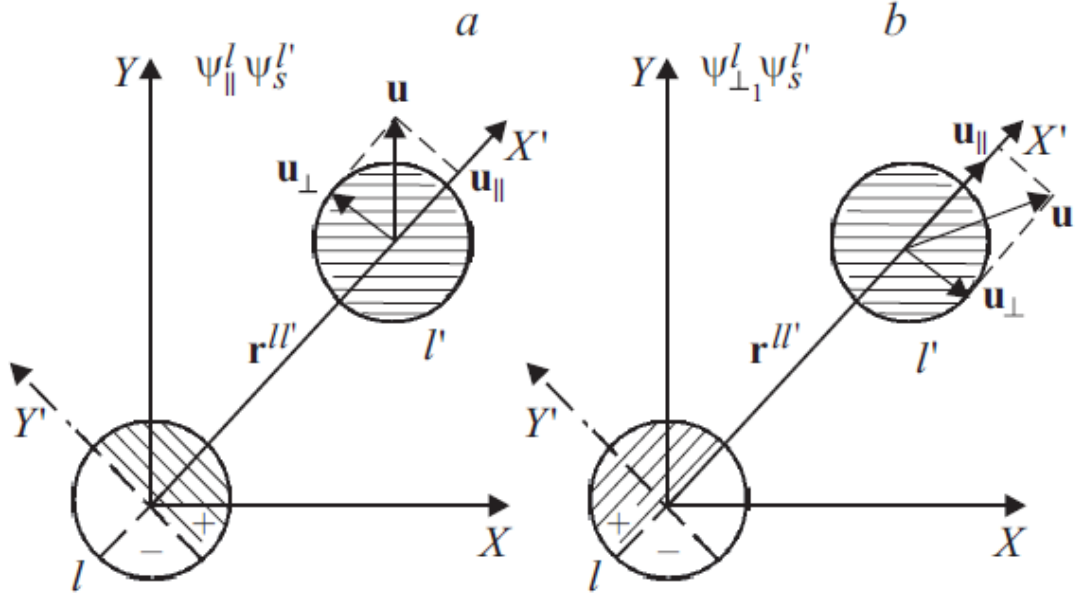


Рисунок 2.2 – Распределение знаков произведения волновых функций основного и возбужденного состояний при s-возбуждении.

Тогда, учитывая (2.75), получаем

$$h = \frac{8a^3}{e\alpha} \sum_n \Delta_n^{-1} B_{0s}^{(n)} a_s^{(n)}, \quad g = \frac{4a^3}{e\alpha} \sum_n \Delta_n^{-1} B_{0s}^{(n)} (b_s^{(n)} - a_s^{(n)}). \quad (2.78)$$

Таким образом, вклад s-состояния в трехчастичное взаимодействие, определенный по формулам (2.1), (2.74), (2.75), будет равен

$$W_t(s) = \frac{2}{\alpha} \sum_l \left(\sum_{l'}^{n,n} \mathbf{p}^{ll'}(s) \right)^2 - \sum_{n,l} \Delta_n^{-1} \left\{ \sum_{l'}^{n,n} \left[\frac{b_s^{(n)} - a_s^{(n)}}{2a^2} (\mathbf{u}^{ll'} \mathbf{r}^{ll'}) \mathbf{r}^{ll'} + a_s^{(n)} \mathbf{r}^{ll'} \right] \right\}^2. \quad (2.79)$$

Обратим внимание, что уравнение (2.79) обращается в нуль, если ограничить вычисление поляризуемости α и вектора $\beta^{ll'}$ только одним возбужденным уровнем Δ_n .

Если вычислить по формуле (2.79) силу, действующую вдоль смещения $\mathbf{u}^l$, то после подстановки $\mathbf{u}^l = \mathbf{u}_0 \exp(-i\omega t + i\mathbf{K}\mathbf{r}^l)$ ее Фурье-компонента примет вид

$$F_\lambda = \frac{e^2}{a^3} \left\{ t_1 \sum_{\alpha\gamma} \tau_{\lambda\gamma} \tau_{\gamma\alpha} p_\alpha + t_2 \mu(\mathbf{k}) \sum_{\alpha} \tau_{\lambda\alpha} p_\alpha + t_3 \mu(\mathbf{k}) p_\lambda \right\}, \quad (2.80)$$

где

$$\begin{aligned} p_\lambda &= eu_{0\lambda}, \quad \tau_{xx} = 2 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z, \quad \tau_{xy} = \sin k_x \sin k_y, \\ t_1 &= 2Ag^2 - \frac{16a^3}{e^2} \sum_n \Delta_n^{-1} (b_s^{(n)} - a_s^{(n)})^2, \\ t_2 &= 4Ahg - \frac{64a^3}{e^2} \sum_n \Delta_n^{-1} (b_s^{(n)} - a_s^{(n)})^2 a_s^{(n)}, \\ t_3 &= 2Ah^2 - \frac{64a^3}{e^2} \sum_n \Delta_n^{-1} (a_s^{(n)})^2, \quad A = \alpha a^{-3}. \end{aligned} \quad (2.81)$$

Обращаем внимание, что и $\mu(\mathbf{k})$, и τ_{xx} , τ_{xy} при $\mathbf{k} \rightarrow 0$ убывают как k^2 . Поэтому $F_\lambda \sim k^4$ и соответствующие слагаемые не дают вклада в модули упругости. Для симметричного направления $\mathbf{k}$ легко показать, что трехчастичные силы объединяются с электрон-фоонными силами в уравнении квадрата собственной частоты.

Так, например, для $\mathbf{k}$ вдоль $[001]$ их вклады в Ω_L^2 и Ω_T^2 согласно формуле (2.34), будут равны

$$\begin{aligned} & \left[4(t_1 + t_2 + t_3) - \frac{(2h + 2g)^2}{A^{-1} - \varphi_{zz}} \right] (1 - \cos k_z)^2, \\ & \left[(t_1 + 2t_2 + 4t_3) - \frac{(2h + g)^2}{A^{-1} - \varphi_{xx}} \right] (1 - \cos k_z)^2. \end{aligned} \quad (2.82)$$

Знаки t_1 и t_3 можно оценить с помощью неравенства Шварца. Введем векторы $\mathbf{X}$, $\mathbf{Y}$, $\mathbf{Z}$ с составляющими

$$X_n = \frac{B_{0s}^{(n)}}{\sqrt{\Delta_n}}, \quad Y_n = \frac{b_s^{(n)} - a_s^{(n)}}{\sqrt{\Delta_n}}, \quad Z_n = \frac{a_s^{(n)}}{\sqrt{\Delta_n}}. \quad (2.83)$$

Тогда

$$\begin{aligned} t_1 &= \frac{a^3}{e^2 X^2} \left[(\mathbf{XY})^2 - X^2 Y^2 \right] = -\frac{a^3}{e^2} Y^2 \sin^2(\mathbf{XY}) < 0, \\ t_3 &= \frac{a^3}{e^2 X^2} \left[(\mathbf{XZ})^2 - X^2 Z^2 \right] = -\frac{a^3}{e^2} Z^2 \sin^2(\mathbf{XZ}) < 0. \end{aligned} \quad (2.84)$$

Для

$$t_2 = \frac{2a^3}{e^2 X^2} \left[X^2 (\mathbf{YZ})^2 - (\mathbf{XY})(\mathbf{XZ}) \right] = \frac{2a^3}{e^2 X^2} [\mathbf{X} \times \mathbf{Y}][\mathbf{X} \times \mathbf{Z}] \quad (2.85)$$

знак остается неизвестным. Однако, пользуясь геометрическим представлением, получаем

$$\frac{t_2^2}{t_1 t_3} = \cos^2 \left([\mathbf{X} \times \mathbf{Y}][\mathbf{X} \times \mathbf{Z}] \right) \leq 1, \quad (2.86)$$

а так как среднее геометрическое не превышает среднее арифметическое, то

$$|t_2| \leq \frac{1}{2} (|t_1| + |t_3|).$$

Таким образом, для рассматриваемого примера частот Ω_L и Ω_T для направления $[001]$ 3-частичные силы действуют в том же направлении, что и электрон-фононные силы, понижая частоту коротковолновых фононов.

Точно также мы можем рассмотреть трехчастичные силы, обусловленные d -возбуждением.

Отметим, что параметры $a_s(n)$, $b_s(n)$ и соответствующие им параметры d -возбуждения могут быть выражены через интегралы одноэлектронной волновой функции, а также могут быть выполнены численные расчеты. Однако, поскольку силы, определяемые этими параметрами, объединились с электрон-фононными силами, мы не проводим точных расчетов, а даем оценки.

Выражения для квадратов собственных частот в симметричных направлениях $\mathbf{k}$ с учетом всех рассмотренных трехчастичных сил приведем в безразмерных переменных Ω и $\mathbf{k}$.

Для направления $[001]$

$$\begin{aligned}\Omega_L^2 &= 2(G + H)(1 - \cos k_z) + 2(F + E)\sin^2 k_z + B\chi_{zz} + \left[A_1 - \frac{(2h + 2g)^2}{A^{-1} - \varphi_{zz}} \right] (1 - \cos k_z)^2, \\ \Omega_T^2 &= (G + 2H + V_t)(1 - \cos k_z) + 2F \sin^2 k_z + B\chi_{xx} + \left[B_1 - \frac{(2h + g)^2}{A^{-1} - \varphi_{xx}} \right] (1 - \cos k_z)^2.\end{aligned}\quad (2.87)$$

Для направления $[111]$

$$\begin{aligned}\Omega_L^2 &= (4G + 3H + 2E + 6F + V_t)\sin^2 k_z + B(\chi_{xx} + 2\chi_{xy}) + \left[A_2 - \frac{(3h + 4g)^2}{A^{-1} - 2\varphi_{xy}} \right] \sin^4 k_z, \\ \Omega_T^2 &= (G + 3H + 2E + 6F)\sin^2 k_z + B(\chi_{xx} - \chi_{xy}) + \left[B_2 - \frac{(3h + g)^2}{A^{-1} + \varphi_{xy}} \right] \sin^4 k_z.\end{aligned}\quad (2.88)$$

Для направления [110]

$$\begin{aligned}\Omega_L^2 = & (H + 2G + 2E + 4F) \sin^2 k_z + (2H + G + V_t)(1 - \cos k_x) + \\ & + \left[C_1 - \frac{(h + 2g)^2}{A^{-1} - \varphi_{xx} - \varphi_{xy}} \right] \sin^4 k_x + \left[C_2 - \frac{2(h + 2g)(2h + g)}{A^{-1} - \varphi_{xx} - \varphi_{xy}} \right] (1 - \cos k_x) \sin^2 k_z + \\ & + \left[C_3 - \frac{(2h + g)^2}{A^{-1} - \varphi_{xx} - \varphi_{xy}} \right] (1 - \cos k_x)^2 + B(\chi_{xx} + \chi_{xy}).\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Omega_{T_1}^2 = & (H + 2E + 4F) \sin^2 k_x + (G + 2H)(1 - \cos k_x) + \\ & + \left[D_1 - \frac{h^2}{A^{-1} - \varphi_{xx} + \varphi_{xy}} \right] \sin^4 k_x + \left[D_2 - \frac{2h(2h + g)}{A^{-1} - \varphi_{xx} + \varphi_{xy}} \right] (1 - \cos k_x) \sin^2 k_x + \\ & + \left[D_3 - \frac{(2h + g)^2}{A^{-1} - \varphi_{xx} - \varphi_{xy}} \right] (1 - \cos k_x)^2 + B(\chi_{xx} - \chi_{xy}).\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Omega_{T_2}^2 = & (H + 4F + V_t) \sin^2 k_x + 2(G + H)(1 - \cos k_x) + \\ & + \left[F_1 - \frac{h^2}{A^{-1} - \varphi_{zz}} \right] \sin^4 k_x + \left[F_2 - \frac{4h(h + g)}{A^{-1} - \varphi_{zz}} \right] (1 - \cos k_x) \sin^2 k_x + \\ & + \left[F_3 - \frac{4(h + g)^2}{A^{-1} - \varphi_{zz}} \right] (1 - \cos k_x)^2 + B\chi_{zz}.\end{aligned}$$

(2.89)

Отражаются все эффекты трехчастичного взаимодействия [A10], такие как величина наклона ветвей при $\mathbf{k} \rightarrow 0$. Параметры A_i , B_i , D_i и F_i представляют собой трехчастичные силы, связанные с взаимной деформацией электронных оболочек. Эти члены реально не дают новой зависимости от $\mathbf{k}$ (и не дают вклада в модули упругости) по сравнению с «парной» деформацией электронных оболочек в рассмотренном ранее дипольном приближении. Далее оценим вклад в энергию фононов увеличив

параметры g и h на 10 % для Ne, на 15 % для Ar, на 25 % для Kr и на 30 % для Xe, подобно тому какой вклад вносят δG и δH в G_0 и H_0 , соответственно.

В приложении Г представлены параметры, которые были получены для расчета фононных спектров и упругих свойств (см. [A3, A14, 71] и ссылки там).

На рисунке 2.3, *a-d*, [72, 73, 74, 75, 76, 77] представлены рассчитанные нами фононные частоты Ne, Ar, Kr и Xe по формулам (2.87) – (2.89) с параметрами из таблицы (см. приложение Г) при $p=0$. Для Ne, Ar и Kr даны результаты расчетов из работы [12] на основе ELJ.

Для сравнения мы также показываем результаты расчетов [A1, A2] без учета трехчастичных сил. Как видно из рисунка 2.3, *c-d*, вклад трехчастичного взаимодействия в тяжелых КИГ несколько ухудшает согласие теории с экспериментом. В целом согласие наших расчетов с экспериментом хорошее. Результаты расчетов [12] плохо согласуются с экспериментальными, особенно для Ne.

Изучение фононных частот в КИГ при различных сжатиях показало наличие динамической неустойчивости в Ne при $u=0.8$, в Ar и Kr при $u=0.7$, в Xe при $u=0.6$.

Согласно нашим публикациям [A15, A41, A42, A43], на рисунке 2.4, *a-d*, показаны фононные частоты в симметричном направлении волнового вектора $\mathbf{k}$ Ne ($u=0.7$), Ar ($u=0.6$), Kr ($u=0.6$) и Xe ($u=0.5$). Три группы кривых соответствуют трем вариантам (моделям) расчетов $\hbar\omega$ по формулам (2.86) – (2.88). Модель MT_0 – учитывается трехчастичное взаимодействие в короткодействующем потенциале отталкивания ($\delta G \neq 0$, $\delta H \neq 0$, $V_t \neq 0$), однако не учитывается деформация электронных оболочек ($A_i = B_i = C_i = D_i = F_i = 0$, $g=h=0$); модель MT_1 – добавлена деформация электронной оболочки в «парном» приближении ($A_i = \dots = F_i = 0$, $g \neq 0$, $h \neq 0$); модель MT_2 – учтены все 3-частичные силы.

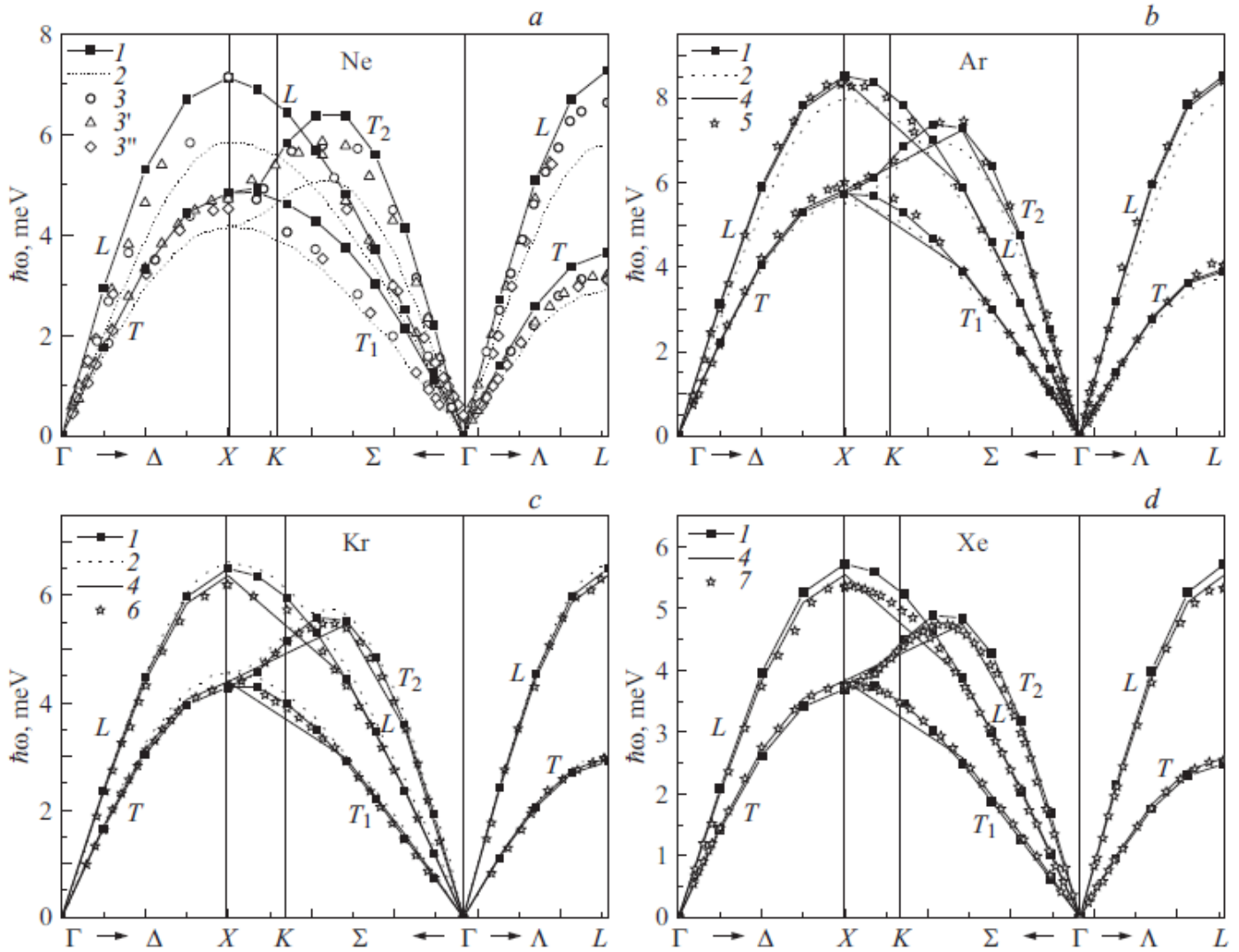


Рисунок 2.3 – Фононные дисперсионные кривые для Ne (a), Ar (b), Kr (c) и Xe (d) в симметричных направлениях волнового вектора $\mathbf{k}$ при $p=0$. 1 – наши расчеты [A16] в модели MT_2 с учетом всех рассмотренных трехчастичных сил, 2 – расчет с расширенным потенциалом Леннард-Джонса [12], 4 – расчеты с учетом деформации электронных оболочек без учета трехчастичных сил (модель $M3a$) [A1, A2]. Эксперимент: 3 – [72], 3' – [73], 3'' – [74], 5 – [75], 6 – [76], 7 – [77].

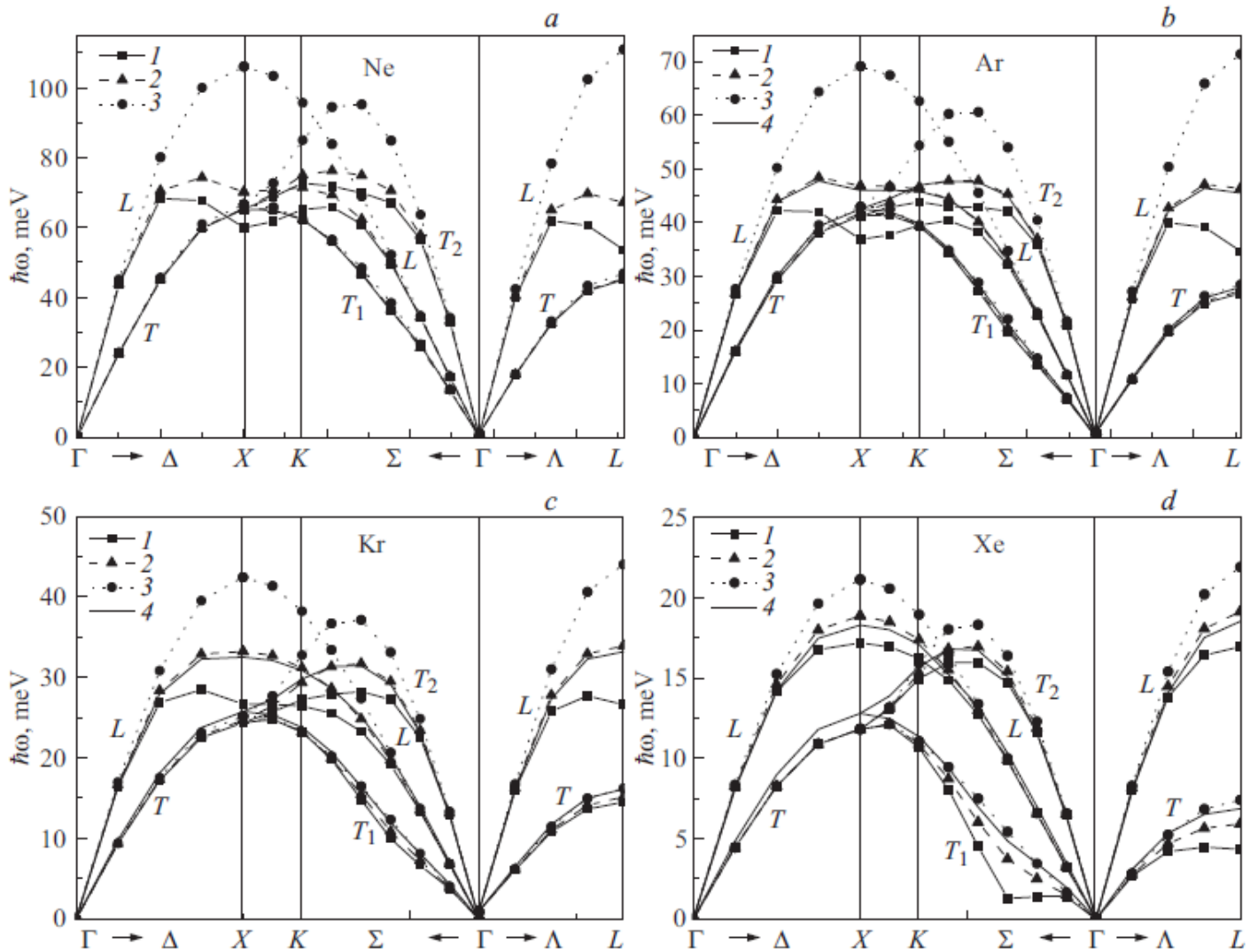


Рисунок 2.4 – Фононные дисперсионные кривые в симметричных направлениях волнового вектора $\mathbf{k}$ для Ne при сжатии $u=0.7$ (a), для Ar при $u=0.6$ (b), для Kr при $u=0.6$ (c) и для Xe при $u=0.5$ (d). 1, 4 – то же, что на рисунке 2.3 (a–d); 2 – наши расчеты [A15] в модели MT_1 с учетом трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек; 3 – в модели MT_0 с учетом трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек, но без учета деформации электронных оболочек (электрон-фононного взаимодействия).

На рисунке 2.4, *b-d* также показаны расчеты [A1, A2, A5], учитывающие деформацию электронных оболочек, но не учитывающие трехчастичные силы. Рисунок 2.4 показывает, что эти расчетные результаты близки к результатам в модели MT_1 для Ar, Kr и Xe. В Ne они практически совпадают.

Как и ожидалось, максимальное «размягчение» фононных частот получается в последней модели MT_2 , где «размягчаются» продольные моды в точках X и L для Ne, Ar и Kr. В Xe, наряду с указанным «размягчением», наблюдается «размягчение» поперечной моды T_1 в направлении [110] и вырожденной поперечной моды в точке L.

В [34] авторы представили *ab initio* исследование динамики ГЦК-Xe на основе DFT. Обнаружено, что для Xe в ГЦК-фазе все фононные моды монотонно возрастают с увеличением давления до 100 ГПа, выше которого поперечные акустические моды в точках X и L начинают «размягчаться». К сожалению, продольные моды при высоком давлении в [34] не показаны. В [A5] мы сравнили наши результаты с расчетами [34]. Было показано, что значения частот примерно такие же, как в [A5]. Однако, в отличие от [34], мы показали, что в точках X и L продольные моды «размягчаются» для всего ряда Ne-Xe. Как видно из рисунка 2.4, *d*, для Xe поперечные моды «размягчаются» в точке L и в направлении Σ (мода T_1) при значительно меньших давлениях. Рассмотренные трехчастичные силы усиливают этот эффект.

2.5 Абсолютная неустойчивость ГЦК-решетки кристаллов инертных газов под давлением

При структурных переходах ГЦК-ГПУ в кристаллах Ar, Kr и Xe ГЦК-решетка становится менее энергетически выгодной, чем ГПУ, но все же остается стабильной. Нас интересует случай, когда ГЦК-решетка становится полностью неустойчивой, то есть когда минимум ее потенциальной энергии исчезает.

Условием устойчивости кристаллической решетки к механическим воздействиям является: при разложении деформации в ряд по параметрам [78] ее энергия должна быть положительно определенной квадратичной формы. Энергия решетки при равномерной деформации представляет собой квадратичную форму модуля упругости $C_{\alpha\beta}$, и решетка устойчива к относительно равномерной деформации, если

$$\frac{1}{2}C_{\alpha\beta}u_{\alpha}u_{\beta} > 0, \quad (2.90)$$

и относительно неравномерной деформации, если

$$\frac{1}{2}D_{\alpha\beta}(\mathbf{q})u_{\alpha}^{\mathbf{q}}u_{\beta}^{-\mathbf{q}} > 0, \quad (2.91)$$

где $D_{\alpha\beta}$ – динамическая матрица, u_i – параметр деформации.

В общем случае любой деформации условие (2.91) соответствует требованию положительности квадрата фоновой частоты. Мнимая частота означает, что смещение атомов решетки под действием малых деформаций изменяется экспоненциально (а не периодически) со временем. Для потенциальной энергии кристалла размягчение «критических» колебаний соответствует уплощению ее минимума, определяющего колебания атомов вблизи положения равновесия. Абсолютная неустойчивость соответствует вырождению минимума в прямую. Мнимые частоты соответствуют образованию максимумов энергии.

На основе первопринципных расчетов фононных частот КИГ в модели деформируемых и поляризуемых атомов исследуется природа абсолютной неустойчивости и влияния на нее деформации электронной оболочки и трехчастичных взаимодействий.

В предыдущем пункте были приведены уравнения квадратов собственных частот в симметричном направлении волнового вектора $\mathbf{k}$ (2.87) – (2.89) с учетом всех рассмотренных трехчастичных сил.

В приложении Д в табличной форме приведены численные значения $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ при разных сжатиях в точках зоны Бриллюэна, где визуально наблюдается максимальное «размягчение» фононных частот. Как видно из таблицы (см. приложение Д), наибольший вклад деформации электронных оболочек наблюдается в продольной моде $\hbar\omega_L$ в точке L для Ne (74,98 %) и Ar (66,06 %). Для Kr этот вклад (45,33 %) сравним с вкладом в симметричном направлении Σ (точка $\mathbf{k}$ [3/8;3/8;0]) для поперечной моды T_1 (62,17 %). Именно в этой точке для Xe наблюдается наибольший вклад деформации электронных оболочек (63,15 %) и гораздо меньше для поперечной моды $\hbar\omega_L$ в точке L. Для Ne, Ar и Kr в точке L даны в скобках результаты расчетов энергии фононов $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ в модели МЗ (без учета трехчастичных сил и деформации электронных оболочек) и в модели МЗа (без трехчастичных сил, но с учетом деформации электронных оболочек в парном приближении) [A24]. Сравнение значений $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ для Ne ($u = 0.7$), Ar ($u = 0.6$) и Kr ($u = 0.6$), полученных в моделях MT_0 и МЗ, показывает, что энергия фононов увеличивается при включении трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек для всех сжатий. Результаты расчетов для моделей MT_2 и МЗа показывают уменьшение $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ при учете трехчастичных сил за счет деформации электронных оболочек, которое компенсируется ростом в модели MT_0 . Таким образом, полученные значения γ близки к рассчитанным ранее для парных *ab initio* потенциалов [A24].

На рисунке 2.5, а-с показано размягчение «критических» колебаний поперечной ветви T_1 для направления Σ для Ar, Kr и Xe, полученное нами в [A20]. Сплошной линией показаны рассчитанные минимальные значения $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}(u)$ при сжатиях, указанных на рисунке 2.5. Мы считаем эти сжатия и

соответствующие им давления критическими p_c . При сильном сжатии частоты мнимые. Как видно из рисунка 2.5, *b-c*, при давлениях выше критических $p > p_c$ и соответствующим им сжатиях 0.686 ($p_c=240$ ГПа) для Kr и 0.605 ($p_c=88$ ГПа) для Xe, $\hbar\omega_{\lambda k} \rightarrow 0$ наступает абсолютная неустойчивость.

Для Ar в отличие от Kr и Xe, частоты быстрее обращаются в нуль на границах зоны Бриллюэна в точке L $[1/2, 1/2, 1/2]$. Как показывают расчеты, приведенные в приложении Д, продольная мода L в Ar размягчается в точке L при сжатии 0.71 ($p_c=405$ ГПа) и в Ne при сжатии 0.76 ($p_c=442$ ГПа).

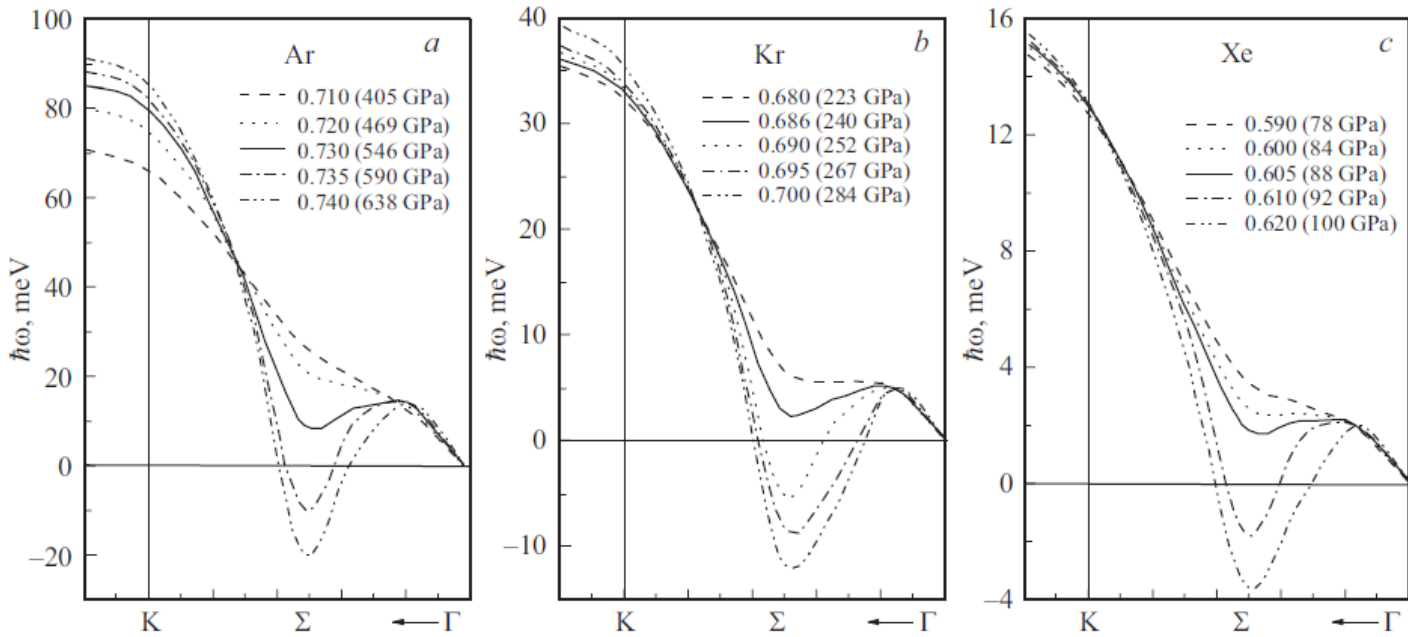


Рисунок 2.5 – Фононная дисперсия частот поперечной ветви T_1 в направлении Σ для Ar, Kr и Xe при различных сжатиях $u = \Delta V/V_0$ (давлениях p).

Исследование фононных спектров, представленное здесь, показало, что трехчастичные силы, обусловленные перекрытием электронных оболочек, малы даже при высоком давлении и наиболее выражены в Хе. Кроме того, мы оценили роль трехчастичных сил, обусловленных взаимной деформацией электронных оболочек. Эти эффекты были более значительными. Они отчетливо проявляются в «размягчении» критических фононных мод во всех кристаллах ряда Ne-Xe при соответствующем сжатии.

Таким образом, полученные во втором разделе результаты позволили сформулировать *первое научное положение, выносимое на защиту*:

1) учет эффектов деформации электронных оболочек атомов дипольного типа, в парном и трехчастичном приближениях, приводит (описывает) к размягчению «критических» колебаний и динамической неустойчивости ГЦК-кристаллов инертных газов в условиях высокого давления при расчете фононных частот.

В заключение отметим аналогию с абсолютной неустойчивостью ОЦК-решетки щелочных металлов. Как показано в [79], для ОЦК-кристаллов K, Rb и Cs при $p > p_c$ при сжатиях $u = \Delta V / V_0$, равных 0.62, 0.56 и 0.52 соответственно, «критическая» ветвь Σ в точке $\mathbf{k}[0.4;0.4;0]$ обращается в нуль. То есть наступает абсолютная неустойчивость, которая указывает на необходимость фазового перехода.

По результатам второго раздела можно сделать несколько **выводов**.

– Подход, разработанный для построения адиабатического потенциала U кристаллов Ne-Xe под давлением, позволяет выявить структуру наиболее важных взаимодействий в них, то есть межатомного потенциала. В этом разделе адиабатический потенциал, полученный в

предположении парного межатомного взаимодействия, обобщается на случай n -атомных взаимодействий.

– Выполнен *ab initio* анализ многочастичных взаимодействий, связанных с внутриатомным перекрытием электронных оболочек в потенциале короткодействующего отталкивания в приближении Хартри – Фока в базисе атомных орбиталей, которые ортогонализированы на соседних атомах кристалла. Предлагается уникальный метод выражения E_{sr} .

– Вклады 2-, 3- и 4-атомных взаимодействий в энергию кристалла являются произведениями элементов ортогонализирующей матрицы и 2-, 3- и 4-центровых интегралов – матричных элементов от операторов гамильтониана кристалла, которые вычислены на атомных орбиталях. Пронализировано поведение многоцентровых интегралов при сжатии.

– Представлен несложный вид записи трехчастичного взаимодействия W_3 , основанный на неэмпирических вычислениях потенциала короткодействия. Кроме того, она позволяет описывать упругие свойства сжатых кристаллов в достаточно хорошем согласии с экспериментальными данными.

– При большом сжатии продольные моды «размягчаются» в точках L и X для всех кристаллов, поперечная мода T_1 «размягчается» в направлении Σ и в точке L для Хе. Рассмотренные трехчастичные силы усиливают этот эффект. Получено хорошее согласие между теоретическими фононными частотами и имеющимися экспериментальными значениями при нулевом давлении.

– Учет деформации электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях приводит к размягчению «критических» колебаний и абсолютной неустойчивости ГЦК-решетки при давлениях больше критических $p > p_c$. Для легких кристаллов Ne и Ag при сжатиях равных 0.76 ($p_c = 442$ GPa) и 0.71 ($p_c = 405$ GPa), соответственно,

размягчение продольной моды наблюдается на границе зоны Бриллюэна в точке L , для тяжелых кристаллов Кг и Хе при сжатиях 0.686 ($p_c = 240$ GPa) и 0.605 ($p_c = 88$ GPa) происходит размягчение поперечной моды T_1 в направлении Σ .

– Основные публикации по результатам, описанным во втором разделе [A1, A2, A4, A5, A8, A15, A16, A18, A20, A21, A22, A23, A24, A41, A42, A43, A48, A49, A50, A51, A52, A70, A74, A79, A83, A85, A87].

3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ НАПРЯЖЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Структурная простота кристаллов инертных газов делает их особенно привлекательными для количественных исследований динамики и термодинамики этих кристаллов под давлением.

Развитие динамической теории кристаллических решеток предопределено необходимостью точного предсказания таких свойств, как фононные спектры и термодинамические величины. Методы исследования в данном случае можно условно сгруппировать в несколько направлений.

1. Расчеты из первых принципов на основе различных моделей и приближений.
2. Теоретико-групповые исследования по выводу возможных форм закона дисперсии $\hbar\omega(\mathbf{k})$ вблизи точек симметрии в $\mathbf{k}$ -пространстве.
3. Полуэмпирические методы, также основанные на нескольких моделях и приближениях, заимствующие неизвестные параметры из экспериментов.

Результаты второго подхода наиболее достоверны, но в то же время отсутствует новая информация. Результаты третьего подхода более информативны, но менее надежны. Это связано с тем, что здесь правильнее говорить об интерполяционных схемах, а эмпирически выведенные параметры могут не иметь объективного значения. Первый подход является наиболее трудоемким, но рассчитанные с его помощью значения приобретают объективный смысл при согласовании с экспериментом.

3.1 Энергия нулевых колебаний в сжатых кристаллах инертных газов

Энергия связи, решеточная теплоёмкость и среднеквадратичное смещение в гармоническом приближении описываются известными формулами [58, 68]:

$$E_{coh} = E_{zp} + E^* = \frac{N_A \Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3k \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}) \left[\frac{1}{2} + n_{\lambda}(\mathbf{k}) \right]. \quad (3.1)$$

Здесь E_{zp} – энергия нулевых колебаний (ей соответствует слагаемое $\frac{1}{2}$ в скобках в (3.1)), N_A – число Авогадро, $\Omega = 2a^3$ – объем элементарной ячейки для КИГ в ГЦК-фазе.

$$C_V = \frac{R\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3(\mathbf{k}) \left[\left(\frac{\hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k})}{k_B T} \right)^2 n_{\lambda}(\mathbf{k}) (n_{\lambda}(\mathbf{k}) + 1) \right], \quad (3.2)$$

$$n_{\lambda}(\mathbf{k}) = \left[\exp \left(\frac{\hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k})}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1}$$

где $k_B = 1,3806662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, $R = k_B N_A$.

$$\langle u^2 \rangle = \frac{\Omega \hbar^2}{(2\pi)^3 M} \sum_{\lambda} \int d^3k \frac{n_{\lambda}(\mathbf{k}) + 0.5}{\hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k})}. \quad (3.3)$$

При низких температурах $T \ll \theta_D$ (θ_D – температура Дебая при $T=0$) C_V очень мала и пропорциональна T^3 . Поэтому для сравнения теории с экспериментом удобнее рассчитывать величину

$$\theta(T) = \left(\frac{12\pi^4}{5} \right)^{1/3} T \left(\frac{R}{C_V} \right)^{1/3}. \quad (3.4)$$

Нетрудно заметить, что при $T=0$ $\theta(0)=\theta_D$.

Для вычисления интегралов по ЗБ используем описанный выше метод Чади – Коэна [70].

Тогда энергия нулевых колебаний будет

$$E_{zp} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}) \quad (3.5)$$

Например, для 2-х точечной схемы (2.64), имеем

$$E_{zp} = \frac{1}{2} \left[\frac{3}{4} \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda}(k_1) + \frac{1}{4} \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda}(k_2) \right] \quad (3.6)$$

В предыдущем разделе мы подробно описали получение частот кристаллов ряда Ne-Xe в любой точке $\mathbf{k}$ с помощью построенной динамической матрицы.

Нами были рассчитаны частоты для всего ряда Ne-Xe при сжатиях $\Delta V/V_0$ от 0 до 0.8, необходимые для вычисления термодинамических свойств (3.2) – (3.3) и энергии нулевых колебаний (3.6) по двухточечной схеме Чади – Коэна (2.66).

На рисунке 3.1 показана зависимость энергии нулевых колебаний E_{zp} от сжатия $\Delta V/V_0$, рассчитанная без учета деформации электронных оболочек (модель М3) и с учетом деформации электронных оболочек (модель М3а) [A26]. Видно, что деформация электронных оболочек практически не влияет на E_{zp} для Хе.

При $p=0$ рассчитанная в работе [34] $E_{zp}=230$ мкХартри и, как считают авторы [34], близка к $E_{zp}=200$ мкХартри (200 мкХартри = 63.155 К, 1 Ry=15.7888 К) [80]. Энергия нулевых колебаний, рассчитанная при нулевом давлении в [68] для Хе $E_{zp}=62.9$ К=199 мкХартри. Сравнение значений энергии нулевых колебаний полученных нами для Ne–Kr с имеющимися экспериментальными представлено в таблице 3.1.

Если ввести относительную погрешность γ как

$$\gamma[i] = \frac{|E_{zp}[i] - E_{zp}[34]|}{E_{zp}[34]} \cdot 100\%, \quad \text{тогда} \quad \gamma[34] = 15\%, \quad \gamma[68] = 0,4\%.$$

Представленные нами результаты в таблице 3.2 дают γ от 2 % до 3 % по отношению к $E_{zp}[80]$.

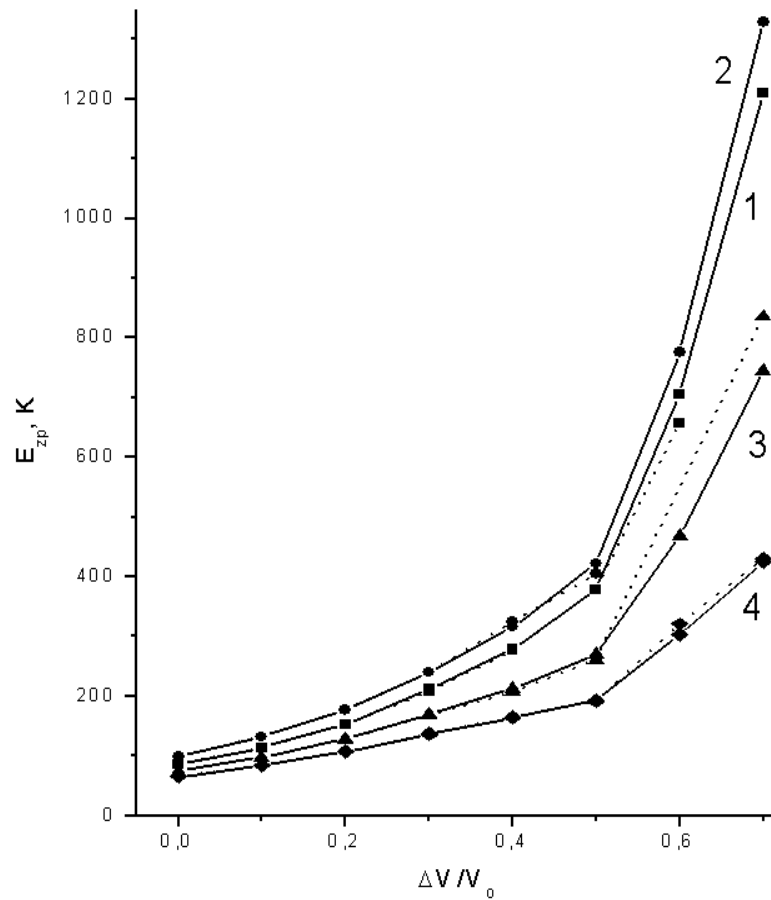


Рисунок 3.1 – Энергия нулевых колебаний E_{zp} КИГ в зависимости от сжатия

$\Delta V/V_0$, рассчитанная нами [А6, А7] в моделях без учета (модель М3 – сплошная линия) и с учетом деформации электронных оболочек (модель М3а – штриховая линия): 1 – Ne, 2 – Ar, 3 – Kr, 4 – Xe.

Таблица 3.1 – Характеристики нулевых колебаний КИГ при $p=0$ ³

	$E_{zp}^{(1)}, \text{ К}$	$E_{zp}^{(2)}, \text{ К}$	$E_{zp}^{theor}, \text{ К}$ [68]	$E_{zp}^{exp}, \text{ К}$	$\delta_1^{theor},$ %	$\delta_1^{exp}, \%$	$\delta_2^{theor},$ %	$\delta_2^{exp}, \%$
Ne	81,5	79,6	79,2	78,5[81]	2,8	3,7	0,5	1,4
Ar	98,2	96,2	91,4	86,1[82]	6,9	12,3	4,9	10,5
Kr	74,2	72,5	72,6	67,4[82]	2,2	9,2	0,1	7
Xe	64,1	62,7	62,9	-	1,9	-	0,3	-

В работе [68] было проведено исследование на сходимость результата в зависимости от числа точек Чади – Коэна при $p=0$. При температурах 20 К и выше достаточно 10 точек для получения трех значащих цифр. При использовании 408 точек с такой же точностью можно получить C_V и $\langle u^2 \rangle$ при 2 К. Расчет $\langle u^2 \rangle$ и $C_V(T)$ проведен при постепенном увеличении числа точек разбиений от 2 до 408. При этом оказывается, что результат сходится тем быстрее, чем выше температура.

Из таблицы 3.1 видно, что если расчет $E_{zp}^{(2)}$ по двум точкам **k** существенно улучшает согласие теории и эксперимента, то увеличение точек главного значения до 10 точек не имеет такого значения и исследования термодинамических свойств и нулевых колебаний можно проводить в двухточечной схеме интегрирования в широком интервале давлений.

³ $\delta = \frac{|E_{zp}^{exp} - E_{zp}^{theor}|}{E_{zp}^{exp}} 100\%$; $E_{zp}^{(1)}$ – энергия нулевых колебаний, рассчитанная по одной точке [69], $E_{zp}^{(2)}$ – энергия нулевых колебаний, рассчитанная по двум точкам [70]. Параметры для расчета $E_{zp}^{(1,2)}$ взяты из [68], модель выбрана М2а.

Таблица 3.2 – Энергия нулевых колебаний $E_{zp}[\text{K}]$ в Хе при разных сжатиях, вычисленная в приближении первых соседей (модели M2, M2a) и вторых соседей (M3, M3a) ⁴

$\Delta V/V_0$		0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.622	0.7
M2	$E_{zp}^{(1)}$	65.816	84.625	108.34	138.68	177.91	229.58	299.36	321.08	406.72
	$E_{zp}^{(2)}$	64.381	82.713	105.81	135.32	173.39	223.41	290.65	311.75	393.59
	$E_{zp}^{(10)}$	64.912	83.274	106.48	136.12	174.40	224.76	292.65	313.96	396.95
M2a	$E_{zp}^{(1)}$	65.717	84.405	107.84	135.26	179.65	228.25	297.80	317.90	409.80
	$E_{zp}^{(2)}$	64.277	82.483	105.29	134.24	170.29	221.69	288.34	309.92	396.86
	$E_{zp}^{(10)}$	64.809	83.063	105.94	135.05	175.43	221.36	309.79	313.19	404.21
M3	$E_{zp}^{(1)}$	65.851	84.539	108.48	139.52	179.77	233.69	308.89	332.93	430.44
	$E_{zp}^{(2)}$	64.423	82.617	105.97	136.26	175.53	228.20	301.93	325.79	422.40
	$E_{zp}^{(10)}$	64.954	83.203	106.63	137.04	176.49	229.43	303.58	327.54	424.50
M3a	$E_{zp}^{(1)}$	65.752	84.318	107.98	136.11	181.53	232.38	307.25	329.82	432.44
	$E_{zp}^{(2)}$	64.319	82.386	105.45	135.19	172.45	226.47	299.47	323.70	424.33
	$E_{zp}^{(10)}$	64.850	82.970	106.10	135.97	177.51	226.22	320.47	326.34	429.81

Обращаем внимание, что E_{zp} для Ar больше, чем E_{zp} для Ne. Это не означает, что квантовые эффекты Ar больше, чем у Ne. В работах [83, 84] изучались вклады нулевых колебаний в энергию связи E_{coh} , частоты и упругие модули.

Нулевые колебания играют важную количественную роль в формировании свойств только Ne [A26]. В то же время они больше всего влияют на энергию связи и константы упругости B_{33} и B_{11} . Для Ar нулевые

⁴ $E_{zp}^{(1)}$ – энергия нулевых колебаний, рассчитанная по одной точке k^* [69], $E_{zp}^{(2)}$ – рассчитанная по двум точкам, $E_{zp}^{(10)}$ – рассчитанная по десяти точкам [70]. В моделях M2a и M3a учтена деформация электронных оболочек.

колебания менее важны, но необходимо учитывать их вклад в энергию связи и упругую постоянную B_{33} .

Свойства Kr и Xe при $T=0$ практически полностью определяются статической решеткой. Отметим, что относительная малость значений B_{44}^{zp} по ряду исследуемых кристаллов является результатом сильной компенсации положительного вклада четвертых ангармонизмов отрицательным вкладом тройных (см. [58]).

3.2 Динамика решетки легких кристаллов инертных газов под давлением

Ne и Ar относятся к легким КИГ и образуют группу “Low-Z materials” (LZM). Это вещества, содержащие элементы с малым атомным номером (low-atomic number Z) наряду с гелием, водородом и их твердыми растворами (Ar-He, H₂-Ne и другие). Эта группа выделяется исследователями высокого давления потому, что LZM сильно сжимаемы из-за существенно изменяющегося параметра решетки под давлением. Их структурная простота делает эти кристаллы незаменимыми объектами для проверки теорий и изучения квантовых эффектов, играющих важную роль в LZM [85].

На рисунках 3.2, *a-b* и 3.3, *a-b* показаны температурные зависимости удельных теплоемкостей $C_v(T)$ для неона и аргона при различных давлениях (сжатиях), рассчитанные нами в работах [A7, A29, A30].

На рисунках 3.2, *a* и 3.3, *a* показаны экспериментальные зависимости теплоемкостей C_v от T для Ne и Ar при нулевом давлении, как пересчитанные по значениям C_p , так и измеренные непосредственно. Кроме того, представлены наши результаты, полученные по уравнению (3.2) и теоретические результаты других авторов [12].

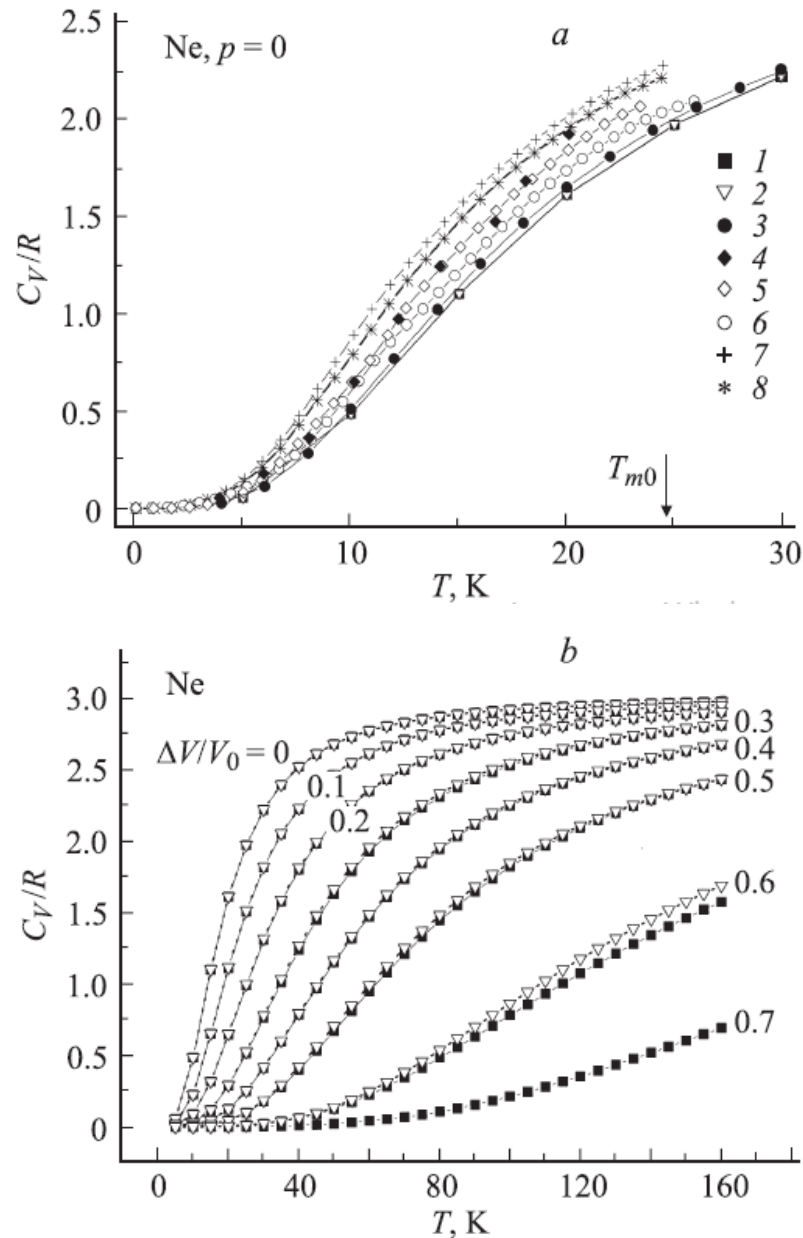


Рисунок 3.2 – Температурная зависимость теплоемкости $C_V(T)$ неона. *a* – при нулевом $p=0$ давлении, *b* – при различных сжатиях от 0 до 0.7. 1–3 – наши расчеты [A7] в модели M3 (без учета деформации электронных оболочек, $V_{sr} \sim S^2$), в модели M3a (с учетом деформации электронных оболочек) и в модели M5 ($V_{sr} \sim S^n$) соответственно. Эксперимент: 4 – данные [86], 5 – [87], 6 – расчет [46], 7 и 8 – расчет [12] с потенциалами Леннард-Джонса и расширенным потенциалом Леннард-Джонса соответственно. Температура плавления $T_{m0}=24.6$ К (при $p=0$) показана стрелкой. На части *b* квадраты – наши расчеты в модели M3, треугольники – наши расчеты в модели M3a.

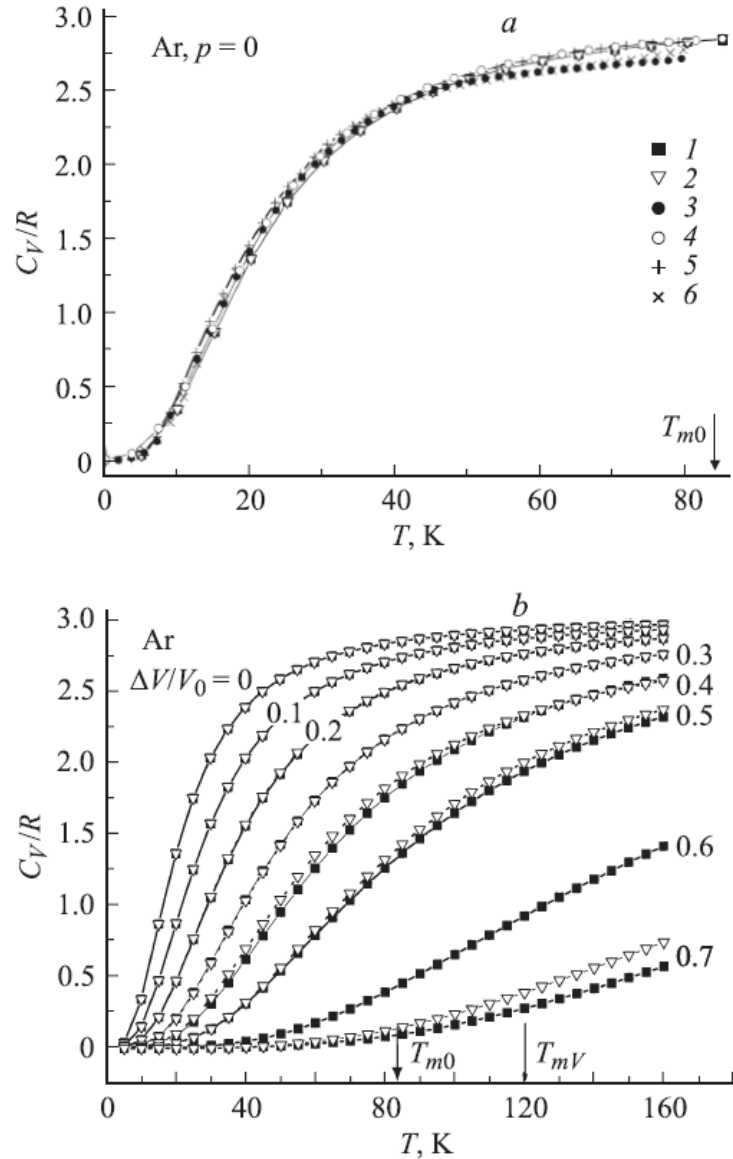


Рисунок 3.3 – Температурная зависимость теплоемкости $C_V(T)$ аргона. *a* – при нулевом $p=0$ давлении, *b* – при различных сжатиях от 0 до 0.7. 1, 2 – наши расчеты [A7] в модели *M3* (без учета деформации электронных оболочек) и в модели *M3a* (с учетом деформации электронных оболочек) соответственно. 3 – эксперимент [88]; 4 – расчет [46]; 5 и 6 – расчет [12] с потенциалами Леннард-Джонса и расширенным потенциалом Леннард-Джонса соответственно. Температура плавления $T_{m0}=83.8$ К (при $p=0$) и $T_{mV}=120$ К [88] показаны стрелками. На части *b* квадраты – наши расчеты в модели *M3*, треугольники – наши расчеты в модели *M3a*.

Как видно, все теоретические расчеты близки друг к другу до $T \approx 10$ К для Ne и $T \approx 60$ К для Ar и хорошо согласуются с экспериментом [86, 87, 88]. В интервале температур от указанных и до температуры плавления T_{m0} наилучшее согласие с экспериментом дает модель M1 (с использованием параметров из [46]) и [12] на основе расширенных *ab initio* двухчастичных потенциалов Леннарда-Джонса (ELJ) [13].

Поскольку $C_v(T)$ однозначно определяется фононным спектром во всей зоне Бриллюэна, ясно, что наилучшее согласование с экспериментом по теплоемкости должна давать теория, наиболее точно описывающая фононный спектр. В [46] показано, что классическая версия теории Толпыго (модель M1), параметры которой определялись по минимуму среднеквадратичного отклонения для $\omega_{\text{лк}}$ (в симметричном направлении), также приводит к лучшему согласию для $C_v(T)$ по сравнению с теорией [89], где использовался потенциал Леннарда-Джонса с параметрами, определяемыми только значениями энергии связи и постоянной решетки. Этого явно недостаточно для хорошего воспроизведения фононных частот.

Мы не приводим этих теоретических результатов для $C_v(T)$ так же, как и из работы [28], в которой использовалась оболочечная модель кристалла, так как эти результаты еще хуже согласуются с экспериментом (по-видимому, неудачен был выбор параметров теории или метод расчета).

Из наших расчетов для Ne, как видно из рисунка 3.2, а, $C_v(T)/R$ в модели M5 ближе к экспериментальным значениям по сравнению с расчетами в M3 и M3a.

Частоты в модели M5 рассчитаны на основе неэмпирического короткодействующего потенциала V_{sr} , включающего весь ряд по парным интегралам перекрытия $S(V_{sr} \sim S^n)$, в моделях M3 и M3a — $V_{sr} \sim S^2$ (см. подробнее в [A1, A2]).

На рисунках 3.2, *b*, и 3.3, *b*, представлены полученные нами [A7, A29, A30] удельные теплоемкости Ne и Ar при $p \neq 0$ в зависимости от температуры. Как видно из этих рисунков, при увеличении давления значения C_V уменьшаются в соответствующих температурных интервалах, они не достигают предельного значения $3R$ и меняется вид кривой. В работе [90] была измерена удельная теплоемкость Xe в закрытом сосуде в температурном интервале от 110 К до 223 К, давление при этом увеличилось до 1,7 кбар. Автор нашел, что C_V увеличилось от $2,9R$ при 110 К до классической величины Дюлонга – Пти в $3R$ при 200 К.

В наших расчетах для Ne мы также увеличили температурный интервал (см. рисунок 3.2, *b*) по сравнению с температурой плавления при $p = 0$. С увеличением сжатия для Ne, получилось, что $C_V = 2,99R$ при $T > 900$ К, если $u = 0,4$ ($p = 5,91$ ГПа [A8]); при $T > 1200$ К, если $u = 0,5$ ($p = 15,64$ ГПа); при $T > 3500$ К, если $u = 0,6$ ($p = 47,05$ ГПа).

С увеличением сжатия для Ar (см. рисунок 3.3, *b*), получилось, что $C_V = 2,99R$ при $T > 1100$ К, если $u = 0,4$ ($p = 11,13$ ГПа [A8]); при $T > 1200$ К, если $u = 0,5$ ($p = 29,70$ ГПа); при $T > 3500$ К, если $u = 0,7$ ($p = 328,95$ ГПа).

Вклад деформации электронных оболочек атомов в Ne меньше, чем в Ar, и замечен при сжатии $u = 0,6$, причем в том температурном интервале пока C_V еще не подошла к значению $2,9R$.

Для облегчения сравнения при низких T на рисунках 3.4 и 3.5 показаны значения $\theta(T)$, полученные из уравнения (3.4). Сравнение расчетных и экспериментальных значений $\theta(T)$ при нулевом давлении [86, 91, 92] показывает, что общий ход этой величины верен в достаточно широком диапазоне температур от 5 до 20 К. Это свидетельствует о том, что теория правильно передает значения $\omega_{лк}$ в начальном участке кривых, в первую очередь для поперечных (низких) частот.

Однако относительная погрешность нашего расчета $\theta(T)$ в модели M3a по сравнению с экспериментом для Ne достаточно велика при низких

температурах и колеблется от $\sim 20\%$ при $T \leq 5$ К до $\sim 7\%$ при $T \geq 15$ К. Расчеты в модели М5 снижают погрешность до 16% и 6% соответственно. Как видно на рисунке 3.4 $\theta(T)$ для модели М1 хорошо согласуется с экспериментом (погрешность $6\text{--}4\%$).

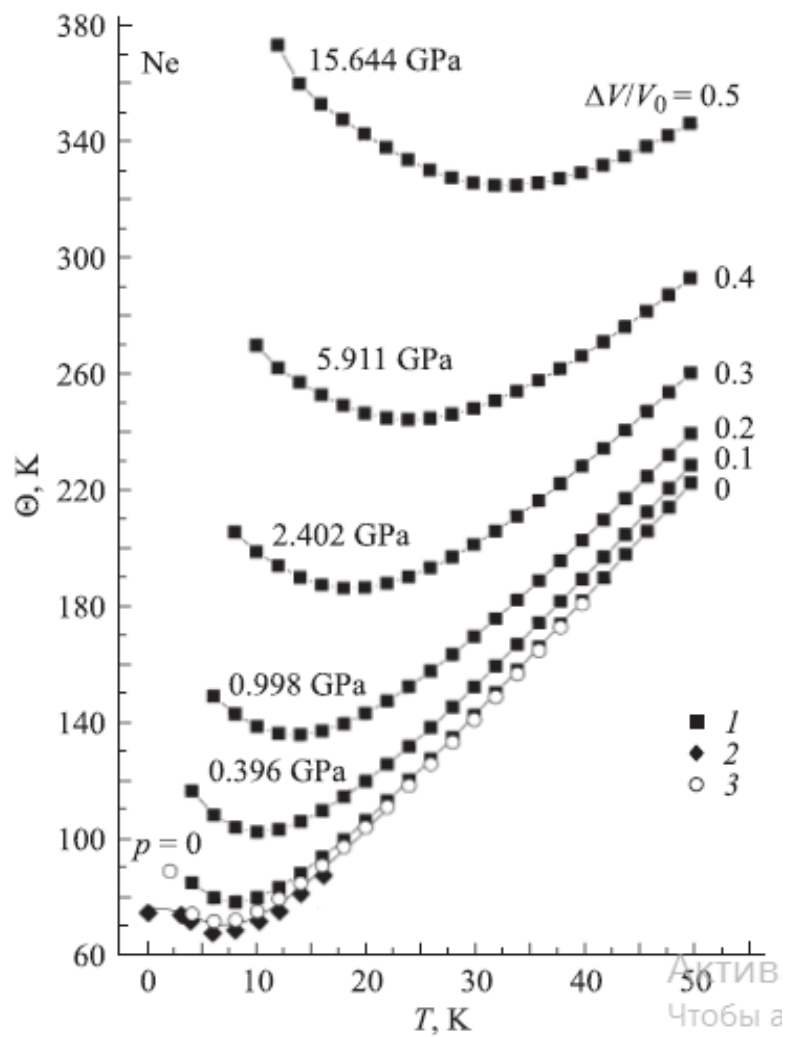


Рисунок 3.4 – Температурная зависимость $\theta(T)$ Ne при различных давлениях.

1 – наши расчеты [А7] в модели М3а; 2 – эксперимент [86]; 3 – расчет [46].

Предельное значение $\theta(T)=\theta_D$ при $p=0$ в нашей теории и в модели M1 [46] согласуется со значением, рассчитанным по упругим константам C_{ijkl} .

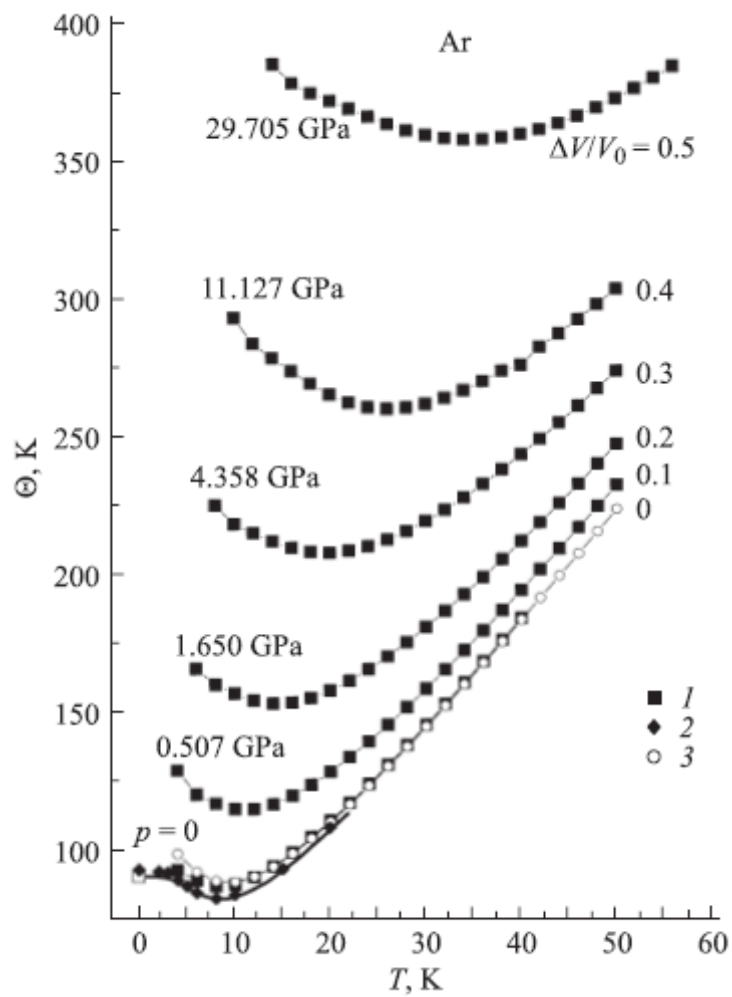


Рисунок 3.5 – Температурная зависимость $\theta(T)$ Ar при различных давлениях.

1 – наши расчеты [A7] в модели $M3a$; 2 – эксперимент [91, 92]; 3 – расчет [46].

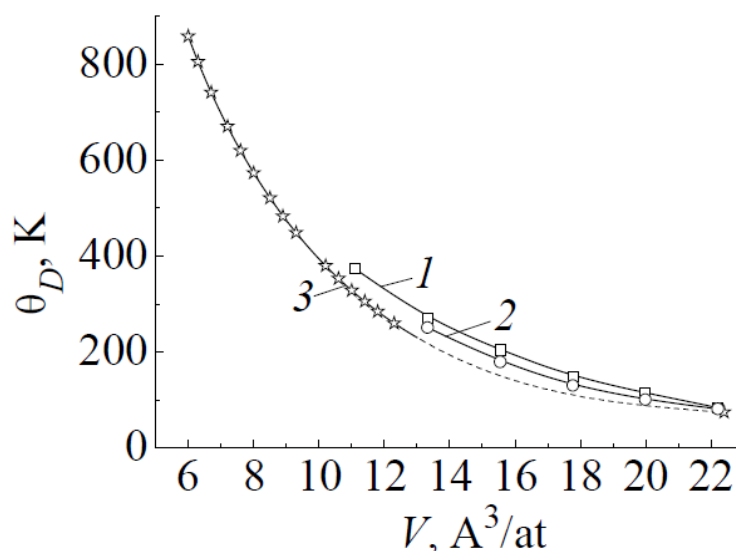


Рисунок 3.6 – Зависимость температуры Дебая Ne от объема: 1, 2 – наш расчет [A8] в моделях М3 и М5 соответственно; 3 – эксперимент [93]; штриховая линия – проведенная нами экстраполяция к значению $\theta_D=75$ К при $V_0=22.234 \text{ \AA}^3/\text{at}$ [93].

На рисунке 3.6 показана рассчитанная нами зависимость температуры Дебая от объема до сжатия 0.5 для модели М3 и до сжатия 0.4 для модели М5. Видно, что совпадение с экспериментом [93] удовлетворительное.

3.3 Динамика решетки тяжелых кристаллов инертных газов под давлением

Проведем аналогичное исследование для тяжелых КИГ – Кг и Хе. На рисунках 3.7, *a-b* и 3.8, *a-c* показаны температурные зависимости решеточных теплоемкостей $C_v(T)$ для Кг и Хе при различных давлениях (сжатиях), полученные нами в [A6, A27, A28]. Для Хе нами были выбраны $p=0,5$ ГПа, $p=1$ ГПа и $p=4$ ГПа для сравнения с результатами DFT [34].

На рисунках 3.7, а и 3.8, а показаны экспериментальные зависимости теплоемкостей C_v от T для Kr и Xe при нулевом давлении, как пересчитанные по значениям C_p , так и измеренные непосредственно. Кроме того, представлены наши результаты [А6, А27, А28], полученные по формуле (3.2) и теоретические результаты других авторов.

Как уже было сказано, $C_v(T)$ однозначно определяется фононным спектром во всей зоне Бриллюэна, поэтому ясно, что теория, наиболее точно описывающая фононный спектр дает наилучшее совпадение с экспериментом по теплоемкости.

Поэтому неудивительно, что теория Толпыго (модель М1) [46], параметры которой определялись из минимума среднеквадратичного отклонения для $\omega_{лк}$ (в симметричных направлениях, так как других экспериментальных точек нет), приводит и к лучшему согласию для $C_v(T)$ по сравнению с теорией [89], в которой использовался потенциал Леннарда-Джонса с параметрами, определенными только по значениям энергии связи и постоянной решетки. Этого явно недостаточно для хорошего воспроизведения фононных частот.

Мы не приводим теоретических результатов для $C_v(T)$ из работы [28], в которой использовалась оболочечная модель кристалла, так как эти результаты еще хуже согласуются с экспериментом (по-видимому, неудачен был выбор параметров теории или метод расчета).

Обращает на себя внимание тот факт, что теория [89], дает систематически заниженные в сравнении с экспериментом значения C_v при высоких температурах и даже «завал» кривых. Напротив, наши расчеты, выполненные в гармоническом приближении, как и расчеты [34], для Xe приводят к лучшему согласию, особенно с прямыми измерениями $C_v(T)$ [90]. Хорошо согласуются наши расчеты и с расчетами [12] для Kr.

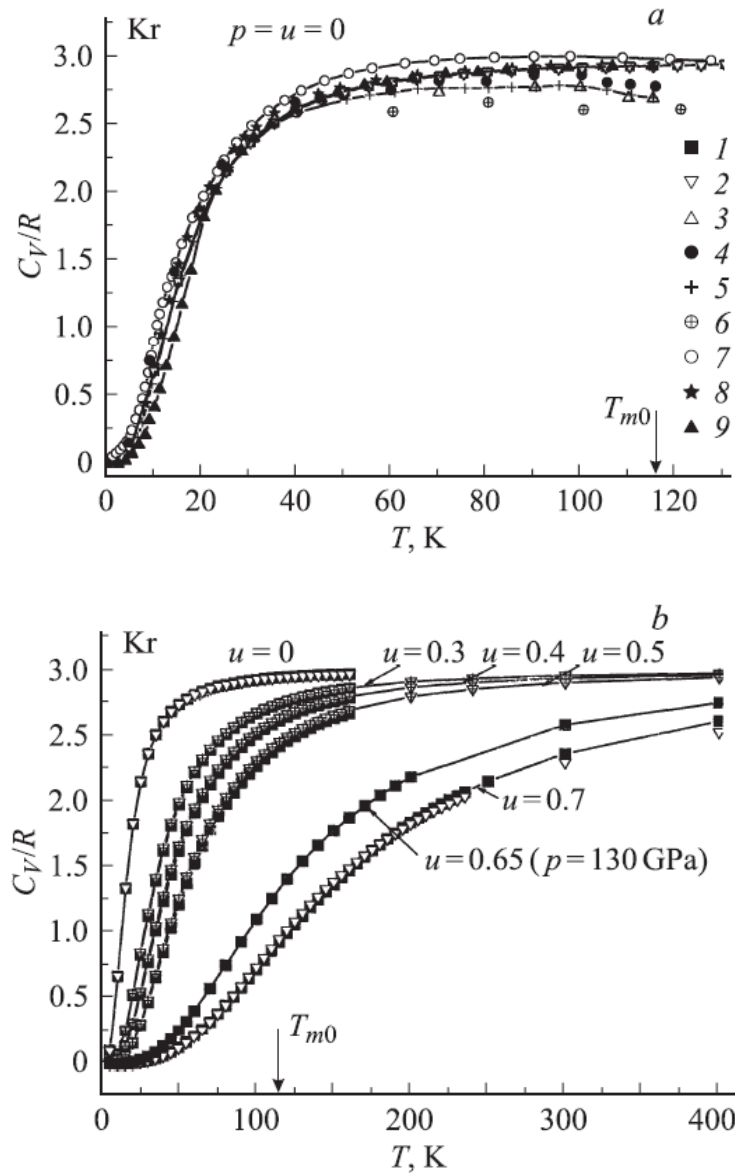


Рисунок 3.7 – Температурная зависимость теплоемкости $C_V(T)$ криптона. *a* – при нулевом $p=0$ давлении; *b* – при различных сжатиях от 0 до 0.7. Точки 1 и 2 – наши расчеты [А6] в модели МЗ (без учета деформации электронных оболочек) и в модели МЗа (с учетом деформации электронных оболочек) соответственно. Эксперимент: 3 – [94], 4 – [96]; 5 – [95]. 6 – расчеты [89] в гармоническом приближении, 7 – расчеты [68]; 8 и 9 – расчеты [12] с потенциалами Леннард-Джонса и расширенным потенциалом соответственно. Температура плавления $T_{m0}=115,8$ К (при $p=0$) показана стрелкой.

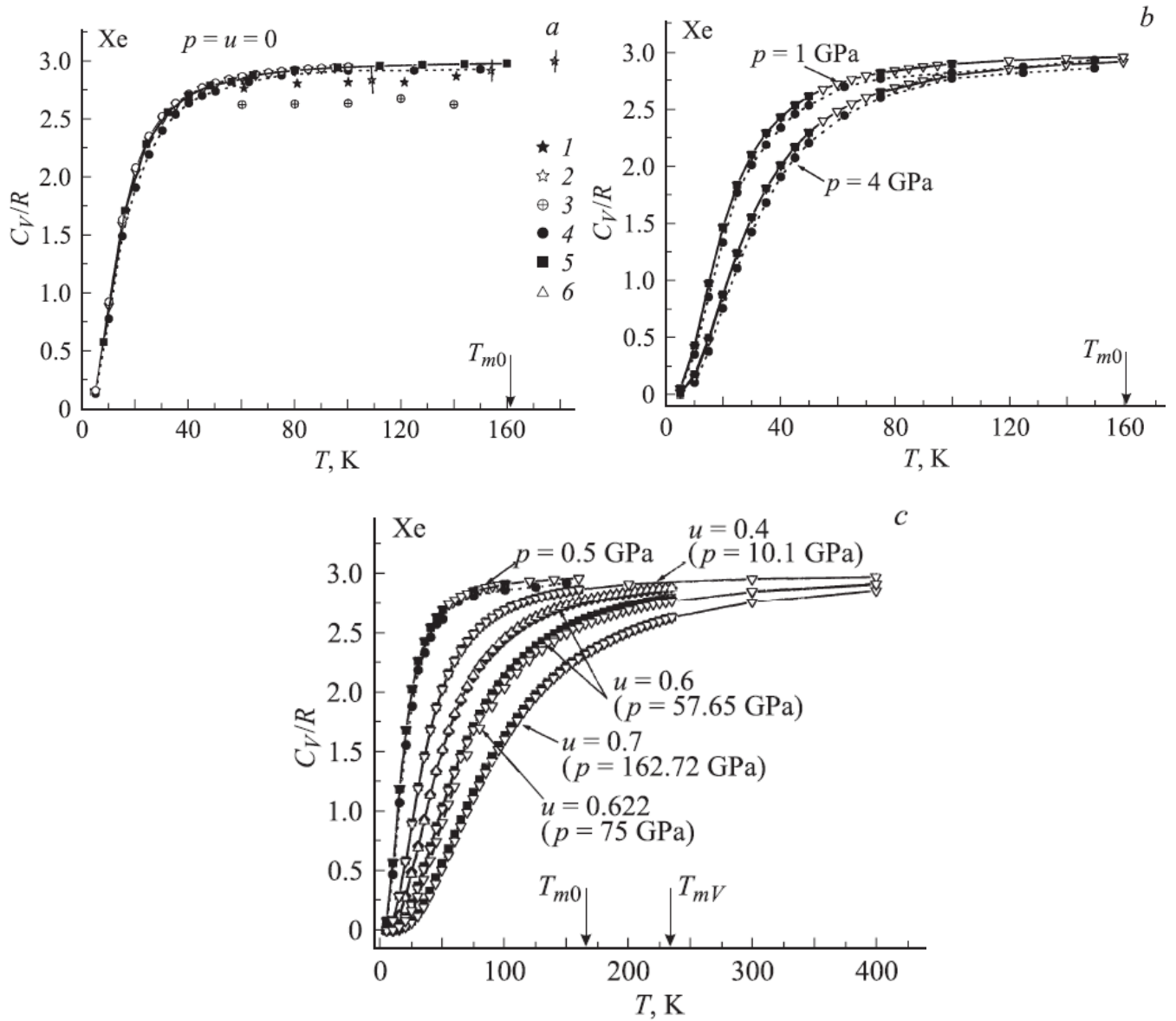


Рисунок 3.8 – Температурная зависимость теплоемкости $C_V(T)$ ксенона. *a* – при нулевом давлении; *b* – при $p=1$ ГПа и $p=4$ ГПа; *c* – при $p=0.5, 10.1, 57.65, 75$ и 162.72 ГПа. Эксперимент: 1 – [97], 2 – [90]; 3 – расчеты [89] в гармоническом приближении, 4 – расчет в DFT [34], 5 и 6 – наши расчеты [А6] в двухточечной схеме Чади – Коэна в моделях МЗ и МЗа соответственно. Температура плавления $T_{m0} = 161\text{K}$ (при $p=0$) и $T_{mV} = 232\text{K}$ при постоянном объеме [90] показана стрелкой. Остальные обозначения как на рисунке 3.7.

На рисунках 3.7, *b*, и 3.8, *b-c*, представлена удельная теплоемкость Kr и Хе при $p \neq 0$ в зависимости от температуры. Как видно из рисунков 3.7, *b* и 3.8, *c* при увеличении давления значения C_v уменьшаются в соответствующих температурных интервалах, они не достигают предельного значения $3R$ и меняется вид кривой.

В работе [90] была измерена удельная теплоемкость Хе в закрытом сосуде в температурном интервале от 110 К до 223 К, давление при этом увеличилось до 1,7 кбар. Автор нашел, что C_v увеличилось от $2,9R$ при 110 К до классической величины Дюлонга – Пти в $3R$ при 200 К.

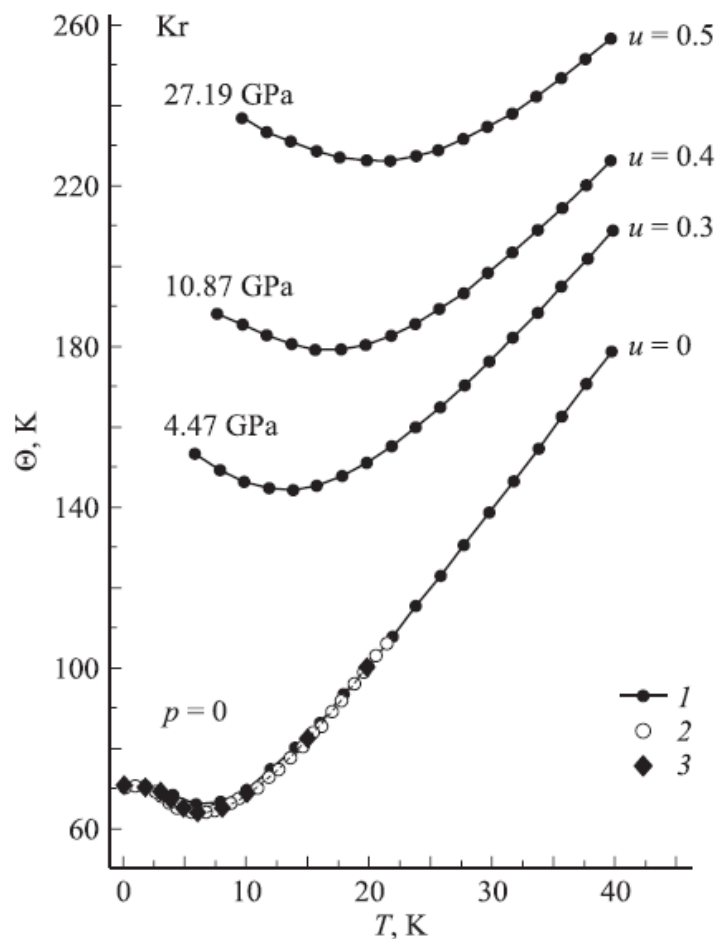


Рисунок 3.9 – Температурная зависимость $\theta(T)$ Kr при разных давлениях. 1 – наши расчеты [A6] в модели МЗа; 2 – расчеты [68]; 3 – эксперимент [96].

В наших расчетах для Кг и Хе мы также увеличили температурный интервал (см. рисунки 3.7, *b*, и 3.8, *b*) по сравнению с температурой плавления при $p=0$. С увеличением сжатия для Хе, например, получилось, что $C_V=2,99R$ при $T > 500$ К, если $u = 0,4$ ($p = 10,1$ ГПа); при $T > 600$ К, если $u = 0,5$ ($p = 23,45$ ГПа); при $T > 1000$ К, если $u = 0,6$ ($p = 57,65$ ГПа) и при $T > 1300$ К, если $u = 0,7$ ($p = 162,72$ ГПа).

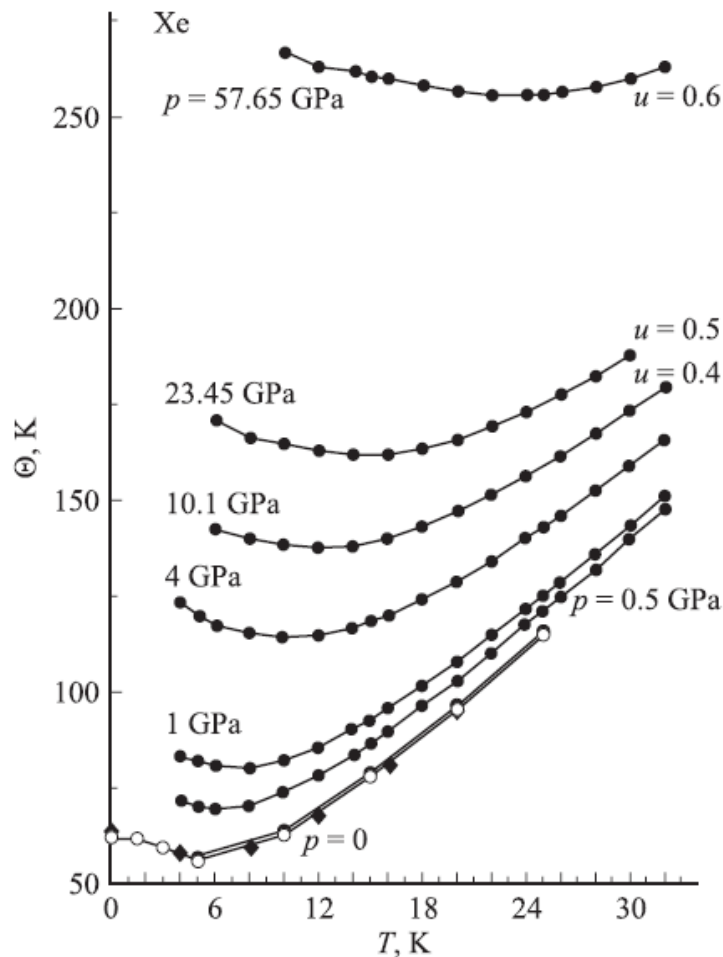


Рисунок 3.10 – Температурная зависимость $\theta(T)$ для Хе при разных давлениях. Ромбы – эксперимент [97]. Остальные обозначения как на рисунке 3.9.

Вклад деформации электронных оболочек мал как в Kr, так и в Xe и замечен при сжатии начиная с $u = 0,6$, что соответствует $p = 67,44$ ГПа для Kr и $p = 57,65$ ГПа для Xe [A3], причем в том температурном интервале пока C_V еще не подошла к значению $2,9R$. Согласие с расчетами [34] для Xe нам представляется хорошим при всех давлениях.

Следовательно, полученные результаты на данном этапе позволили сформулировать второе научное положение: вклад деформации электронных оболочек дипольного типа в теплоемкость сжатых кристаллов инертных газов растёт с увеличением внешнего давления для Ne, Kr и Xe, и наиболее значителен в Ar.

Для облегчения сравнения при низких T на рисунках 3.9 и 3.10 показаны значения $\theta(T)$, полученные из уравнения (3.4). Сравнение расчетных и экспериментальных [96, 97] значений $\theta(T)$ при нулевом давлении показывает, что общий ход этой величины верен в достаточно широком диапазоне температур от 0 до 20 К. Это свидетельствует о том, что теория правильно передает значения $\omega_{лк}$ в начальном участке кривых, в первую очередь для поперечных (низких) частот. Предельные значения $\theta(0)=\theta_D$ при $p=0$ в нашей теории и в модели M1 [68] совпадают с рассчитанными по упругим постоянным C_{ijkl} .

3.4 Среднеквадратичные смещения и параметр Линдемана

В таблице 3.3 [68, 98] приведены характеристики нулевых и тепловых колебаний КИГ при $p=0$. А именно: энергия нулевых колебаний E_{zp} , среднеквадратичное смещение при $T=0$ и $T=T_{m0}$, параметр Линдемана $\delta(T_{m0})$, равный отношению среднеквадратичного смещения вдоль одной из осей куба к половине межатомного расстояния в точке плавления при $p=0$, то есть

$$\delta(T_{m0}) = \left[\frac{2}{3} \frac{\langle u^2(T_{m0}) \rangle}{a^2} \right]^{1/2}, \quad (3.7)$$

и вклад в него нулевых колебаний.

Значения энергий E_{zp} и $\langle u^2 \rangle_0$ хорошо согласуются с экспериментальными данными работ [81, 82] и расчетами в модели M1 [68]. Более того, значения $\langle u^2 \rangle_0$ хорошо согласуются с вычисленными в модели Дебая (MD) (см. [98, с.158]) для всех кристаллов, кроме Ne. На рисунке 3.11 показаны рассчитанные нами в [A33] температурные зависимости $\langle u^2(T) \rangle$ для Ne, Ar, Kr и Xe при различных сжатиях, рассчитанные по (3.3).

Таблица 3.3 – Характеристики тепловых и нулевых колебаний КИГ при $p=0$ ⁵

Кристалл		Ne	Ar	Kr	Xe
величина	модель	($T_{m0}=24.6$ K)	($T_{m0}=83.8$ K)	($T_{m0}=115.8$ K)	($T_{m0}=161$ K)
E_{zp} , K	M3a	83.8±2.48	97.74±0.72	74.0±0.5	64.48±0.37
	M1	79.2	91.4	72.6	62.9
	Эксп.	78.5	86.1±2.5	67.4±3.0	–
$\langle u^2 \rangle_0$, 10^{-2} Å ²	M3a	7.0475	3.112	1.966	1.443
	M1	7.69	3.33	2.02	1.49
	MD	8.58	3.204	2.074	1.513
	Эксп.	7.8	–	–	–
$\langle u^2(T_{m0}) \rangle_0$, 10^{-2} Å ²	M3a	10.14	11.08	12.51	14.574
	M1	11.97	12.37	13.13	15.23
δ_0 (T=0)	M3a	0.097	0.054	0.040	0.032
	M1	0.101	0.056	0.041	0.032
δ_0 (T_{m0})	M3a	0.116	0.1023	0.1023	0.1018
	M1	0.127	0.108	0.105	0.104
E_{δ} , 10^4 K	M3a	0.13	0.80	1.11	1.55
	M1	0.15	0.73	1.05	1.49

⁵ Модель M3a – наши расчеты в гармоническом приближении, параметры рассчитываются на основе неэмпирического короткодействующего потенциала; модель M1 – классическая версия теории Толпыго [68], параметры взяты из эксперимента по фононному спектру; MD – модель Дебая (см. [98], с. 158)).

К сожалению, из-за отсутствия экспериментальных данных мы не можем проверить нашу модель на описание температурной зависимости $\langle u^2(T) \rangle$ даже при $p=0$.

Заметим, что для КИГ (кроме Ne) критерий плавления Линдемана, то есть постоянство $\delta(T_{m0})$, выполняется с замечательной точностью (параметр Линдемана $\delta(T_{m0})=0.102$ для Ar, Kr и Xe), хотя постоянная решетки изменяется на 20 % при переходе от Ar к Xe.

С другой стороны, как видно из таблицы 3.3, постоянство $\delta(T_{m0})$ не может быть достигнуто без учета нулевых колебаний, хотя сам их вклад δ_0 в ряду Ar, Kr, Xe изменяется значительно и очень велик для Ne.

При высоких температурах $T \geq \theta_D$ из формулы (3.3) легко получить

$$\delta^2(T) = \frac{2}{3a^2} \frac{k_B T}{M} \frac{\Omega}{a^3} \sum_{\lambda=1}^3 \int \frac{d^3 q}{\omega_{\lambda q}^2} = \frac{T}{E_\delta}. \quad (3.8)$$

Величины типа E_δ широко используются при оценках теплового движения в твердом теле. Для них принимаются разные значения: от энергии связи до величин $Mv^2 \sim \frac{\Omega}{\chi}$ (χ – сжимаемость). В последней строке таблицы приведена вычисленная нами величина E_δ . Она с хорошей точностью совпадает с величиной $\frac{\Omega}{\chi}$ (расхождение для Ne – 10 %, для Xe – 2 %).

Обратим внимание на то, что $\delta^2(T)$, являющийся параметром ангармоничности кристалла, достаточно мал по сравнению с единицей (он даже меньше, чем в щелочных металлах Al и Pb [79]). Таким образом, эффекты ангармоничности при высоких температурах меньше, чем обычно представляется.

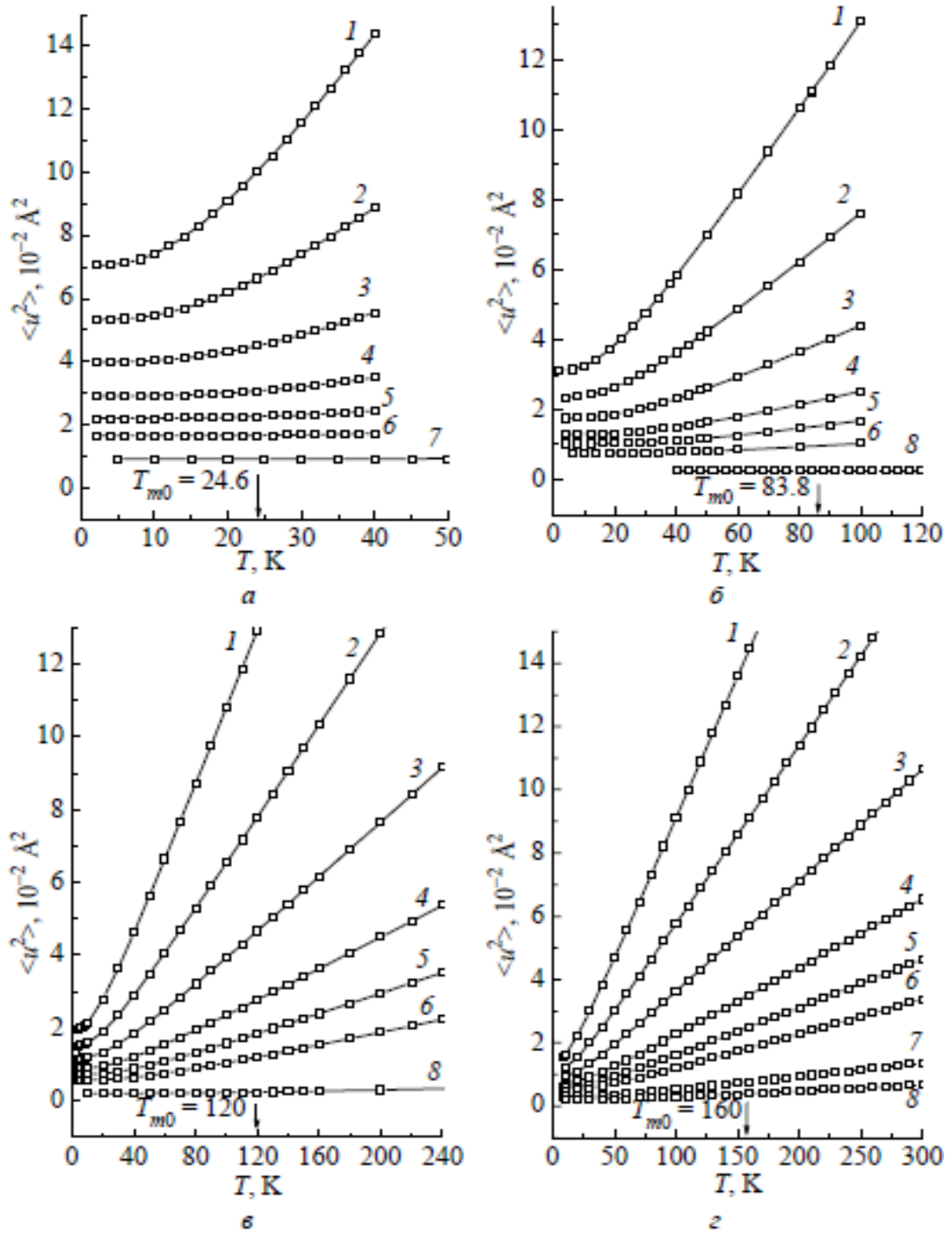


Рисунок 3.11 – Рассчитанная нами [A33] температурная зависимость среднеквадратичного смещения $\langle u^2(T) \rangle$ для Ne (*a*), Ar (*б*), Kr (*в*) и Xe (*г*) при разных сжатиях: 1 – 0.0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3, 5 – 0.4, 6 – 0.5, 7 – 0.6, 8 – 0.7

Таким образом, рассмотрение, проведенное в этом разделе приводит к формулированию *второго* научного положения, выносимого на защиту:

2) вклад деформации электронных оболочек дипольного типа в теплоемкость сжатых кристаллов инертных газов растёт с увеличением внешнего давления для Ne, Kr и Xe, и наиболее значителен в Ar.

Рассмотрение, проведенное в третьем разделе, приводит к следующим **выводам** по нему.

– С помощью динамической матрицы на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания и интегрирования по точкам главного значения в зоне Бриллюэна рассчитаны энергия нулевых колебаний, среднеквадратичное смещение и удельная теплоемкость сжатых ГЦК-Ne, Ar, Kr и Xe в гармоническом приближении.

– Полученные температурные зависимости удельной теплоемкости и температуры Дебая находятся в хорошем согласии с имеющимся экспериментом при нулевом давлении и расчетами в теории функционала плотности при всех давлениях. Проанализирована роль нулевых колебаний в термодинамике всего ряда кристаллов инертных газов, в частности в выполнении критерия плавления Линдемана.

– Основные результаты третьего раздела опубликованы в работах [A6, A7, A8, A26, A27, A28, A29, A30, A33, A53, A54, A55, A56, A57, A58, A64] из списка публикаций автора.

4 ДЕФОРМАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК ПРИ КОЛЕБАНИЯХ РЕШЕТКИ И АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

В 2009 году статья S. Sasaki с соавторами [99] вместе с другими работами [16, 100, 101] завершила цикл высокоточных экспериментов по упругим свойствам кристаллов инертных газов при их сжатии. Так, в экспериментах по отклонению от соотношения Коши δ ряд $\delta_{Ne} > \delta_{Ar} > \delta_{Kr} > \delta_{Xe}$ наблюдается только при отсутствии давления; как показали авторы эксперимента [99], зависимость δ от атомного номера меняется нерегулярно с ростом давления, то есть $\delta_{Ne} > \delta_{Kr} > \delta_{Xe} > \delta_{Ar}$ при $p \geq 10$ ГПа. Авторы [99] отмечают, что современные *ab initio* расчеты, как и эмпирические расчеты на основе эмпирических потенциалов не могут качественно воспроизвести отклонение от соотношения Коши $\delta(p)$.

Многочастичное взаимодействие является главной причиной нарушения соотношения Коши. А. Нерпін [102] показал, что, кроме многочастичных взаимодействий, взаимодействия, связанные с деформацией электронной оболочки атома, также могут привести к нарушению соотношения Коши. А. Нерпін показал, что энергия взаимодействия атомов определяется как ряд, выраженный по степеням расстояний между парами ионов. В кристаллах, где каждый атом является центром симметрии, только квадрупольные члены приводят к нарушению соотношения Коши.

В этом разделе модель динамики решетки с деформируемыми атомами, разработанная К.Б. Толпыго для ионных кристаллов [43, 103, 104] и кристаллов инертных газов [46, 105], используется с целью изучения таких взаимодействий, которые привели бы соотношение Коши к его нарушению. Показано, что в рамках единого подхода модель позволяет получить как

многочастичное короткодействие, так и квадрупольную деформацию электронных оболочек атомов при ядерных смещениях.

4.1 Гармоническое приближение для адиабатического потенциала кристаллов инертных газов и параметры теории

Принимая во внимание [46, 105, A11], потенциальная энергия кристаллической решетки U вычисляется по среднему гамильтониану электронной подсистемы $\bar{H}$ и минимизируется относительно параметров $c_i^l, c_{ij}^{ll'}$, описывающих волновую функцию слабо деформированного электрона. «Основное» состояние слабо деформированного электрона определяется межатомными взаимодействиями и ядерными смещениями.

$$\Psi_0 = A c \prod_l \psi^l, \quad \psi^l = c_0 \psi_0 + \sum_{i=1} c_i^l \psi_i^l; \quad (4.1)$$

l – номер атома,

ψ_0^l – основное состояние атома l ,

ψ_i^l – i -е возбужденное состояние атома l ,

$$|c_i^l| \ll 1.$$

Система двойных скоррелированных возбужденных состояний

$$\Psi_{ij}^{ll'} = A c \psi_i^l \psi_j^{l'} \prod_{l''} \psi^{l''}. \quad (4.2)$$

Находясь в (4.2) атом l и атом l' возбуждены на уровни i и j соответственно, как описывает функция Ψ_0 (4.1), а остальные атомы l'' слабо деформированы. Кристаллическое состояние следует искать как сумму состояния (4.1) и состояния (4.2)

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \frac{1}{2} \sum_{ll'ij} c_{ij}^{ll'} \Psi_{ij}^{ll'}. \quad (4.3)$$

По получении среднего гамильтониана

$$\bar{H} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau, \quad (4.4)$$

и подставляя Ψ из (4.3), выполнив минимизацию $\bar{H}$ по $c_i^l, c_{ij}^{ll'}$ при любых фиксированных смещениях ядер $\mathbf{u}^l$, любых дипольных моментах всех атомов $\mathbf{P}^l$, а также, в дополнении к [48], при любых квадрупольных моментах $Q_{\alpha\beta}^l$

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{P}^l &= \sum_i e \int \mathbf{r}_i |\psi^l|^2 d\tau = const \\ Q_{\alpha\beta}^l &= \sum_i e \int (3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2) |\psi^l|^2 d\tau = const \end{aligned} \right\}, \quad (4.5)$$

находим минимум $U = \min \bar{H}$ в функции всех $\mathbf{u}^l, \mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l$.

После этого уравнения колебаний примут следующий вид:

$$m\ddot{u}_\alpha^l = -\frac{\partial U}{\partial u_\alpha^l}, \quad \frac{\partial U}{\partial \mathbf{P}_\alpha^l} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial Q_{\alpha\beta}^l} = 0. \quad (4.6)$$

С учетом слабых межатомных взаимодействий $H^{ll'}$ и членов третьего порядка для деформации электронных оболочек атомов, выражение для U становится (подробности расчетов см. в работах [46, 105]):

$$U = \min \bar{H} = const + \sum_l \left\{ \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2\beta_{44}} (Q_{\alpha\beta}^l)^2 + \boldsymbol{\beta}^l \cdot \mathbf{P}^l + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}^l Q_{\alpha\beta}^l - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_{l'} \left[\frac{C}{|\mathbf{r}^{ll'}|^6} + \frac{C'}{|\mathbf{r}^{ll'}|^8} + \frac{C''}{|\mathbf{r}^{ll'}|^{10}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{l'} K(\mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l, \mathbf{P}^{l'}, Q_{\alpha\beta}^{l'}) + \frac{1}{2} \sum_{l'}^{n.n.} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) \right\}. \quad (4.7)$$

$\sum_{\alpha\beta}^9$ означает, что необходимо рассмотреть все девять комбинаций индексов α, β (хотя только пять из девяти компонентов $Q_{\alpha\beta}^l$ являются независимыми). Первые четыре члена представляют деформацию электронной оболочки. Следующие три члена – ван-дер-ваальсовы силы; K – это в классическом смысле кулоновское взаимодействие между всеми диполями и квадрупольями, действующими друг на друга. Наконец, силы короткодействия (2.1), включая квадрупольный член, определяются следующим уравнением

$$\sum_{l'}^{n.n.} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) = \sum_{l'} \langle 00 | \hat{H}_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + \alpha(\boldsymbol{\beta}^l)^2 + \sum_{\alpha\beta}^9 \beta_{44} (D_{\alpha\beta}^l)^2 - 2 \left(\sum_i \Delta_i^{-1} \sum_{l'} \langle 00 | \hat{H}_{sr}^{ll'} | i0 \rangle \right)^2 \quad (4.8)$$

$$D_{\alpha\beta}^l = \frac{1}{\beta_{44}} \sum_i \sum_{l'}^{n.n.} \Delta_i^{-1} \langle 0 | \hat{Q}_{\alpha\beta}^l | i \rangle \langle i0 | \hat{H}_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + c.c.. \quad (4.9)$$

Квадрупольный момент имеет матричный элемент:

$$\langle 0 | \hat{Q}_{\alpha\beta}^l | i \rangle = \int \psi_0^l \hat{Q}_{\alpha\beta}^l \psi_i^l d\tau. \quad (4.10)$$

Трудную формулу (4.7) можно упростить, если учесть сферическую симметрию электронных оболочек атомов [105]. Из (4.7) видно, что первые два члена адиабатического потенциала квадратичны по $\mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l$. Следующие два члена являются линейными по $\mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l$. Следовательно, коэффициенты $\boldsymbol{\beta}^l, D_{\alpha\beta}^l$ представляются линейной аппроксимацией векторов смещений $\mathbf{u}^l$. $U_{sr}(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'})$ и энергию Ван-дер-Ваальса необходимо записать в квадратичном разложении по $\mathbf{u}^l, \mathbf{u}^{l'}$.

Член $\beta^l \mathbf{P}^l$ в (4.7) (отвечающий за деформацию электронных оболочек в дипольном приближении) не дает вклада в модули упругости. Обратим внимание на $D_{\alpha\beta}^l Q_{\alpha\beta}^l$ в (4.7).

Следуя (4.9) $D_{\alpha\beta}^l = \sum_{l'}^{n,n} D_{\alpha\beta}^{ll'}$. Каждый член $D_{\alpha\beta}^{ll'}$ определяется только положением атомов l' и l'' . Ясно, что смешанная компонента тензора будет равна нулю, $\sum_{\alpha=1}^3 D_{\alpha\alpha}^l = 0$ в системе координат $\xi \eta \zeta$, где за ось ξ выбрано направление $\mathbf{r}^{l'} + \mathbf{u}^{l'} - \mathbf{r}^l - \mathbf{u}^l$, поскольку она осесимметрична, и поскольку операторы $\hat{Q}_{\alpha\beta}^l$, содержащиеся в определении величин $D_{\alpha\beta}^l$ (4.9), обладает таким свойством. Следовательно, независимая компонента

$$D_{\xi\xi}^{ll'} = -2D_{\eta\eta}^{ll'} = -2D_{\zeta\zeta}^{ll'}.$$

Инварианты $\sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}^{ll'} \cdot Q_{\alpha\beta}^l$ сначала записываются в этой локальной системе координат. Затем разлагаются $D_{\xi\xi}^{ll'}$ на члены, линейные по смещениям $\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}$,

$$D_{\xi\xi}^{ll'} = D_{\xi\xi}^{ll'}(r_0) + \frac{1}{r_0} \cdot \frac{dD_{\xi\xi}^{ll'}}{dr} (\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}) \cdot \mathbf{r}^{ll'} \quad (4.11)$$

и все преобразуется в общую кристаллическую систему координат. Как итог имеем билинейную форму от величин $Q_{\alpha\beta}^l (u_{\gamma}^l - u_{\gamma}^{ll'})$.

$D_{\alpha\beta}^l$ представим только через два независимых параметра $D_{\xi\xi}^{ll'}(r_0)$ и $\frac{1}{r_0} \left[\frac{dD_{\xi\xi}^{ll'}}{dr}(r_0) \right]$. Их комбинацию далее по тексту мы обозначим через v и w (см. (4.14)).

При разложении U_{sr} по степеням смещения в квадратичном приближении (из-за симметрии будет равен нулю линейный член), он будет

содержать только квадрат разности между продольным $\mathbf{u}_{\parallel}$ и поперечным $\mathbf{u}_{\perp}$ (по отношению к линии $(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'})$) смещениями $\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}$. Без поперечного смещения $\mathbf{u}_{\perp} = 0$ не возникает поперечной силы $\frac{\partial U}{\partial \mathbf{u}_{\perp}}$, поэтому смешанный член $\mathbf{u}_{\parallel} \cdot \mathbf{u}_{\perp}$ — исчезает.

Таким образом

$$U_{sr}(\mathbf{r}^l + \mathbf{u}^l - \mathbf{r}^{l'} - \mathbf{u}^{l'}) = const + \frac{f}{4}(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'})^2 + \frac{d}{4} \frac{[(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'})\mathbf{r}^{l'}]^2}{r_0^2}. \quad (4.12)$$

Здесь f и d являются параметрами теории. Последние могут быть выражены через первую и вторую производные $U_{sr}(\mathbf{r})$ для центральных сил короткодействия

$$f = \frac{1}{r_0} \cdot \frac{dU_{sr}}{dr} \Big|_{r_0}; \quad d = \frac{d^2 U_{sr}}{dr^2} \Big|_{r_0} - \frac{1}{r_0} \cdot \frac{dU_{sr}}{dr} \Big|_{r_0}. \quad (4.13)$$

Таким образом, для работы в дальнейшем, нами будут получены не имеющие размерностей параметры

$$H = \frac{4f \cdot a^3}{e^2}; \quad G = \frac{2d \cdot a^3}{e^2}; \quad h = \frac{2\sqrt{2} \cdot \beta(r_0) \cdot a^2}{e}; \quad g = \frac{2a^3}{e} \left[\frac{d\beta(r)}{dr} \right]_{r_0} - \frac{h}{2};$$

$$B = \frac{6C}{a^5 e^2}; \quad R = \frac{8C'}{a^7 e^2}; \quad S = \frac{10C''}{a^9 e^2}; \quad (4.14)$$

$$w = \frac{3}{2e} \left[\frac{a}{\sqrt{2}} \frac{dD_{\xi\xi}^{l''}(r)}{dr} \Big|_{r_0} - D_{\xi\xi}^{l''}(r_0) \right]; \quad v = \frac{3}{e} D_{\xi\xi}^{l''}(r_0); \quad A = \frac{\alpha}{a^3}; \quad b = \frac{2\beta_{44}}{a^5}.$$

4.2 Уравнение колебаний решетки ГЦК-кристаллов с учетом квадрупольной деформации электронных оболочек атомов

Решение уравнения движения должно быть найдено в форме плоской волны. Дифференцируя (4.6), можно заменить все переменные $\mathbf{p}^l$, $\mathbf{P}^l$, $q_{\alpha\beta}^l$ на форму плоской волны $\exp\{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t\}$. Для симметрии вместо смещений и квадрупольных моментов $\mathbf{p}^l = e\mathbf{u}^l$, $q_{\alpha\beta}^l = Q_{\alpha\beta}^l / a$ введём величины размерности диполей. Суммируя по l' , запишем выражение для p_α , P_α , $q_{\alpha\alpha}$, $q_{\alpha\beta}$:

$$\begin{aligned} \Omega^2 p_\alpha = & hP_\alpha \mu(\mathbf{k}) + g \left[P_\alpha \cdot v_\alpha(\mathbf{k}) + \sum_{\alpha \neq \beta} P_\beta \cdot \tau_\beta(\mathbf{k}) \right] + Hp_\alpha \mu(\mathbf{k}) + G \left[p_\alpha v_\alpha(\mathbf{k}) + \sum_{\alpha \neq \beta} p_\beta \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right] + \\ & + \sum_{\beta} \left[\chi_{\alpha\beta}^{(6)}(\mathbf{k}) \cdot B + \chi_{\alpha\beta}^{(8)}(\mathbf{k}) \cdot R + \chi_{\alpha\beta}^{(10)}(\mathbf{k}) \cdot S \right] p_\beta \\ & - i \left\{ v \sum_{\beta} q_{\alpha\beta} \sigma_{\beta\beta}(\mathbf{k}) + w \left[\sum_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \cdot q_{\beta\beta} + 2 \sum_{\beta} q_{\alpha\beta} \sigma_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) \right] \right\}; \end{aligned}$$

$$0 = \frac{P_\alpha}{A} + hp_\alpha \cdot \mu(\mathbf{k}) + gp_\alpha \cdot v_\alpha(\mathbf{k}) + g \sum_{\beta} p_\beta \cdot \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) - \sum_{\beta} \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \cdot P_\beta - \sum_{\beta\gamma} \eta^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k}) \cdot q_{\alpha\beta};$$

$$\begin{aligned} 0 = & \frac{1}{b} q_{\alpha\alpha} + i(w + v) p_\alpha \sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) + iw \sum_{\beta} p_\beta \sigma_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) + \sum_{\gamma} \eta^{\alpha\alpha\gamma}(\mathbf{k}) \cdot P_\gamma - \\ & - \sum_{\beta\gamma} \varsigma^{\alpha\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k}) \cdot q_{\beta\gamma} + \lambda; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0 = & \frac{1}{b} q_{\alpha\beta} + i \left(p_\alpha \sigma_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) + p_\beta \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right) w + \frac{iv}{2} (p_\alpha \sigma_{\beta\beta}(\mathbf{k}) + p_\beta \sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{k})) + \\ & + \sum_{\gamma} \eta^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k}) \cdot P_\gamma - \sum_{\gamma\delta} \varsigma^{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{k}) \cdot q_{\gamma\delta}. \end{aligned}$$

(4.15)

В последнем выражении все также используются частоты $\Omega = \omega\sqrt{ma^3/e^2}$ (величины, не имеющие размерности), а также функции волнового вектора (тоже безразмерного) $\mathbf{k} = a\mathbf{K}$:

$$\begin{aligned}\mu(\mathbf{k}) &= 3 - \sum_{\gamma < \beta} \cos k_\gamma \cdot \cos k_\beta; \quad \nu_\alpha(\mathbf{k}) = 2 - \cos k_\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} \cos k_\beta; \\ \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) &= \sin k_\alpha \cdot \sin k_\beta; \quad \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sin k_\alpha \cdot \cos k_\beta; \quad \sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) = \sin k_\alpha \sum_{\alpha \neq \beta} \cos k_\beta.\end{aligned}\tag{4.16}$$

Эти величины возникают в результате суммирования ближайших соседей. Относительно дальнедействующие ван-дер-ваальсовы силы по окончании суммирования по решетке приводят к функции $\chi_{\alpha\beta}^{(6)}(\mathbf{k})$, $\chi_{\alpha\beta}^{(8)}(\mathbf{k})$, $\chi_{\alpha\beta}^{(10)}(\mathbf{k})$, которая вычисляется следующим уравнением

$$\chi_{\alpha\beta}^{(n)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{n} \left\{ \frac{\partial^2 F_n(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) \cdot e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}}}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta} - \frac{\partial^2 F_n(0, \boldsymbol{\rho})}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta} \right\}_{\boldsymbol{\rho}=0}, \tag{4.17}$$

где $F_n(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) = \sum_l \frac{e^{i\mathbf{k}(1-\boldsymbol{\rho})}}{|\mathbf{l} - \boldsymbol{\rho}|^n}; \quad n = 6, 8, 10.$

Наконец, суммирование дальнедействующих кулоновских сил по решетке $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, $\eta^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k})$, $\varsigma^{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{k})$ представляет собой представляющие вторую, третью и четвертую производные от функции

$$S(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) = \sum_l \frac{e^{i\mathbf{k}(1+\boldsymbol{\rho})}}{|\mathbf{l} + \boldsymbol{\rho}|}$$

с коэффициентами 1, 1/3! и 1/(3!)² соответственно. $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ были получены в оригинальной работе Толпыго [43], а значения их, рассчитанные по Эвальду для 28 точек 1/48 зоны Бриллюэна, приведены в [67]. $\chi_{\alpha\beta}^{(6)}(\mathbf{k})$ были

вычислены в [65] путем преобразования суммы $F_6(\mathbf{k}, \mathbf{p})$ по формуле Эмерслебена [66]. Аналогично были вычислены $\chi_{\alpha\beta}^{(8)}(\mathbf{k})$ и $\chi_{\alpha\beta}^{(10)}(\mathbf{k})$, значения которых в симметричных направлениях $\mathbf{k}$ приведены в [106]. $\eta^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k})$ для восьми точек $\mathbf{k}$ -пространства (направления [100] и [111]) приведены в [107], $\varsigma^{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{k})$ в трёх направлениях – в [106]. Система (4.15) представляет собой набор из 12 уравнений для 3-х компонент p_α , 3-х P_α и 6-ти $q_{\alpha\beta}$. А условие $\sum_\alpha q_{\alpha\alpha} = 0$ даёт возможность избавиться от дополнительной переменной λ .

4.3 Упругие постоянные и соотношение Коши в динамике кристаллической решетки

В процессе изучения упругих свойств кристаллов, подвергнутых давлению, необходимо придерживаться теории конечных деформаций [108, 109]. Если к кристаллу приложено давление, то имеют место три типа модулей упругости: 1) коэффициенты разложения свободной энергии $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ (модули Браггера); 2) коэффициенты пропорциональности закона Гука $B_{\alpha\beta\gamma\delta}$ (модули Бирча); 3) коэффициенты распространения звука $A_{ikl\dots}$. В качестве параметра разложения, как правило, используется тензор деформации Лагранжа $u_{\alpha\beta}$.

Изотермическая упругая константа определяется как коэффициент разложения свободной энергии $F(u, T)$ в ряд по степеням тензора деформации $\bar{u}_{\alpha\beta}$, нормированный на равновесный объем кристалла. Следовательно, упругими постоянными n -порядка при постоянной температуре, являются величины

$$C_{\alpha\beta\dots\gamma\delta}(T) = \frac{1}{N\Omega} \frac{\partial^n F(u, T)}{\partial u_{\alpha\beta} \dots \partial u_{\gamma\delta}} \bigg|_{\bar{u}=0} \quad (4.18)$$

Последним выражением представлены модули типа Браггера. Для изучения кристалла под давлением удобнее использовать вместо модулей Браггера $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ модули Бирча $B_{\alpha\beta\gamma\delta}$. Если к сжатому кристаллу приложить добавочное небольшое напряжение $\sigma_{\alpha\beta}$, то в результате возникнут малые деформации, описываемые законом Гука

$$\sigma_{\alpha\beta}(x) = B_{\alpha\beta\gamma\delta}(x)\varepsilon_{\gamma\delta}. \quad (4.19)$$

Модули типа Браггера второго порядка $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ и модули типа Бирча $B_{\alpha\beta\gamma\delta}$ в напряженном кристалле связаны выражением

$$B_{\alpha\beta\gamma\delta} = C_{\alpha\beta\gamma\delta} - p(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}), \quad p \neq 0. \quad (4.20)$$

Видно, что они будут одинаковыми в отсутствии давления.

Хотя модули Браггера $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ являются общепринятыми, иногда оказывается удобнее применять параметры деформации γ_i с наглядным физическим смыслом.

Параметры γ_i вводятся таким образом, чтобы при исчезновении деформации они становились нулевыми, и соответствующими деформациями были: всестороннее сжатие (γ_1), одноосные сжатия (γ_2, γ_3) и сдвиги ($\gamma_4, \gamma_5, \gamma_6$). Если в элементарной ячейке находится более одного атома, параметры $\gamma_7, \gamma_8, \dots$ описывают их относительное смещение при деформации кристалла. По определению, тензор деформации $u_{\alpha\beta}$ выражается через γ_i так (см., например, [110]):

$$\begin{aligned}
1+u_{11} &= (1+\gamma_1)^{1/3} (1+\gamma_2)^{-1/3} (1+\gamma_3)^{-1/2} = f_1(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3), \\
1+u_{22} &= (1+\gamma_1)^{1/3} (1+\gamma_2)^{-1/3} (1+\gamma_3)^{1/2} = f_2(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3), \\
1+u_{33} &= (1+\gamma_1)^{1/3} (1+\gamma_2)^{2/3} = f_3(\gamma_1, \gamma_2), \\
u_{23} &= \gamma_4, \quad u_{13} = \gamma_5, \quad u_{12} = \gamma_6, \quad u_{32} = u_{31} = u_{21} = 0
\end{aligned} \tag{4.21}$$

Модули упругости Фукса представляют собой производную свободной энергии $F(\gamma)$ по $\gamma_1 - \gamma_6$. Эти модули становятся физически более наглядными при больших сжатиях

$$B_{i...l} = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial^n F(\gamma)}{\partial \gamma_i \dots \partial \gamma_l} \right)_{\gamma=0}. \tag{4.22}$$

В обозначениях по тексту рукописи используются индексы Фойгта. Каждый из индексов Фойгта меняет пару декартовых индексов $\alpha\beta$ следующим образом:

$$\begin{aligned}
11 &\rightarrow 1; \quad 22 \rightarrow 2; \quad 33 \rightarrow 3; \\
23 &\rightarrow 4; \quad 13 \rightarrow 5; \quad 12 \rightarrow 6.
\end{aligned}$$

Связь между тремя типами модулей (Браггера C_{ij} , Фукса B_{ij} и Бирча B_{ij}) в кристалле под действием давления:

$$\begin{aligned}
C_{11} &= B_{11} + \frac{4}{3} B_{33} + p; \\
C_{12} &= B_{11} - \frac{2}{3} B_{33} - p; \\
C_{44} &= B_{44} + p.
\end{aligned} \tag{4.23}$$

С учетом (4.19) перепишем модули Бирча B_{ij} следующим образом:

$$\begin{aligned}
B_{11} &= B_{44} + \frac{4}{3}B_{33} = C_{11} - p; \\
B_{12} &= B_{11} - \frac{2}{3}B_{33} = C_{12} + p; \\
B_{44} &= B_{44} = C_{44} - p.
\end{aligned} \tag{4.24}$$

Модули Браггера C_{ij} зависят от давления p , а B_{ik} могут быть получены исключительно из модулей Бирча B_{ij} , которые определяются в ультразвуковых экспериментах для кубических кристаллов. Непонимание этого факта систематически приводит к путанице в численных значениях модулей упругости под действием давления.

В том случае, когда межатомные силы являются центральными, и упругие напряжения не создают никаких внутренних деформаций, то модули упругости подчиняются математическим соотношениям, которые называются соотношениями Коши. В случае упругих модулей Браггера второго порядка, введенное выше соотношение Коши записывается следующим образом:

$$\begin{aligned}
C_{12} &= C_{66}, \quad C_{23} = C_{14}, \quad C_{31} = C_{55}, \\
C_{14} &= C_{56}, \quad C_{25} = C_{64}, \quad C_{36} = C_{45}
\end{aligned} \tag{4.25}$$

В случае кубических кристаллов имеем:

$$C_{12} = C_{44}. \tag{4.26}$$

Обратим особое внимание на тот факт, что последнее выражение будет выполняться при всё тех же предположениях и для кристаллов под давлением. Однако в этом случае соотношение Коши выгоднее переписать через модули упругости Бирча B_{ij}

$$B_{12} - B_{44} = 2p, \quad (4.27)$$

которое всегда справедливо при всех возможных значениях давления.

Отметим, что нарушение соотношения Коши было экспериментально установлено во всех типах кристаллов, включая металлы, полупроводники и изоляторы.

4.4 Длинноволновые колебания решетки

Рассмотрим уравнение (4.15), считая $k \ll 1$, и разложим функции (4.16), (4.17) по степеням k до члена $\sim k^2$ включительно. Получаем

$$\mu(\mathbf{k}) = k^2, \quad \nu_\alpha(\mathbf{k}) = \frac{k^2}{2} + \frac{k_\alpha^2}{2}, \quad \sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) = 2k_\alpha, \quad \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = k_\alpha, \quad \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = k_\alpha \cdot k_\beta, \quad (4.28)$$

$$\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{2\pi}{3} \delta_{\alpha\beta} - 2\pi \cdot \frac{k_\alpha \cdot k_\beta}{k^2} - 0.2371k^2 \cdot \delta_{\alpha\beta} + 0.28999k_\alpha \cdot k_\beta + 0.42128k_\alpha^2 \cdot \delta_{\alpha\beta}, \quad (4.29)$$

$$i\eta^{\alpha\alpha\alpha}(\mathbf{k}) = k_\alpha \left(\frac{\pi}{3} \cdot \frac{k_\alpha^2}{k^2} - 0.41484 \right), \quad i\eta^{\alpha\alpha\beta}(\mathbf{k}) = k_\beta \left(\frac{\pi}{3} \cdot \frac{k_\alpha^2}{k^2} - 0.31592 \right), \quad \alpha \neq \beta,$$

$$i\eta^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k}) = \frac{\pi}{3} \cdot \frac{k_\alpha \cdot k_\beta \cdot k_\gamma}{k^2}, \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma,$$

$$\zeta^{\alpha\alpha\alpha\alpha}(\mathbf{k}) = -0.1565 + \frac{\pi}{18} \cdot \frac{k_\alpha^4}{k^2}, \quad \zeta^{\alpha\alpha\beta\beta}(\mathbf{k}) = 0.07824 + \frac{\pi}{18} \cdot \frac{k_\alpha^2 \cdot k_\beta^2}{k^2}, \quad \alpha \neq \beta.$$

Рассмотрим другую комбинацию индексов:

$$\zeta^{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{k}) = \frac{\pi}{18} \cdot \frac{k_\alpha \cdot k_\beta \cdot k_\gamma \cdot k_\delta}{k^2}, \quad \alpha = \beta = \gamma \neq \delta, \quad \alpha = \beta \neq \gamma \neq \delta.$$

То есть

$$\begin{aligned}
\chi_{\alpha\alpha}^{(6)}(\mathbf{k}) &= -0.26247 \cdot k^2 - 0.71820 \cdot k_\alpha^2, \quad \chi_{\alpha\beta}^{(6)}(\mathbf{k}) = -1.12718 \cdot k_\alpha \cdot k_\beta, \quad \alpha \neq \beta; \\
\chi_{\alpha\alpha}^{(8)}(\mathbf{k}) &= -0.18951 \cdot k^2 - 0.36463 \cdot k_\alpha^2, \quad \chi_{\alpha\beta}^{(8)}(\mathbf{k}) = -0.64568 \cdot k_\alpha \cdot k_\beta, \quad \alpha \neq \beta; \\
\chi_{\alpha\alpha}^{(10)}(\mathbf{k}) &= -0.12523 \cdot k^2 - 0.20133 \cdot k_\alpha^2, \quad \chi_{\alpha\beta}^{(10)}(\mathbf{k}) = -0.37870 \cdot k_\alpha \cdot k_\beta, \quad \alpha \neq \beta.
\end{aligned}
\tag{4.30}$$

После подстановки (4.30) в (4.15), видно, что P_α относительно p_α обладает порядком k^2 , а $q_{\alpha\beta}$ – порядком k . Поскольку P_α в первой группе уравнений (4.15) умножается на k^2 , то им пренебрегаем. Исключим $q_{\alpha\alpha}$ и $q_{\alpha\beta}$ из последней группы уравнений (4.15) и подставим их в первую группу.

$$\begin{aligned}
p_\alpha \Omega^2 &= p_\alpha k^2 \left[H + \frac{1}{2}G - 0.26247B - 0.18951R - 0.125235S - \frac{(w+v)^2}{1/b + 0.15649} \right] + \\
(\mathbf{p}\mathbf{k})k_\alpha &\left[G - 1.12718B - 0.64568R - 0.37870S - \frac{(w+v)^2}{1/b + 0.15649} + \frac{1}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} \right] + \\
p_\alpha k_\alpha^2 &\left[-\frac{1}{2}G + 0.40898B + 0.28085R + 0.17737S + \frac{2(w+v)^2}{1/b + 0.15649} - \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} \right]
\end{aligned}
\tag{4.31}$$

После сравнения последнего уравнения с уравнением макроскопической теории упругости, следует, что для нулевого давления

$$\rho p_\alpha \omega^2 = C_{44} p_\alpha k^2 + (C_{12} + C_{44})(\mathbf{p}\mathbf{k})k_\alpha + (C_{11} - C_{12} - 2C_{44}) p_\alpha k_\alpha^2, \tag{4.32}$$

и после введения в (4.31) размерных величины ω и $\mathbf{k}$, выражение для модулей упругости приобретают вид ⁶:

⁶ При выводе уравнений (4.31) и (4.33) предполагается, что давление отсутствует. Это накладывает определенные условия на параметры теории. В частном случае центральных сил, оно будет сформулировано и использовано ниже (см. (4.35)).

$$\begin{aligned}
C_{44} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G + H - 0.26247B - 0.18951R - 0.125235S - \frac{(w+v)^2}{1/b + 0.15649} \right]; \\
C_{12} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G - H - 0.86471B - 0.45617R - 0.25347S + \frac{1}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} \right]; \\
C_{11} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[G + H - 0.98067B - 0.55434R - 0.32656S - \frac{2}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} \right].
\end{aligned} \tag{4.33}$$

Параметр H для случая центральных сил, выражается через все остальные параметры при условии, что энергия постоянной решетки минимальна при ее экспериментальном значении. Если кристалл равномерно сжат или растянут, все параметры P_α , $q_{\alpha\beta}$ равны нулю, а энергия, рассчитанная для одной ячейки, будет равна

$$U = 6U_{sr}(a\sqrt{2}) - \frac{1}{2a^6} \left[F_6(0.0) \cdot C + \frac{1}{a^2} F_8(0.0) \cdot C' + \frac{1}{a^4} F_{10}(0.0) \cdot C'' \right]. \tag{4.34}$$

Здесь $F_6(0.0)$, $F_8(0.0)$, $F_{10}(0.0)$ – решеточные суммы от $\frac{1}{r^6}$, $\frac{1}{r^8}$, $\frac{1}{r^{10}}$, значения которых 1.80674, 0.80001 и 0.38472.

Приравняем к нулю продифференцированную по a функцию U (с учетом f и d (4.13)):

$$H = -\frac{1}{6} [B \cdot F_6(0.0) + R \cdot F_8(0.0) + S \cdot F_{10}(0.0)] \tag{4.35}$$

При подстановке полученного значения в (4.33) и упрощения, получим:

$$\begin{aligned}
C_{44} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G - 0.56359B - 0.32284R - 0.18935S - \frac{(w+v)^2}{1/b + 0.15649} \right]; \\
C_{12} &= C_{44} + \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{(w+v)^2}{1/b + 0.15649} + \frac{1}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} \right]; \\
C_{11} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[G - 1.2818B - 0.68768R - 0.39074S - \frac{2}{3} \cdot \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} \right].
\end{aligned} \tag{4.36}$$

Видно, что соотношение Коши $C_{12} = C_{44}$ для центральных короткодействующих сил может быть получено исключительно в случае пренебрежения квадрупольной деформацией атомов. В случае верного последнего утверждения из (4.36) можно увидеть, что $C_{12} > C_{44}$. Это неравенство справедливо для тяжелых КИГ в отсутствии давления. В случае легких Ag и Ne разные авторы приводят разные значения модулей упругости, причем по одним данным при нулевом давлении $C_{12} > C_{44}$ и по другим – $C_{12} < C_{44}$. Обратное неравенство обусловлено нецентральностью U_{sr} (когда уравнение (4.35) уже не выполняется) и наличием трехчастичных сил.

4.5 Построение количественной теории упругих свойств сжатых кристаллов инертных газов на примере Ne

В работе [A10] приведено выражение для модулей упругости Бирча B_{ij} , действительное при любом давлении [A3, 109, 111]. Рассмотрим его, добавив параметры квадрупольной деформации (см. также [A11, A12, A17]) электронных оболочек. Дальнодействующие 3-частичные силы [17] и вклад квадрупольного взаимодействия в ван-дер-ваальсову силу в кристаллах при высоких давлениях не так важны и не приводятся в дальнейших уравнениях.

Модули упругости B_{ik} можно записать в виде

$$\begin{aligned}
B_{11} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[G + H + 2F + 2E - \frac{2}{3}V_q - 0.980677B \right]; \\
B_{12} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G - H - 2F + \frac{1}{3}V_q - \frac{1}{2}V_t - 0.864715B \right]; \\
B_{44} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G + H + 2F - \frac{1}{2}T + \frac{1}{2}V_t - 0.26247B \right].
\end{aligned} \tag{4.37}$$

Здесь $G = G_0 + G$, $H = H_0 + H$, $F = G_0(2a)$, $E = H_0(2a)$. Параметры G_0 , H_0 , F , E [71] (двухчастичное взаимодействие) и δH , δG , V_t (трехчастичное взаимодействие) рассматривались выше.

Запишем параметры, отвечающие за квадрупольную деформацию оболочек V_q , T , а также выражение для безразмерной поляризуемости b :

$$\begin{aligned}
V_q &= \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} = \frac{b(2W-U)^2}{1+0.32673 \cdot b}; \quad T = \frac{2(w+v)^2}{1/b + 0.15649} = \frac{8bW^2}{1-0.0661 \cdot b}; \\
b &= \frac{2\beta_{44}}{a^5},
\end{aligned} \tag{4.38}$$

где W и U представлены ненулевой единственной компонентой тензора $D_{\alpha\beta}^l$

(4.9)

$$U = \frac{1}{e} \left[\frac{a}{\sqrt{2}} \frac{dD_{xx}(r)}{dr} \Big|_{r_0} - D_{xx}(r_0) \right]; \quad W = \frac{1}{e} \left[\frac{a}{\sqrt{2}} \frac{dD_{xx}(r)}{dr} \Big|_{r_0} + D_{xx}(r_0) \right]. \tag{4.39}$$

Таким образом, отклонение от соотношения Коши, в случае его представления с помощью параметров 3-частичного взаимодействия и квадрупольной деформации, записывается как

$$\begin{aligned}
\delta &= B_{12} - B_{44} - 2p = \delta_t + \delta_q; \\
\delta_t &= \frac{e^2}{2a^4} [2\delta H - V_t - 4R_t]; \quad \delta_q = \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}T + \frac{1}{3}V_q \right].
\end{aligned} \tag{4.40}$$

Принимая во внимание, что интеграл перекрытия внешних p -орбиталей $S < 0$ получим $\delta G > 0$, $\delta H < 0$, $V_i < 0$. По определению (4.38) параметры квадрупольного взаимодействия $V_q > 0$, $T > 0$. Поэтому из общих соображений трудно оценить величину и знак δ_i , и, следовательно, общую величину отклонения от соотношения Коши δ (см. [112] и ссылки в ней); конкретные расчеты для Ne, Ar, Kr и Xe индивидуально дают отдельную зависимость $\delta(p)$ для каждого из них.

Представим модель для расчета барической зависимости параметров квадрупольной деформации, взяв в качестве примера кристалл неона. Из (4.38), (4.39) видно, что зависимость V_q, T от сжатия определяется матричным элементом $\langle i0 | H_{sr}^{II'} | 00 \rangle$. Метод Хартри – Фока дает возможность вычислить матричные элементы на многоэлектронных волновых функциях с помощью одноэлектронных

$$D_{\alpha\beta} \propto \langle i0 | \hat{H}_{sr}^{II'} | 00 \rangle \propto V_{sr}.$$

Положим, как это было показано в работе [59],

$$V_{sr} \approx A_i \frac{S^2(r^{II'})}{|\mathbf{r}^{II'}|}. \quad (4.41)$$

Здесь $|\mathbf{r}^{II'}|$ – расстояние от атома l до атома l' (для ближайших соседей $|\mathbf{r}^{II'}| = a\sqrt{2}$),

A_i – единичный коэффициент [A17].

Чтобы обосновать (4.41), проведем расчеты, пользуясь волновыми функциями $2p$ - и $3s$ -электронов изолированного атома неона [60] как и в [113].

Потенциал короткодействия $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$ был вычислен на точно ортогонализированных волновых функциях $V_{sr}(S^n)$ (см. (2.22), (2.9), (2.23)) и $V_{sr}(S^2)$ [59, A3, 71].

На рисунке 4.1 и в приложении Ж наглядно показаны парные потенциалы V_{sr} (где A_i – коэффициенты аппроксимации) через квадраты интегралов перекрытия $2p$ - и $3s$ -орбиталей, отнесенные к R (см. (4.41)) как функции от давления (сжатия) [A17, A35].

Из приложения Ж видно, что выражению (4.41) идеально подходит $A_1 = 3.8 \pm 0.2$ и $|A_4| = 0.67 \pm 0.05$ при сжатиях от 0,0 до 0,7.

Вычислим параметры V_q и T , следуя (4.38) и (4.39), с учетом (4.41):

$$V_q = L_1 \left(S \frac{dS}{dR} + \frac{5}{2} \frac{S^2}{R} \right)^2; \quad (4.42)$$

$$T = 8L_2 \left(S \frac{dS}{dR} + \frac{1}{2} \frac{S^2}{R} \right)^2, \quad (4.43)$$

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

В этом случае

$$\delta_q = \frac{e^2}{2a^4} \left(\frac{1}{2} T + \frac{1}{3} V_q \right) = L \frac{e^2}{2a^4} \frac{S^2}{R} \left(\frac{13}{3} R \left(\frac{dS}{dR} \right)^2 + \frac{37}{12} \frac{S^2}{R} + \frac{17}{3} S \frac{dS}{dR} \right). \quad (4.44)$$

Основные слагаемые из (4.44):

$$F_1 = \frac{13}{3} R \left(\frac{dS}{dR} \right)^2, \quad F_2 = \frac{37}{12} \frac{S^2}{R}, \quad F_3 = \frac{17}{3} S \frac{dS}{dR} \quad (\text{см. приложение 3}). \quad (4.45)$$

Видно, что $|F_2|$ и $|F_3|$ меньше F_1 (если их игнорировать, то вносятся ошибки $\sim 10\%$). Кроме того, F_1 является медленно меняющейся функцией сжатия по сравнению с S^2 / R .

Основываясь на (4.38), примем $T = 8V_q$.

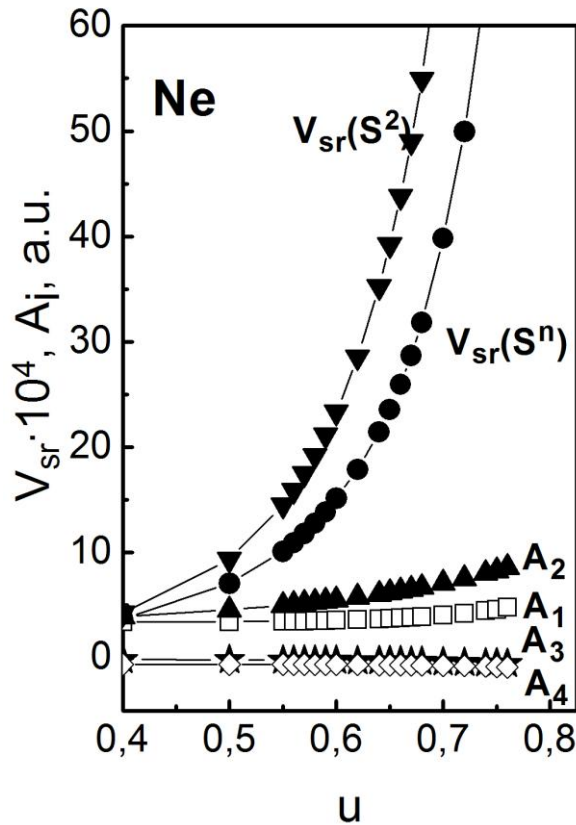


Рисунок 4.1 – Зависимость короткодействующего потенциала отталкивания V_{sr} , а также коэффициентов его аппроксимации A_i от сжатия. $V_{sr}(S^n)$ – наш расчет [A12] на точно ортогонализованных атомных орбиталях); $V_{sr}(S^2)$ –

наш расчет [A12] в приближении S^2 ; $A_1 = V_{sr}(S^n) / (S^2 / R)$;

$A_2 = V_{sr}(S^2) / (S^2 / R)$; $A_3 = V_{sr}(S^n) / (\sigma S / R)$; $A_4 = V_{sr}(S^n) / (\tilde{\sigma} S / R)$.

Оставшиеся обозначения – в примечании к таблице в приложении Ж [113].

Учитывая сказанное, получим:

$$\delta_q(p) = \frac{13}{3} \frac{e^2}{2a^4} V_q(p); \quad V_q(p) = A_t V_q^0 \frac{S^2 / |\mathbf{r}^{II'}|}{S_0^2 / (a_0 \sqrt{2})}. \quad (4.46)$$

Здесь через V_q^0 обозначен параметр квадрупольной деформации электронной оболочки, через S_0 – интеграл перекрытия в отсутствии давления, а через a_0 – параметр несжатой решетки. До настоящего момента рассматриваемая теория не включала подгоночные параметры, поскольку все параметры двух- и трехчастичного взаимодействий (H_0 , G_0 , F , E , δH , δG , V_t , R_t) могут быть рассчитаны отдельно для каждого кристалла серии Ne-Xe с достаточной точностью. Хотя мы обнаружили функциональную зависимость квадрупольного параметра V_q , в настоящее время невозможно определить абсолютные значения (коэффициенты L , L_1 и L_2) из уравнений (4.38), (4.39). Поэтому предлагаем использовать в качестве основы начальные значения параметров $V_q^{\text{экс}}(p \approx 0)$, полученные из эксперимента $\delta_{\text{экс}}^0$.

$$V_q^{\text{экс}} = \frac{3}{13} \frac{2a^4}{e^2} (\delta_{\text{экс}}^0 - \delta_t); \quad V_q^0 = V_q^{\text{экс}} \quad (4.47)$$

$V_q^{\text{экс}} = 0.0147$ ($p = 4.695$ ГПа) в случае неона.

При условии отсутствия экспериментальных данных $\delta_{\text{экс}}^0$, можно использовать рассчитанный трехчастичный параметр V_t с учетом, что

$$V_q^0 = |V_t^0|.$$

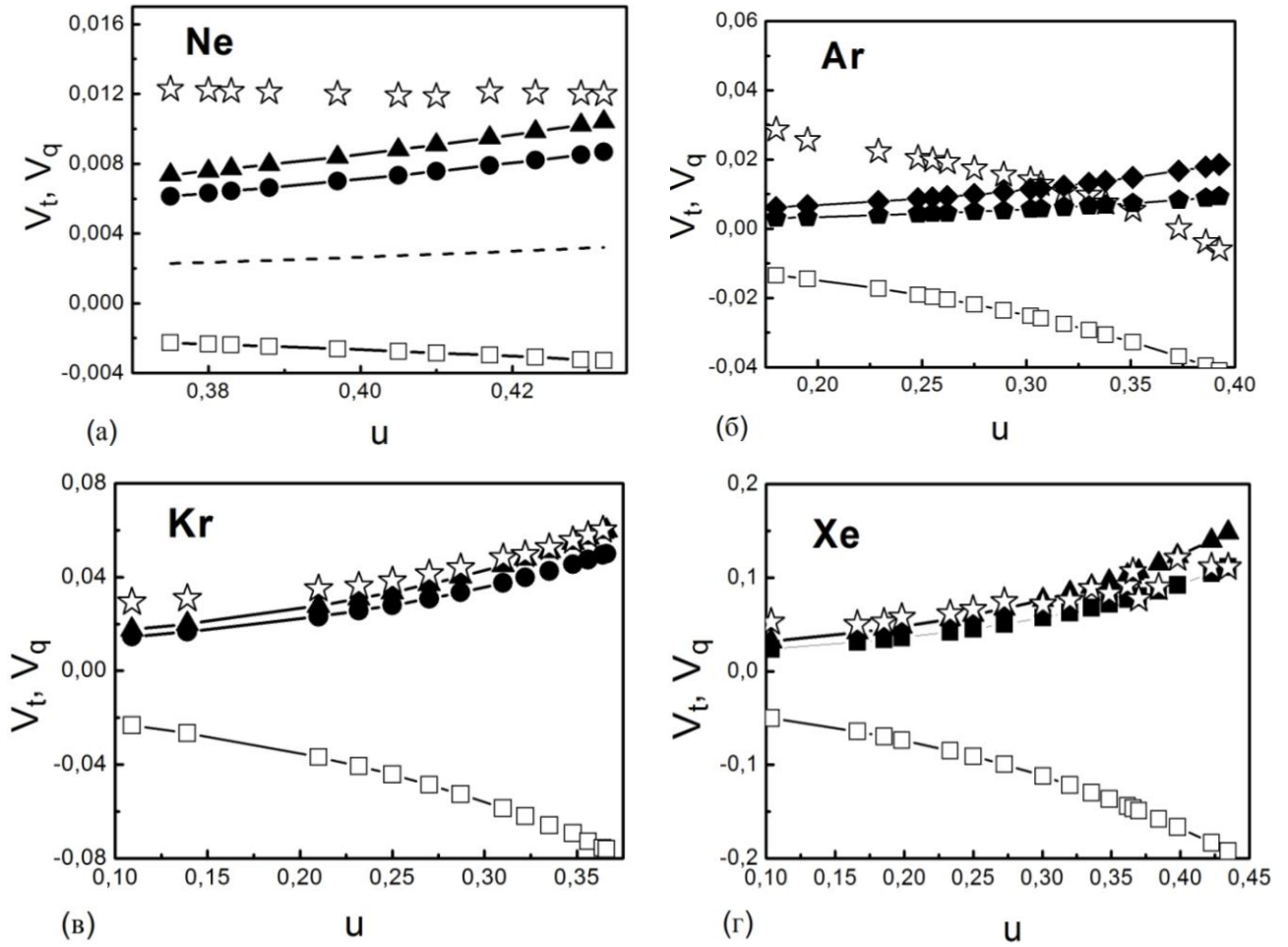


Рисунок 4.2 – Зависимость параметров трехчастичного V_t и квадрупольного V_q взаимодействий для разных коэффициентов A_i (4.46) от сжатия для неона (а), аргона (б), криптона (в) и ксенона (г). Сплошные треугольники, круги, ромбы, пятиугольники и квадраты – наш расчет [A17] V_q с $A_i = 0.6, 0.5, 0.2, 0.1, 0.45$ (4.41), соответственно; полый квадрат – наш расчет V_t (4.41); пунктирная линия – $V_q^0 = |V_t^0|$; звезды – V_q , рассчитанный по (4.47) при

$$\delta = \delta^{экс} [99].$$

На рисунке 4.2, а-г, представлены параметры трехчастичного V_t и квадрупольного V_q взаимодействий для различных значений A_t (4.46) как функции сжатия для всего ряда кристаллов инертных газов. Наибольшее согласие с экспериментом имеем при $A_t = 0.45$ для ксенона и $A_t = 0.6$ для криптона.

В случае легких КИГ, учет квадрупольного взаимодействия превращает величину $V_q(p)$ в положительную, близкую к эксперименту $V_q^{экс}(p)$. Для Ar функциональная зависимость нарушается. Выберем для следующих вычислений $A_t = 0.5$ для Ne, $A_t = 0.1$ для Ar.

Представим упругие модули типа Бирча B_{ij} (4.37) следующим образом:

$$\begin{aligned} B_{ij} &= B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q, \\ B_{11}^t &= K(p)(\delta G + \delta H), \quad B_{11}^q = K(p)\left(-\frac{2}{3}V_q\right), \quad K(p) = \frac{e^2}{2a^4}, \\ B_{12}^t &= K(p)\left[\frac{\delta G}{2} - \frac{V_t}{2} - \delta H\right], \quad B_{12}^q = K(p)\left(\frac{1}{3}V_q\right), \\ B_{44}^t &= K(p)\left[\frac{\delta G}{2} + \frac{V_t}{2} + \delta H\right], \quad B_{44}^q = -K(p)4V_q \end{aligned} \quad (4.48)$$

B_{ij}^0 – упругие модули Бирча с парным потенциалом в моделях M1, M3 и M5 (рассчитаны нами ранее [A3, 71]). В приложение II для неона вынесены параметры, модуль B_{44}^0 , вклады B_{44}^t и B_{44}^q и их сумма. Анализ показал, что $B_{44}^q < 0$ что есть $\approx 20\%$ от B_{44}^0 .

На рисунке 4.3 показаны модули упругости Бирча для Ne ($A_t = 0.5$). Согласие между теорией и экспериментом зависит от вычислительной модели B_{ij}^0 и довольно хорошо представлено. Для сдвиговых модулей B_{12}^0 (M3) и B_{44}^0 (M3) учет B_{44}^t и B_{44}^q делает результат лучше. Для модуля B_{11}^0 (M5) рассматриваемый вклад не особо заметен.

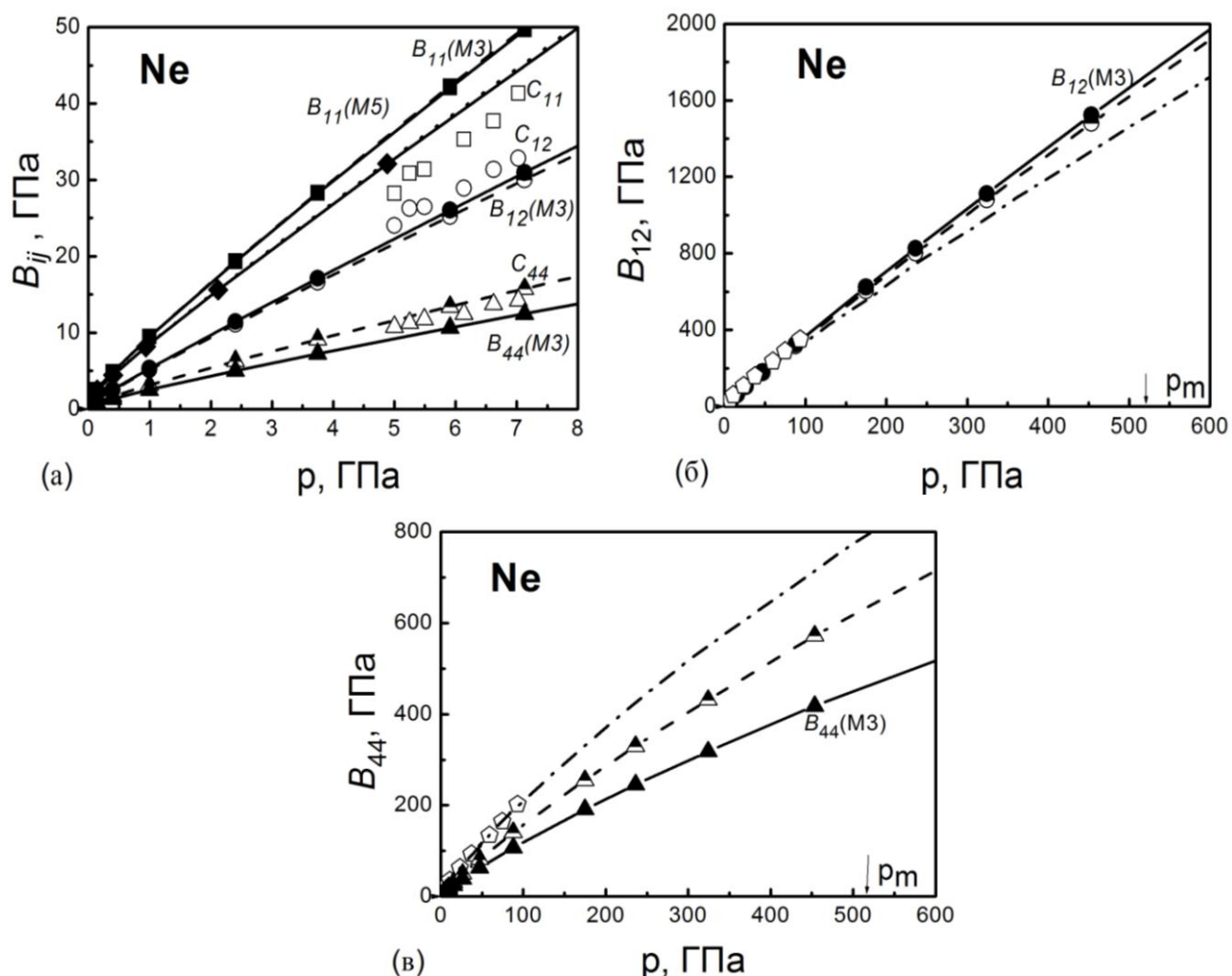


Рисунок 4.3 – Зависимость модулей упругости Бирча [B_{ij} (a), B_{12} (б), B_{44} (в)] от

давления для Ne. Сплошные символы – наши расчеты [A38] по формуле

$$B_{ij} = B_{ij}^0(M3) + B_{ij}^t + B_{ij}^q; \text{ ромб – расчет той же работы } B_{11} = B_{11}^0(M5) + B_{11}^t + B_{11}^q;$$

полузаполненные символы – результат наших расчетов $B_{ij}^0(M3)$ в M3 [A3];

пунктирная линия – $B_{11}^0(M5)$ в M5 [A3]; пустые символы –

экспериментальные данные [99, 100]; штрихпунктирная линия и пустой

пятиугольник – теоретические исследования в EAM [23] и в DFT [35],

соответственно. Стрелка – рассчитанная величина давления металлизации

$$p_m = 540 \text{ ГПа [52, 114].}$$

Из расчетов видно, что модули упругости определяются в основном моделью расчета парного потенциала. Для Ne важно учитывать вторых соседей. Вычисление парного потенциала $V_{sr}(S^n)$, учитывая весь ряд по интегралам перекрытия (модель M5), делает согласие между теоретическими B_{11} и экспериментальными данными лучше.

Учет деформации электронных оболочек атомов не сильно меняет модули упругости, за исключением сдвигового B_{44} . Этим, вероятно, и объясняется, почему расчеты с использованием эмпирических потенциалов (см., например, [23]) отлично согласуются с $B_{12}^{экс}$ и с $B_{44}^{экс}$ по отдельности, однако не воспроизводят адекватно их разность δ .

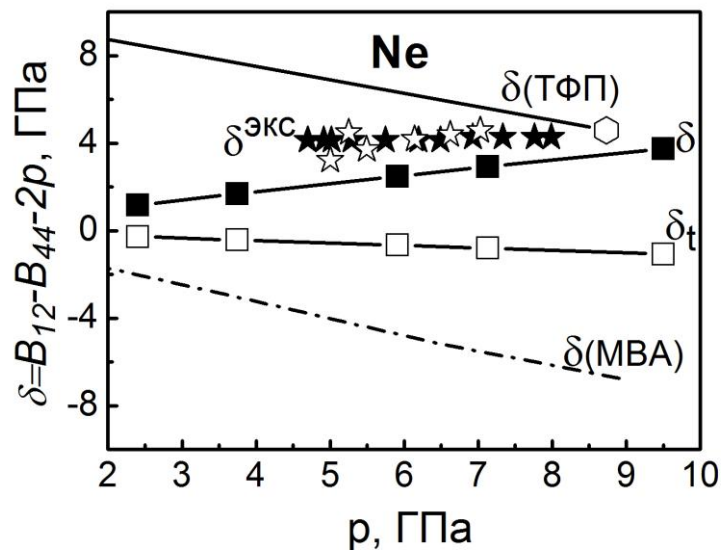


Рисунок 4.4 – Отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ для Ne в зависимости от давления. Сплошные квадраты – наш расчет [A18] с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий; полые квадраты – наши расчеты [A15] с учетом трехчастичного взаимодействия; штрихпунктирная линия – теоретические исследования в EAM [23] и пустой пятиугольник – *ab initio* расчеты в DFT [35]. Сплошные звезды – среднее значение экспериментальных величин [99]; полые звезды – экспериментальные данные [100].

На следующем рисунке 4.4 показана барическая зависимость отклонения от соотношения Коши для неона. Из него видно, что учет квадрупольного взаимодействия улучшает согласие с экспериментальными данными [99], превращая $\delta > 0$ и правильно отражая зависимость $\delta(p)$.

Такое положение вещей способствовало существенному различию наших результатов от результатов иных авторов, в том числе *ab initio* расчеты в DFT [35] и на основе эмпирических потенциалов [23].

Таким образом, приходим к следующим **выводам** по четвертому разделу.

- Развивается неэмпирическая версия квантово-механической модели деформируемого и поляризуемого атома для изучения упругих свойств кристаллов инертных газов под давлением. Адиабатический потенциал учитывает деформацию электронных оболочек атома квадрупольного типа (без учета многочастичных взаимодействий).

- В гармоническом приближении получены выражения для параметров теории. Составлен комплекс расчетных программ, точно вычисляющих кулоновские интегралы.

- Приведено обоснование используемой модели, а также используемых приближений с целью вычисления параметров квадрупольной деформации электронных оболочек. Выяснено, что параметры трехчастичного взаимодействия и параметры квадрупольной деформации электронных оболочек одного порядка (однако противоположны по знаку).

- Исследованы уравнения колебаний в длинноволновом приближении. На их основе записаны справедливые для различных давлений выражения для упругих модулей, учитывая короткодействующее трехчастичное взаимодействие и деформацию электронных оболочек атома.

- Упругие модули при всех сжатиях формируются, в большей степени, парным взаимодействием. В случае объемного модуля B_{11} , с учетом

трехчастичного взаимодействия и квадрупольного взаимодействия, — меняется незначительно; в случае модуля B_{12} — основную роль играет трехчастичное взаимодействие, а в случае модуля B_{44} — квадрупольное взаимодействие.

— Исследованы вклады трехчастичного взаимодействия и квадрупольного взаимодействия в отклонение от соотношения Коши δ в широком диапазоне давлений для неона. Результаты показывают, что зависимость δ от давления является результатом двух конкурирующих взаимодействий (многочастичного и квадрупольного). Это проявляется в виде деформации электронных оболочек атомов, которая связана со смещением ядер. Также было показано, что рассматриваемый вклад отчасти компенсируется. Это делает отклонение от соотношения Коши Ne положительным, что полностью согласуется с экспериментальными данными.

— Основные результаты четвертого раздела опубликованы в работах [A3, A9, A12, A18, A31, A32, A36, A38, A39, A45, A60, A61, A62, A63, A67, A69, A71, A80] из списка публикаций автора.

5 УПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В предыдущем разделе на основе общей теории, представленной в подразделе 4.1, и модели, разработанной в подразделе 4.5, были рассчитаны модули упругости Бирча, а также соотношение Коши для неона в большом диапазоне давлений. Установлено, что отклонение от соотношения Коши является результатом конкуренции двух взаимодействий: многочастичного взаимодействия и квадрупольного взаимодействия. Зависимости упругих модулей Бирча от давления и отклонения от соотношения Коши, полученные в результате *ab initio* расчетов, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

В этом разделе мы представим упругие модули Бирча для ряда Ar–Xe, исследуем упругие модули типа Фукса второго и третьего порядков, а также упругую анизотропию Зенера кристаллов инертных газов под давлением. Проанализируем соотношение Коши для кристаллов серии Ne–Xe, подвергнутых давлению.

Самая известная мера упругой анизотропии, применяемой к кубическим монокристаллам – это коэффициент Зенера A_z . Впервые это понятие было введено в 1947 году при исследовании β -латуни [115]. С тех пор исследователи изучили довольно широкий диапазон единиц измерений упругой анизотропии. Авторы использовали различные комбинации упругих постоянных для кристаллов с низким порядком симметрии [35, 116, 117], а также коэффициент Зенера для кубических кристаллов.

В 2006 году Н. Ledbetter и А. Migliori [118] предложили метод расчета упругой анизотропии, связанный с коэффициентом Зенера. Этот метод применим ко всем кристаллическим системам независимо от симметрии кристалла.

В 2008 году был введен «универсальный индекс упругой анизотропии» A^U . Он определяется через различным образом усредненные сдвиговые и объемные модули [119]. Для изотропных материалов рассматриваемый индекс обращается в нуль.

Модуль упругой анизотропии Зенера A_Z для симметричных кубических кристаллов, определяемый как отношение двух сдвиговых модулей Фукса, изучается в этом разделе для каждого из кристаллов неона, аргона, криптона и ксенона в широком диапазоне давлений.

5.1 Модули упругости Бирча в модели деформируемых атомов

В разделе 4, следуя работам [A36, A37, A38, A39], нами были получены выражения для упругих модулей Бирча B_{ij} (4.42). В них мы выделили рассматриваемые вклады от трехчастичного взаимодействия и квадрупольного взаимодействия (4.48).

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

Необходимые для вычислений упругих модулей B_{ij} (4.42) и отклонения от соотношения Коши (4.45) параметры наполняют таблицу 5.1 для серии сжатых кристаллов Ne–Xe. Кроме того, в таблице приведены параметры парного взаимодействия, определяемые уравнениями (4.43), (4.44) (см. также работу [A3]). Из таблицы 5.1 видно, что V_q и трехчастичные параметры имеют одинаковый порядок; вклад трехчастичного взаимодействия возрастает в серии от неона к ксенону со значениями 0.5 %, 2.6 %, 4.7 % и 7.4 %, соответственно.

Таблица 5.1 – Параметры H_0 , G_0 , F , E (парное короткодействие, модель М3),
 δG , δH , R_t , V_t (трехчастичное взаимодействие) и V_q (квадрупольное
 взаимодействие)

u	p , ΓPa	$K(p)$, ΓPa	$H_0 \cdot 10^2$	$G_0 \cdot 10^2$	$F \cdot 10^2$	$E \cdot 10^2$	$\delta G \cdot 10^2$	$\delta H \cdot 10^2$	$R_t \cdot 10^2$	$V_t \cdot 10^2$	$V_q \cdot 10^2$
Ne: $V_q^0 = V_q^{exp} = 0.012$ ($p=4.6954$), $A_i=0.5$											
0	0.126	46.885	-1.280	9.190	-0.130	1.000	0.050	-0.024	0.010	-0.028	0.092
0.1	0.396	53.957	-1.860	13.330	-0.200	1.464	0.084	-0.041	0.018	-0.046	0.145
0.2	0.998	63.132	-2.830	20.100	-0.300	2.210	0.146	-0.072	0.032	-0.080	0.237
0.3	2.402	75.435	-4.530	31.730	-0.480	3.510	0.261	-0.132	0.060	-0.143	0.401
0.4	5.911	92.648	-7.720	52.930	-0.830	5.920	0.487	-0.252	0.119	-0.266	0.713
0.5	15.644	118.143	-14.22	94.470	-1.540	10.850	0.957	-0.510	0.250	-0.521	1.350
0.55	26.589	135.963	-20.00	130.189	-2.195	15.299	1.371	-0.745	0.372	-0.745	1.914
0.6	47.049	159.083	-28.98	183.950	-3.240	22.330	1.995	-1.107	0.567	-1.082	2.781
0.65	87.680	190.084	-43.47	267.700	-5.005	34.054	2.954	-1.682	0.884	-1.596	4.159
0.7	174.86	233.457	-68.03	403.930	-8.190	54.940	4.448	-2.613	1.417	-2.392	6.444
0.72	236.06	255.952	-82.533	482.004	-10.180	67.809	5.262	-3.137	1.725	-2.823	7.768
0.74	324.01	282.534	-101.09	579.892	-12.830	84.842	6.237	-3.780	2.110	-3.339	9.437
0.76	453.33	314.355	-125.13	704.132	-16.432	107.79	7.402	-4.571	2.594	-3.953	11.563
Ar: $V_q^0 = V_q^{exp} = 0.0286$ ($p=1.338466$), $A_i=0.1$											
0	0.016	23.197	-4.700	38.580	-0.030	0.420	1.012	-0.503	0.221	-0.564	0.141
0.1	0.507	26.696	-7.360	57.600	-0.070	0.820	1.633	-0.823	0.370	-0.907	0.216
0.2	1.650	31.236	-11.810	88.130	-0.150	1.650	2.692	-1.384	0.638	-1.491	0.343
0.3	4.358	37.323	-19.540	139.190	-0.320	3.390	4.528	-2.385	1.136	-2.498	0.563
0.4	11.127	45.839	-33.790	229.370	-0.750	7.380	7.763	-4.226	2.091	-4.270	0.968
0.5	29.705	58.454	-61.980	400.800	-1.880	17.290	13.490	-7.680	3.979	-7.402	1.751
0.55	50.404	67.270	-86.504	545.728	-3.108	27.480	17.798	-10.435	5.556	-9.758	2.410
0.6	88.875	78.709	-123.97	762.540	-5.300	45.130	23.397	-14.217	7.807	-12.819	3.376
0.65	165.051	94.047	-183.67	1100.93	-9.442	77.316	30.441	-19.352	11.012	-16.680	4.824
0.7	328.948	115.507	-284.19	1658.95	-17.790	140.00	38.778	-26.128	15.501	-21.254	7.048
0.72	444.701	126.637	-343.65	1984.54	-23.387	181.07	42.178	-29.306	17.720	-23.173	8.258
0.74	612.168	139.789	-419.99	2399.33	-31.176	237.44	45.489	-32.700	20.185	-25.031	9.718
Kr: $V_q^0 = V_q^{exp} = 0.029$ ($p=0.6163$), $A_i=0.6$											
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	-14.388	12.551
0.55	44.313	52.598	-102.69	579.961	-3.441	30.030	32.861	-20.279	11.225	-18.108	16.909
0.6	74.576	61.543	-140.40	766.380	-5.790	47.560	40.886	-26.341	15.068	-22.546	23.108
0.65	131.174	73.536	-196.82	1038.48	-10.026	77.446	49.822	-33.878	20.132	-27.491	32.088
0.7	245.234	90.315	-285.25	1455.30	-18.020	130.91	58.363	-42.708	26.543	-32.329	45.340
0.72	322.076	99.018	-334.89	1685.91	-23.106	163.73	60.996	-46.353	29.412	-33.883	52.331
Xe: $V_q^0 = V_q^{exp} = 0.05$ ($p=0.451$), $A_i=0.45$											
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	-11.611	5.717
0.4	10.096	25.894	-60.490	349.730	-0.600	9.760	32.117	-18.717	9.889	-17.656	9.330
0.5	23.454	33.020	-97.140	505.280	-2.3400	26.010	47.859	-29.790	16.601	-26.377	15.813
0.55	36.372	38.000	-123.85	609.135	-4.2780	42.335	49.701	-34.064	19.896	-28.337	20.783
0.6	57.653	44.462	-158.80	737.480	-7.7600	69.540	67.202	-45.939	27.434	-37.010	27.981
0.65	94.445	53.126	-205.19	901.036	-14.180	116.29	75.048	-55.249	34.473	-41.554	37.874
0.7	162.717	65.249	-268.50	1124.15	-26.500	200.17	78.433	-63.609	41.848	-43.522	51.829

В результате работы, проведенной авторами [80], вклад трехчастичного взаимодействия в энергию связи для Хе составил 7 %, что довольно неплохо согласуется с нашими расчетами.

В кристаллических аргоне, криптоне и ксеноне, как и в неоне, B_{11}^t и B_{11}^q компенсируют друг друга, а модуль $B_{11} \approx B_{11}^0$. Главное различие B_{12} от B_{12}^0 вносится положительным вкладом трехчастичного взаимодействия B_{12}^t . Вклад в модуль B_{44} от квадрупольной деформации электронных оболочек $B_{44}^q < 0$. Кроме того, он является гораздо большим по величине, чем B_{44}^t ($|B_{44}^q| > |B_{44}^t|$). Проведенные рассуждения имеют место для всех кристаллов инертных газов, как подверженных сжатию, так и без него. При этом, величина вкладов B_{ij}^t , B_{ij}^q растет в серии от неона до ксенона [A14, A17, A13, 120]. Общий вклад трехчастичных и квадрупольных взаимодействий в модули упругости B_{ij} наиболее наглядно показан на рисунках ниже.

На рисунках 5.1, а-в, – 5.3, а-в, изображены модули упругости Бирча для кристаллических аргона, криптона и ксенона. Между теоретическими и экспериментальными модулями наблюдается хорошее согласие, которое зависит от вычислительной модели B_{ij}^0 ; в качестве базовой для расчетов B_{12}^0 лучше всего подходит модель M1. Согласие между теорией и экспериментом может быть улучшено путем учета добавок B_{12}^t и B_{12}^q . Модель M3 имеет лучшее экспериментальное согласие для Хе, но согласие немного ухудшается, когда учитываются трехчастичные взаимодействия и квадрупольные деформации электронной оболочки.

Также представлены модули упругости B_{12} и B_{44} в широком диапазоне давлений вплоть до области металлизации (см. рисунки 5.1, б-в, – 5.3, б-в). Полученные нами расчеты B_{12} , а также результаты других авторов (*ab initio* расчеты с помощью DFT [35] и с помощью метода встроеного атома ЕАМ [23]) хорошо согласуются друг с другом при не очень высоких давлениях.

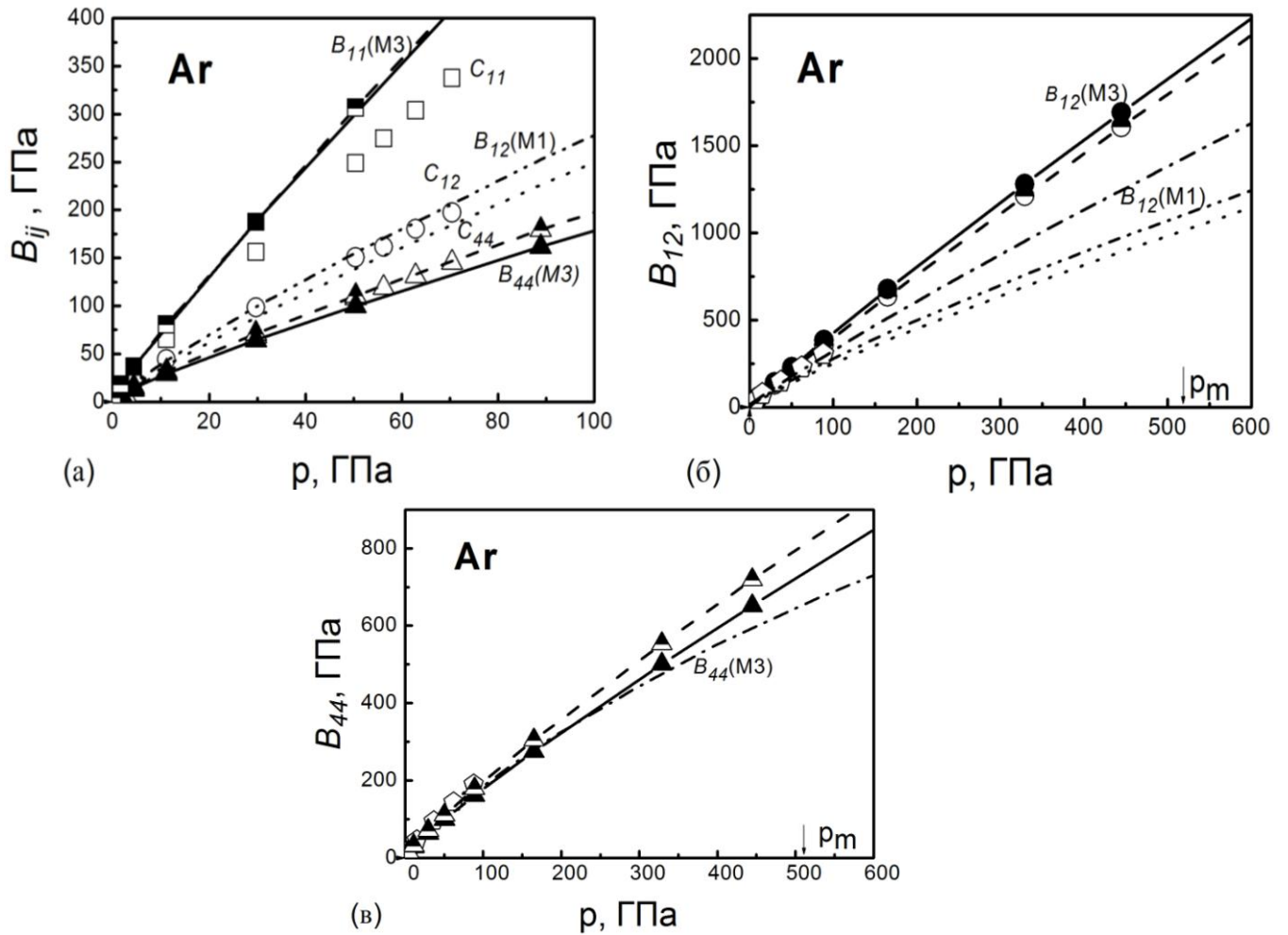


Рисунок 5.1 – Зависимость модулей упругости Бирча [B_{ij} (a), B_{12} (б), B_{44} (в)] для Ar от давления. Сплошные символы – наши расчеты [A38] по формуле $B_{ij} = B_{ij}^0(M3) + B_{ij}^t + B_{ij}^q$; штрихпунктирная линия с двумя точками – тот же расчет $B_{11} = B_{11}^0(M1) + B_{11}^t + B_{11}^q$; полузаполненные символы – расчеты $B_{ij}^0(M3)$ [A3]; пунктирная линия – $B_{11}^0(M1)$ [A3]; штрихпунктирная линия и пустой пятиугольник – теоретические исследования в EAM [23] и в DFT [35], соответственно; полые символы – экспериментальные данные [16]. Стрелка – рассчитанная величина давления металлизации $p_m = 510$ ГПа [37].

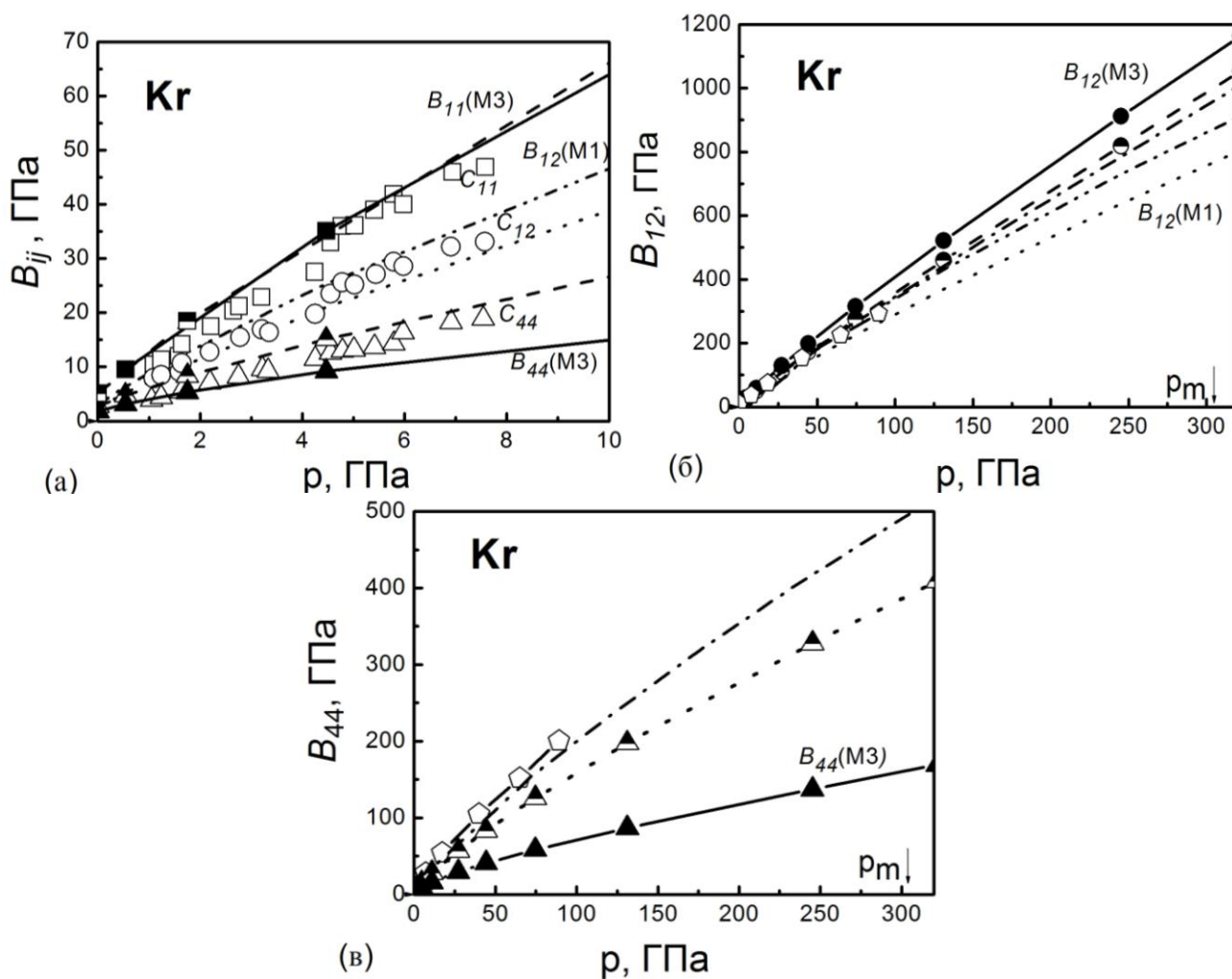


Рисунок 5.2 – Зависимость упругих модулей Бирча от давления [B_{ij} (a), B_{12} (б), B_{44} (в)] для криптона. Пустые символы – экспериментальные данные [101]. Другие обозначения как на рисунке 5.1. Стрелка – рассчитанная величина давления металлизации $p_m = 310$ ГПа [37].

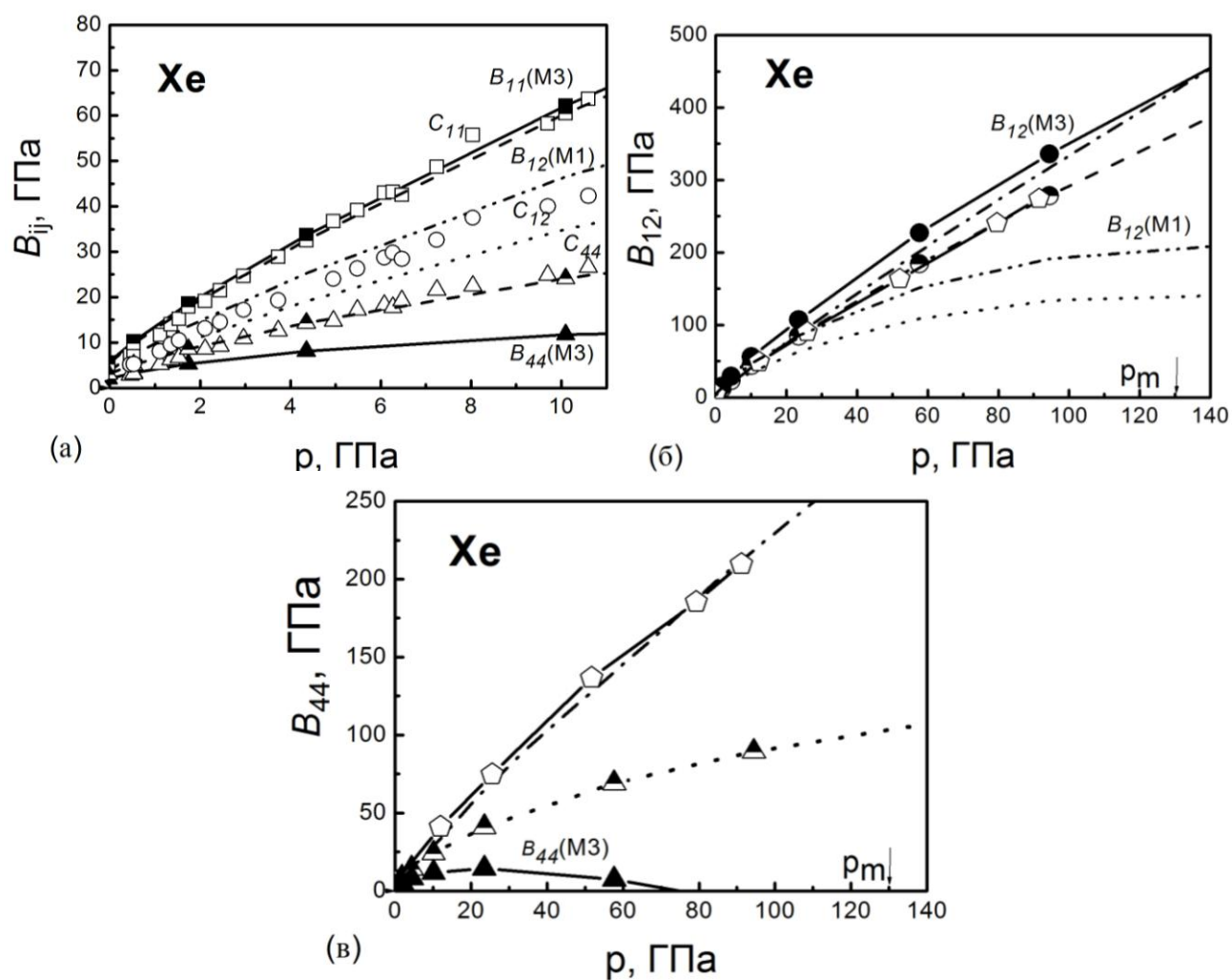


Рисунок 5.3 – Зависимость упругих модулей Бирча от давления [B_{ij} (a), B_{12} (б), B_{44} (в)] для ксенона. Пустые символы – экспериментальные данные [99]. Другие обозначения как на рисунке 5.1. Стрелка – рассчитанная величина давления металлизации p_m от 121 до 138 ГПа [55, 56].

Как видно из рисунков 5.1, б – 5.3, б, расчетные результаты B_{12} в модели ЕАМ лежат между нашими результатами, полученными с помощью моделей М1 и М3.

В случае криптона и ксенона результат наших расчетов для B_{44}^q и B_{44}^t расположен ниже расчетов B_{44} в DFT и эмпирической модели ЕАМ с учетом только трехчастичного взаимодействия.

Отметим, что только учет B_{44}^q гарантирует $B_{44} \leq 0$ при 75 ГПа, что отвечает ГЦК–ГПУ переходу в Хе [55].

Кроме того подчеркнем, что при высоких давлениях учет трехчастичного взаимодействия и квадрупольного взаимодействия приводит к нарушению линейной зависимости от давления, свойственной для $B_{ij}^0(p)$ [4, А3].

Таким образом, полученные на данном этапе исследований результаты позволили сформулировать *третье* научное положение, выносимое на защиту:

3) учет трехчастичного и квадрупольного взаимодействий практически не изменяет объемный модуль B_{11} , но дает основную поправку в сдвиговый модуль B_{12} , в то время как в модуль B_{44} основной вклад дает квадрупольное взаимодействие.

Представленные в работе рисунки, а именно – рисунок 4.3, рисунки 5.1 – 5.3, показывают, что хорошего согласования с экспериментальными результатами рассчитанных модулей B_{ij} можно достигнуть и с помощью *ab initio* расчетов, и с помощью эмпирических потенциалов. Более того, расчеты B_{ij}^0 по модели М3, основанной на парном потенциале [А3], также показывают хорошее согласие с экспериментальными значениями B_{ij} . В данном случае основным критерием

правильности теории, по-видимому, является верное изображение для всех кристаллов инертных газов зависимости $\delta(p)$.

5.2 Модули упругости Фукса второго порядка, их производные и модули упругости Фукса третьего порядка

Барические зависимости упругих модулей Бирча и отклонений от соотношения Коши $\delta(p)$ с учетом многочастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек в квадрупольном приближении нами были рассчитаны для всего ряда сжатых КИГ в работах [A15, A37]. Сравнение теоретических значений $\delta(p)$ с экспериментальными значениями указывает на адекватность построения теории и справедливость модели расчета параметров [A10, A34].

Запишем модули Фукса B_{ij} через полученные параметры в виде [A3, 121]

$$\begin{aligned} B_{11} &= \frac{e^2}{6a^4} [2G - H - 2F + 2E - V_t - 2.710107B]; \\ B_{33} &= \frac{e^2}{8a^4} [G + 4H + 8F + 2E - 2V_q + V_t - 0.231934B]; \\ B_{44} &= \frac{e^2}{4a^4} [G + 2H + 4F - 8V_q + V_t - 0.52494B]. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Принимая во внимание значения параметров, модули Фукса (5.1) можно представить в виде (как было показано в наших работах [A40, A44]):

$$\begin{aligned} B_{ij} &= B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q; \\ B_{11}^t &= \frac{1}{3}K(p)[2\delta G - \delta H - V_t], \quad B_{11}^q = 0, \quad K(p) = \frac{e^2}{2a^4}, \\ B_{33}^t &= \frac{1}{4}K(p)[\delta G + 4\delta H + V_t], \quad B_{33}^q = K(p)\left[-\frac{1}{2}V_q\right], \\ B_{44}^t &= \frac{1}{2}K(p)[\delta G + 2\delta H + V_t], \quad B_{44}^q = K(p)[-4V_q], \end{aligned} \quad (5.2)$$

где V_{ij}^0 – рассчитанные нами ранее модули упругости Фукса с парным потенциалом в моделях М1, М3 и М5 [А3]. Модель М5 использует точную формулу для расчета короткодействующей части потенциала отталкивания для квадратичной поправки W_2 (см. [122]) $V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^n)$, в модели М3 и модели М1 квадратичная поправка W_2 вычисляется в приближении S^2 . Кроме того, в моделях М3 и М5 константа Ван-дер-Ваальса $C \rightarrow C(1 - Ae^{-\beta r})$ была переопределена, и теперь при расчете сил короткодействия учитываются «вторые» соседи [А3]. В простейшей модели М1 $A = \beta = 0$ и рассматриваются только первые соседи.

На рисунке 5.4, *а-с* [101, 123] показаны рассчитанные модули Фукса V_{ij} в зависимости от сжатия для неона, аргона, криптона и ксенона с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий. Как видно из рисунка 5.4, *а*, согласие между теоретическими и экспериментальными величинами V_{11} [123] адекватное. Поэтому, для базовой модели Ne следует использовать модель М5 [А3], для Ar – М1, а для тяжелых Kr и Xe – М3 [А3].

Наблюдается явная тенденция отклонения теории (расчеты по моделям М3 и М5) от эксперимента, при этом теоретический модуль V_{11} немного выше экспериментальной кривой для всей серии Ne-Xe.

В ряду Ne, Ar, Kr и Xe, несмотря на нарушение монотонности (рисунок 5.4, *б*), зависимость V_{33} от сжатия такая же, как и $V_{11}(u)$.

В Хе сдвиговый модуль V_{44} уменьшается до нуля при сжатии $u = 0.6$. Это свидетельствует о возникновении решеточной неустойчивости и говорит о фазовом переходе. Фактически этот переход экспериментально был обнаружен в [124]. Это переход от промежуточной плотноупакованной фазы к ГПУ-фазе при 75 ГПа непосредственно перед тем, как происходит металлизация при $u = 0,65$ (132 ГПа) [55].

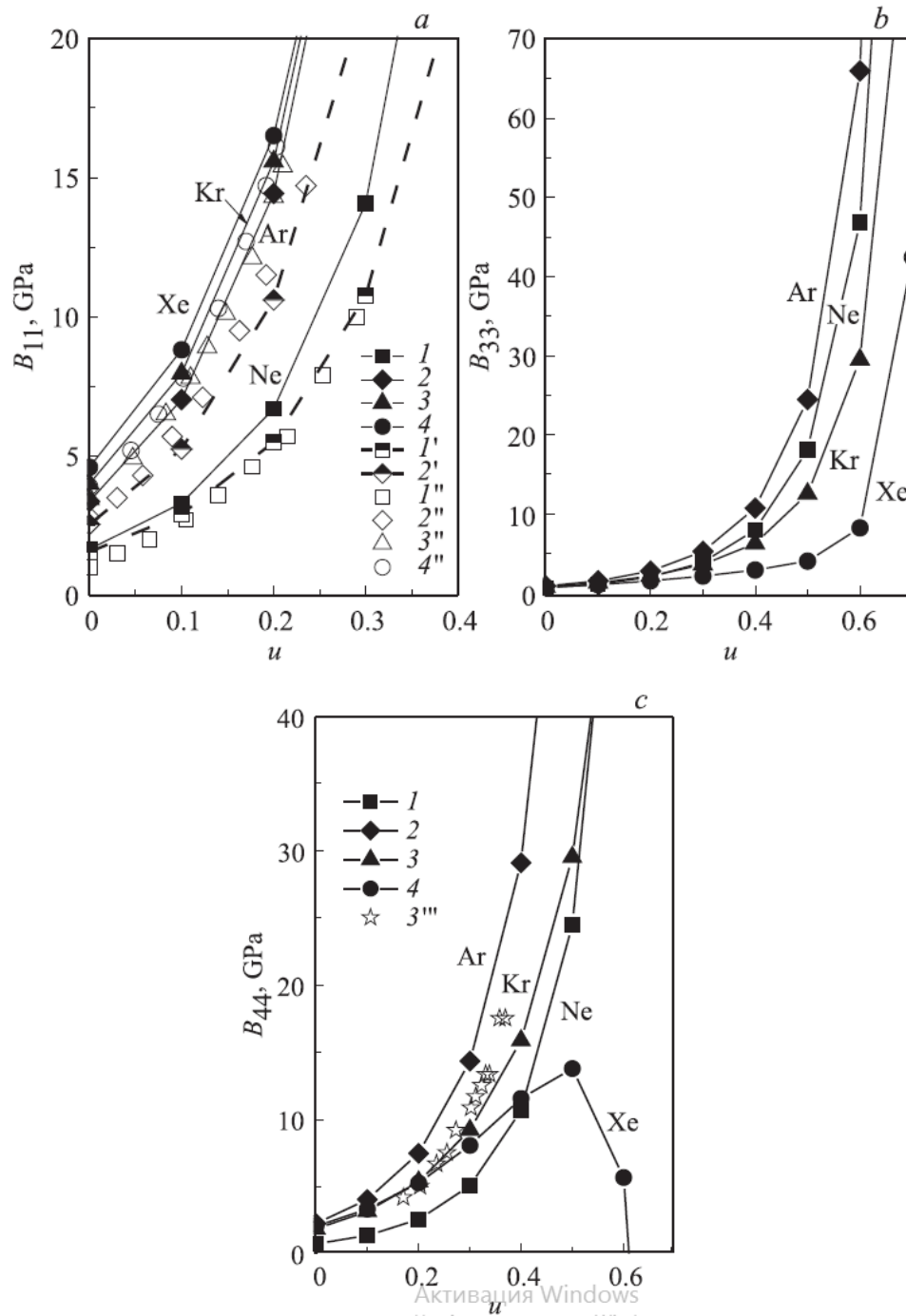


Рисунок 5.4 – Барические зависимости модулей упругости Фукса второго порядка B_{11} (a), B_{33} (b), B_{44} (c) для Ne (1), Ar (2), Kr (3) и Xe (4). 1 – 4 – наш расчет [A19] B_{11} с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий

$B_{11} = B_{11}^0 + B_{11}^t + B_{11}^q$, где B_{11}^0 рассчитывается в модели M3; 1' – наши расчеты [A3] на основе B_{11}^0 в модели M5 для Ne; 2' – расчеты на основе B_{11}^0 в модели M1 для Ar; 1'' – 4'' – эксперимент [123]; 3''' – эксперимент [101] для Kr.

Заметим, что при высоких давлениях линейная барическая зависимость, характерная для B_{ij}^0 и B_{ij}^0 [A3, A14], нарушается с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий.

Таким образом, перечисленные выше результаты позволяют сформулировать **четвертое** научное положение, выносимое на защиту:

4) с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий в расчетах на основе парного потенциала в режиме высокого давления линейная зависимость модулей упругости от давления нарушается, что приводит к наблюдаемому экспериментально обращению в нуль сдвигового модуля B_{44} для Хе при 75 ГПа, обеспечивая ГЦК-ГПУ переход.

Модули упругости высшего порядка включают более высокие (чем второго порядка) пространственные производные от энергии связи. Поскольку межатомный потенциал быстро меняется с расстоянием, модули упругости Фукса третьего порядка B_{ikl} намного больше модулей упругости второго порядка B_{ik} и могут служить хорошим тестом применимости определенных теорий.

Для кубических кристаллов существует один модуль первого порядка ($B_1 = p$), три модуля второго порядка B_{ik} и шесть модулей третьего порядка B_{ikl} (см., например, [110] с. 51). Три модуля B_{111} , B_{133} , B_{144} могут быть определены из измерений (расчетов) величин dB_{ik}/dp при $p = 0$, с которыми они связаны соотношениями

$$\begin{aligned} B_{111} &= -B \left(\frac{dB_{11}}{dp} + 1 \right); \\ B_{133} &= C' - B \frac{dB_{33}}{dp}; \\ B_{144} &= \frac{1}{3} C_{44} - B \frac{dB_{44}}{dp}; \end{aligned} \tag{5.3}$$

и, кроме того,

$$\frac{dB_{11}}{dp} = \frac{dB}{dp} + \frac{1}{3}; \quad \frac{dB_{33}}{dp} = \frac{dC'}{dp} - 1; \quad \frac{dB_{44}}{dp} = \frac{dC_{44}}{dp} - 1. \quad (5.4)$$

В таблице 5.2 приведены производные по давлению первого порядка от объемного и сдвиговых модулей dB_{ik}/dp , а также модули упругости Фукса третьего порядка B_{ikl} (5.3) при $p = 0$, рассчитанные нами в модели деформированных атомов с учетом трехчастичного взаимодействия. Кроме того, таблица 5.2 содержит теоретические исследования других авторов [25, 125] и эксперимент [126].

Для того чтобы сравнить результаты наших расчетов B_{ikl} с результатами расчетов C_{ikl} из работы [125], мы использовали следующие соотношения, справедливые при $p = 0$ (см., например, [110], С.51)

$$\begin{aligned} B_{111} &= -B + \frac{1}{9}(C_{111} + 6C_{112} + 2C_{123}); \\ B_{133} &= B + \frac{4}{3}C' + \frac{1}{6}(C_{111} + C_{123}); \\ B_{144} &= B + \frac{2}{3}C_{44} + \frac{1}{3}(C_{144} + 2C_{166}). \end{aligned} \quad (5.5)$$

Как видно из таблицы 5.2, наши расчеты dB/dp находятся в очень хорошем согласии (погрешность $\sim 3\%$) с экспериментом [126] для Ar–Xe и несколько хуже для Ne. Расчеты dB/dp на основе эмпирического потенциала Лундквиста [25] и [125], согласуются с экспериментом [126] хуже наших.

Таблица 5.2 – Производные по давлению от объемного dB/dp и сдвиговых dC'/dp , dC_{44}/dp модулей упругости и модули упругости Фукса третьего порядка B_{111} , B_{133} , B_{144} для кристаллов ряда Ne–Xe при нулевом давлении⁷

КИГ	Теория	a , Å	dB/dp (эксп. [126])	dB/dp	γ , %	dC'/dp	dC_{44}/dp	B_{111}	B_{133}	B_{144}
Ne	Наш расчет	2.231	7	5.862	16.3	2.804	3.295	-11.88	-2.304	-3.548
	Расчет [125]	2.227		10.2 –	45.7	2.63 (2.23)	8.45 (7.65)	-12.475 (-8.85)	-2.422 (-1.06)	-7.131 (-6.23)
	Расчет [25]	2.227		6.66	4.8	1.91	6.10	–	–	–
Ar	Наш расчет	2.656	7	7.247	3.5	2.383	4.774	-28.91	-3.747	-11.97
	Расчет [125]	2.656		8.9 –	27.1	2.03 (1.79)	7.02 (6.53)	-29.822 (-24.01)	-5.167 (-3.057)	-15.617 (-14.16)
	Расчет [25]	2.656		7.74	10.6	1.8	5.81	–	–	–
Kr	Наш расчет	2.824	7	7.16	2.3	1.953	3.49	-33.956	-2.966	-9.342
	Расчет [125]	3.323		9.9 –	41.4	2.43 (2.06)	7.61 (6.89)	-39.309 (-28.81)	-7.699 (-3.597)	-21.337 (-18.71)
	Расчет [25]	2.823		9.27	32.4	2.24	6.63	–	–	–
Xe	Наш расчет	3.063	7	7.162	2.3	1.625	3.347	-39.002	-2.116	-10.095
	Расчет [125]	3.065		9.7 –	38.6	2.29 (1.93)	7.72 (7.01)	-39.307 (-29.04)	-7.380 (-3.53)	-21.273 (-18.72)
	Расчет [25]	3.065		8.48	21.1	2.14	6.54	–	–	–

К сожалению, нам не известны экспериментальные данные для производных по давлению от двух сдвиговых модулей, а результаты наших расчетов существенно отличаются от результатов других авторов, особенно для dC_{44}/dp . Модули упругости третьего порядка B_{ikl} , определяемые производными давления от модулей упругости второго порядка dB_{ik}/dp , показывают то же поведение. Наши расчеты B_{111} лучше всего соответствуют

⁷ В скобках приведены результаты [125], использующие в расчетах экспериментальное значение величины dB/dp [126].

(с точностью до 5 %) расчетам [125]. Единственным исключением является Kr, относительная погрешность которого составляет $\gamma^{Kr} = 14\%$.

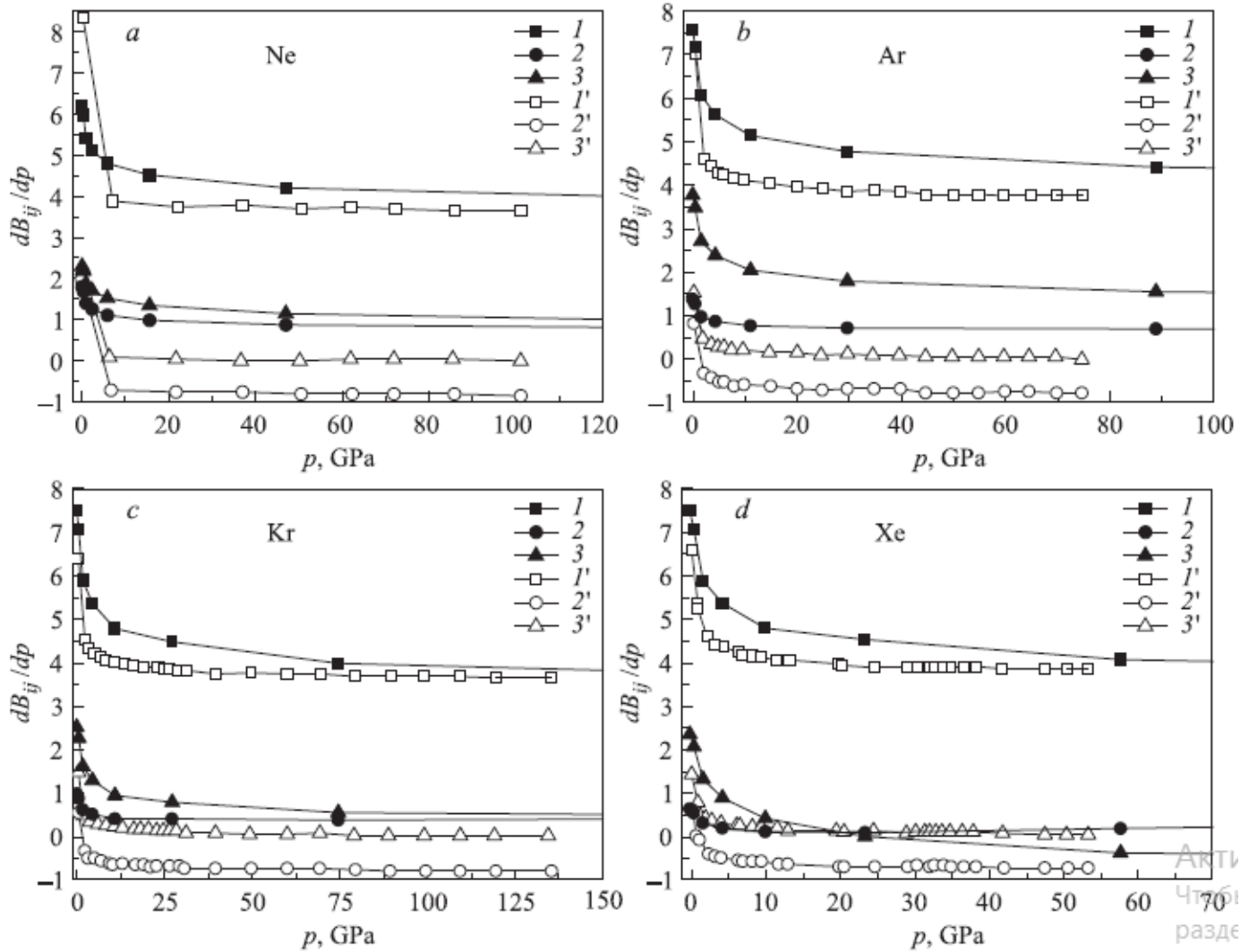


Рисунок 5.5 – Барические зависимости производных по давлению от модулей упругости Фукса второго порядка dB_{11}/dp (1), dB_{33}/dp (2), dB_{44}/dp (3) для Ne (a), Ar (b), Kr (c) и Xe (d). 1–3 – наш расчет [A19] dB_{ij}/dp ; 1'–3' – тот же расчет dB_{ij}/dp по формуле (5.4), с использованием dB/dp , dC'/dp , dC_{44}/dp , полученных в работе [125].

Результаты наших расчетов B_{133} для легких кристаллов лежат в интервале между расчетами [125], полученными для двух разных моделей. С другой стороны, для Kr и Xe они несколько ниже, как и в случае B_{144} для всех КИГ.

На рисунке 5.5, *a–г* показаны значения dB_{ik}/dp в зависимости от давления для Ne, Ar, Kr, Xe. Для сравнения мы приводим соответствующий расчет dB_{ik}/dp через dC_{ik}/dp (5.4), полученный в [25].

Во всех случаях все три значения dB_{ik}/dp уменьшаются с ростом давления до 15-25 ГПа, что соответствует сжатию $u = 0,4 \div 0,5$ для всего ряда Ne-Xe. В интервалах сжатия с $u = 0,5$ до $u = 0,7$ для Ne ($p \approx 180$ ГПа), Ar ($p \approx 330$ ГПа), Kr ($p \approx 250$ ГПа) и Xe до $u = 0,6$ ($p \approx 60$ ГПа) наблюдается слабая барическая зависимость dB_{ik}/dp .

Как видно из рисунка 5.5, лучше всего согласуются наши расчеты и расчеты [125] барических зависимостей dB_{11}/dp и dB_{44}/dp , хуже всего dB_{33}/dp . Причем, в легких кристаллах расхождение значительнее, чем в тяжелых.

5.3 Упругая анизотропия Зенера в сжатых кристаллах инертных газов

Анизотропия является следствием того, что расстояния и силы связи между атомами различаются в кристаллических структурах по разным направлениям и тем более выражена, чем хуже симметрия кристалла. Количественно упругая анизотропия оценивается по максимальной разнице в упругих модулях. Таким образом, коэффициент упругой анизотропии кубических кристаллов представляет собой отношение двух модулей Фукса

$$A_z = \frac{B_{44}}{B_{33}}. \quad (5.6)$$

Кроме того, $A_Z=1$, если материал изотропный. Модуль B_{44} имеет отношение к сдвигу в любом направлении по плоскости (100), а модуль B_{33} – к сдвигу через плоскости (110) в направлении $[1\bar{1}0]$ [115].

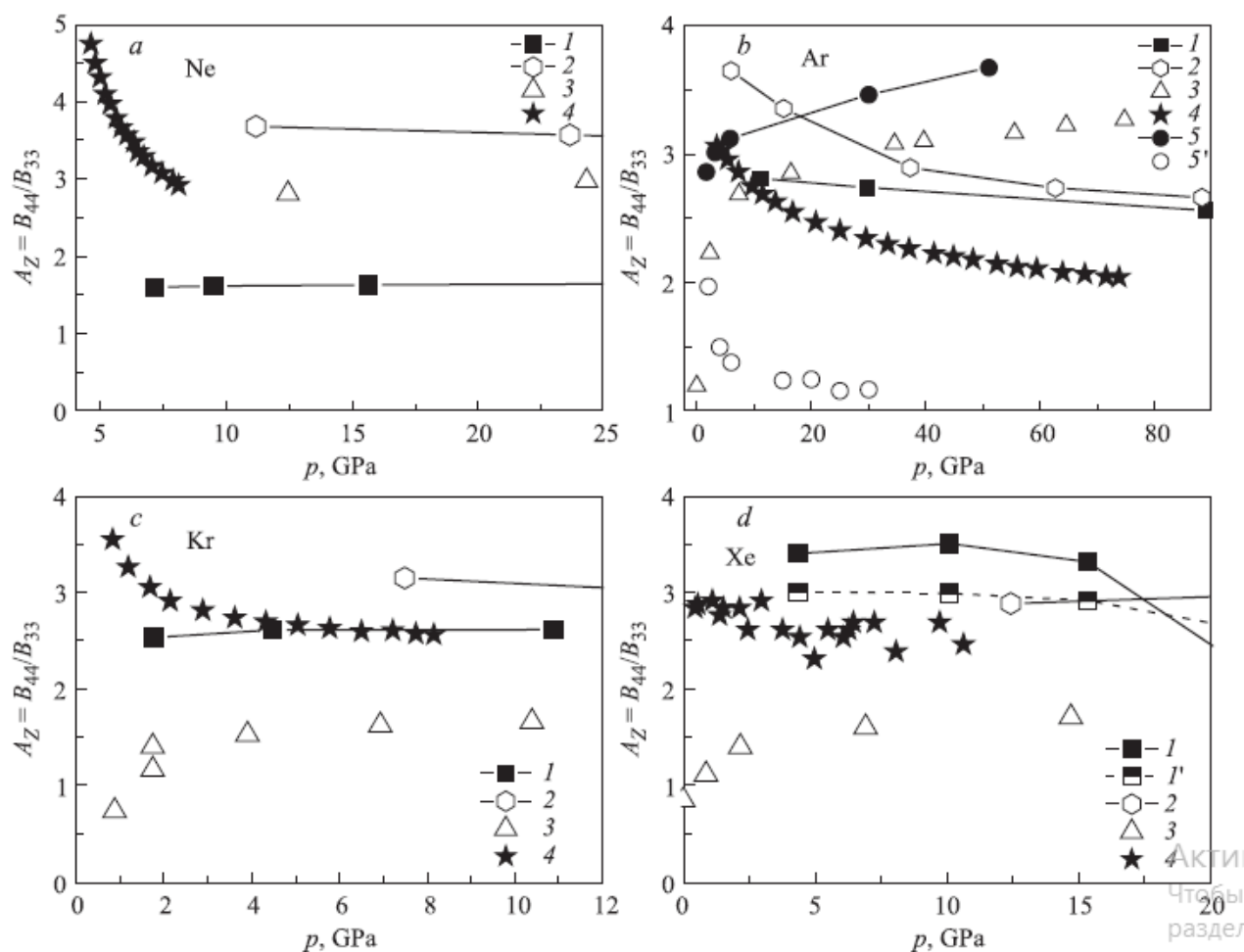


Рисунок 5.6 – Барические зависимости коэффициента упругой анизотропии Зенера $A_Z(p)$ для Ne (a), Ar (b), Kr (c) и Xe (d). 1 – наш расчет [A19] с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий; 1' – наш расчет $A_Z(p)$ в Хе на основе парного потенциала; 2 – расчет в DFT [35]; 3 – расчет A_Z , полученный в работе [25]; 4 – эксперимент для Ne [100], Ar [16], Kr [101], Xe [99]; 5 – теоретический расчет $A_Z(p)$, полученный в работе [127]; 5' – эксперимент [127].

На рисунке 5.6, *a–d* представлена барическая зависимость A_z для неона, аргона, криптона и ксенона. Экспериментальные данные для Ne характеризуются быстрым падением с 4,9 при $p=5$ ГПа до 3,6 при $p=7$ ГПа [100]. Как видно на рисунке 5.6, *a* результаты наших расчетов A_z для Ne находятся ниже экспериментальной кривой [100] и расчета по теории функционала плотности DFT [35].

Эксперимент по определению зависимости A_z от давления был проведен до 30 ГПа [127] и до 70 ГПа [16] для аргона, и до 8 ГПа [100] для криптона. На рисунке 5.6, *b–c* показаны полученные нами значения A_z , которые лежат между 2,8 и 2,5 и с увеличением давления движутся к изотропному пределу $A_z = 1$.

Таким образом, видно, что наши результаты для Ar и Kr находятся в очень хорошем согласии с экспериментами [16, 101] и расчетами других авторов [35].

На примере аргона хорошо видно различие между экспериментальными данными, полученными группами авторов Shimizu с соавторами [16] и группой Grimsditch [127]. Это различие можно объяснить тем, что авторы [53, 127] измеряли барическую зависимость продольной скорости звука для любого неизвестного направления в монокристаллах Ar и Kr без определения ориентации кристалла. С другой стороны, Shimizu с коллегами [16, 99, 100, 101] определили ориентацию кристалла для каждого давления при измерении модулей упругости.

Как видно на рисунке 5.6, *d*, наш расчет A_z для сжатого Xe на основе парного потенциала хорошо согласуется с экспериментом [99] и соответствует классической зависимости $A_z(p)$. Расчетные значения A_z , учитывающие трехчастичное и квадрупольное взаимодействия, несколько превышают экспериментальные данные, и быстро стремятся к нулю, начиная с 15 ГПа, что свидетельствует о нестабильности ГЦК-фазы. В [124] рентгеноструктурное исследование сжатого Xe показало, что ГЦК-Xe

начиная с $p = 14$ ГПа, переходит в промежуточную плотноупакованную фазу, а затем полностью преобразуется в ГПУ-структуру при 75 ГПа.

Как видно из рисунка 5.6, общей чертой экспериментальных результатов для серии Ne–Xe [16, 99, 100, 101, 127] является то, что коэффициент упругой анизотропии Зенера уменьшается с ростом давления и стремится к изотропному пределу $A_z = 1$. Однако, как указывалось в [25, 40], для кристаллов инертных газов теоретическая упругая анизотропия характерно увеличивается с ростом давления, что не согласуется с имеющимися экспериментальными сведениями. Расчетные результаты для коэффициента упругой анизотропии Зенера в широком диапазоне давления (сжатия) приведены в таблице 5.3.

Как и в других теоретических исследованиях [25, 40, 127], нами полученные значения A_z постепенно возрастают до определенного сжатия. Однако в нашем исследовании, в отличие от этих исследований, в более легких кристаллах Ne и Ar начиная со сжатия $u = 0.6$, в Kr – со сжатия $u = 0.4$ и в Xe – со сжатия $u = 0.5$, наблюдается уменьшение A_z и тенденция к изотропному пределу $A_z = 1$, соответствующему эксперименту.

Таблица 5.3 – Коэффициент A_z , учитывающий квадрупольную деформацию, а также многочастичное взаимодействие

u	Ne		Ar		Kr		Xe	
	p, ГПа	A_z	p, ГПа	A_z	p, ГПа	A_z	p, ГПа	A_z
0	0.12577	1.077625	0.016293	2.434	0.003	2.175	-0.034	2.7025
0.1	0.39583	1.160236	0.507104	2.560	0.543	2.340	0.527	3.0353
0.2	0.99819	1.22918	1.650368	2.651	1.749	2.464	1.740	3.3602
0.3	2.40156	1.285417	4.358211	2.703	4.468	2.533	4.349	3.6952
0.4	5.9108	1.32799	11.12668	2.702	10.870	2.523	10.096	3.9254
0.5	15.64443	1.352117	29.70535	2.629	27.190	2.349	23.454	2.4811
0.6	47.04933	1.344672	88.87489	2.452	74.576	1.977	57.653	0.6841
0.7	174.8627	1.272939	328.9479	2.137	245.234	1.447	-	-
0.8	952.7774	1.058673	1842.881	1.662	-	-	-	-

5.4 Отклонение от соотношения Коши в кристаллах инертных газов под давлением

Ранее мы уже упоминали, что парное взаимодействие вносит основной вклад во все упругие модули. Даже в сдвиговых модулях Бирча B_{12} и B_{44} роль эффектов деформации электронных оболочек и трехчастичного взаимодействия маскируется более существенным парным взаимодействием. В теоретических исследованиях модулей упругости B_{ij} через эмпирические потенциалы, параметр трехчастичной корреляции, как правило, ищется из равенства $B_{44}^{теор} = B_{44}^{экс}$, что принципиально неверно.

По нашему мнению, если не принимать во внимание тот факт, что поправка к B_{44}^0 находится эффектом деформации электронных оболочек, а не трехчастичным взаимодействием, то это приводит к несоответствию рассчитанных значений отклонения от соотношения Коши с экспериментом, хотя модули $B_{12}(p)$ и $B_{44}(p)$ неплохо согласуются с экспериментальными данными. Участие трехчастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек проявляется в наиболее сложной форме в зависимости от давления отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$.

На рисунке 5.7 показана барическая зависимость отклонения от соотношения Коши δ для аргона (а), криптона (б), ксенона (в). Рисунок 5.7, а показывает, что расчеты $\delta = \delta_t + \delta_q$, выполненные нами, крайне близки к многочастичным расчетам отклонения от соотношения Коши, а особенно, к результату [128]. Для Ar достаточно учитывать только многочастичное взаимодействие, чтобы точно описать зависимость отклонения от соотношения Коши от давления.

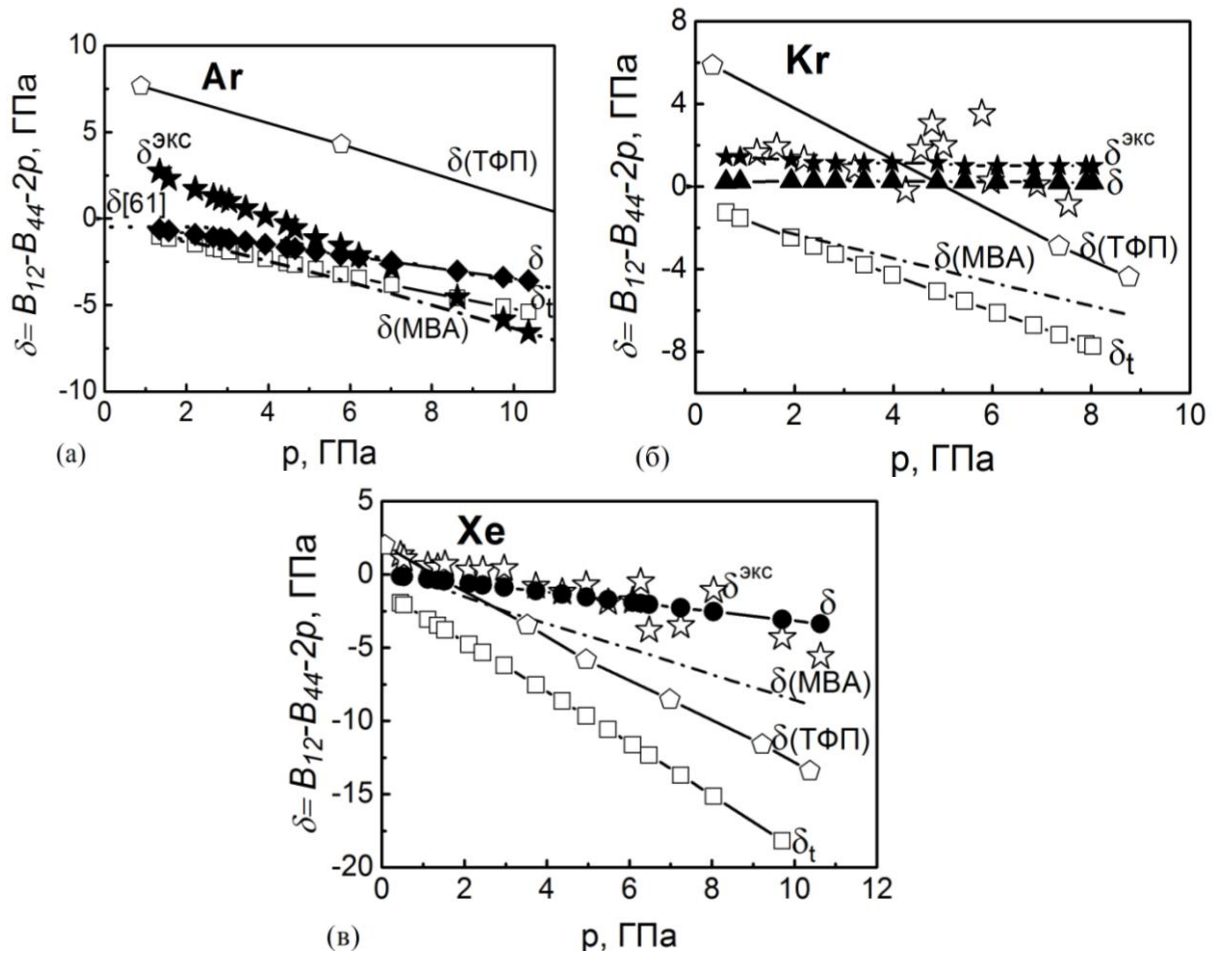


Рисунок 5.7 – Барическая зависимость отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ для аргона (а), криптона (б), ксенона (в). Сплошные ромбы, треугольники и круги – наши результаты расчетов [А38] с учетом трехчастичного взаимодействия и квадрупольного взаимодействия ($\delta = \delta_t + \delta_q$) для аргона ($A_i=0,1$), криптона ($A_i=0.6$) и ксенона ($A_i=0.45$) соответственно; полый треугольник – наш результат расчета исключительно с трехчастичным взаимодействием $\delta(p) = \delta_t(p)$; штрихпунктирная линия – теоретические исследования в ЕАМ [23], пунктирная линия – результат из работы [128] и пустой пятиугольник – теоретические исследования в DFT [35], полые звезды – экспериментальные данные для криптона [100] и ксенона [99]; сплошные звезды – среднее значение экспериментальных данных [16, 99].

На рисунке 5.7, б-в показана барическая зависимость δ для криптона и ксенона. Вычисления, выполненные нами, хорошо согласуются (в пределах погрешности измерений) с экспериментальными данными. Для Kr и Xe полученные значения δ слабо зависят от давления. Этот факт играет существенную роль в отличие полученных нами результатов от имеющихся у других авторов [23, 35]. Те результаты, которые получены по *ab initio* вычислениям в DFT [35] и эмпирической модели EAM [23], близки к эксперименту только при $p = 0$, а при увеличении давления наблюдаются принципиальные расхождения.

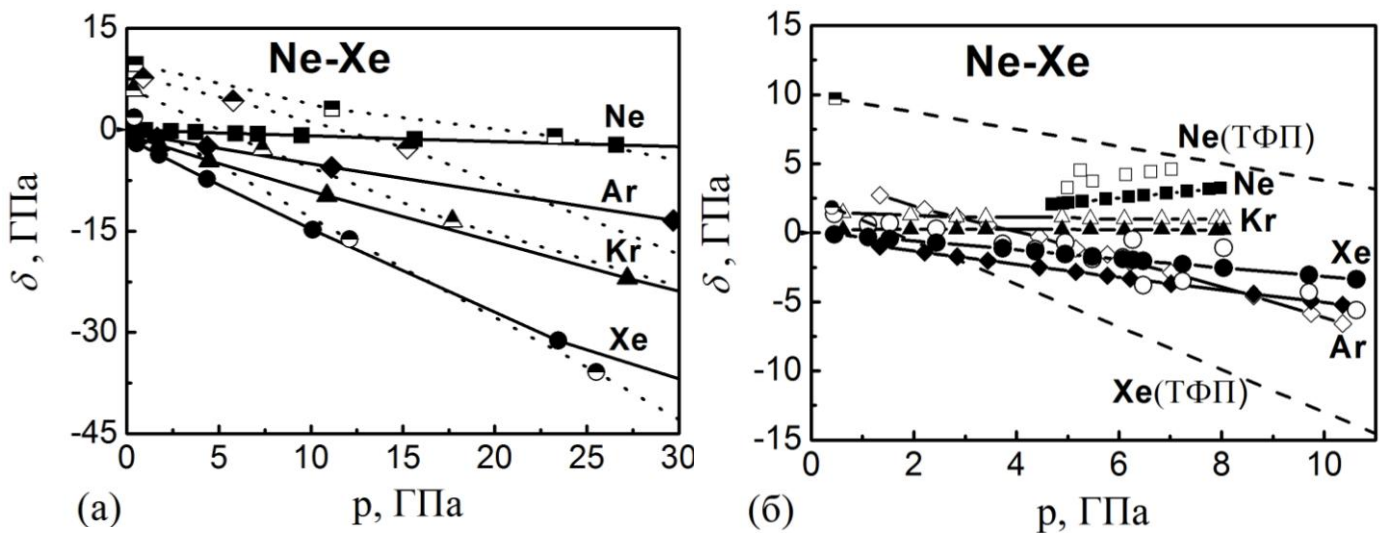


Рисунок 5.8 – Барическая зависимость отклонения от соотношения Коши для Ne, Ar, Kr и Xe. (а) сплошные символы – наши расчеты [A18] $\delta(p) = \delta_i(p)$ без учета квадрупольного взаимодействия ($\delta_q = 0$), полусплошные символы – *ab initio* исследования в DFT [35]. (б) сплошные символы – наш расчет [A18] $\delta(p) = \delta_i(p) + \delta_q(p)$; полые символы – экспериментальные данные $\delta(p)$ для неона [100], аргона [16], криптона [101] и ксенона [99]; остальные обозначения те же, что на (а).

Как видно из рисунка 5.8, *а*, для кристаллов серии Ne-Xe отклонение от соотношения Коши $\delta(p)$, рассчитанного с учетом только трехчастичного взаимодействия, подобно расчетам в DFT [35], приводит к соотношению $\delta_t^{Ne} > \delta_t^{Ar} > \delta_t^{Kr} > \delta_t^{Xe}$ и не воспроизводит наблюдаемую на эксперименте зависимость $\delta^{Ne} > \delta^{Kr} > \delta^{Xe} > \delta^{Ar}$ [99]. Для Ar многочастичное взаимодействие является доминирующим; подвергнутый давлению аргон обладает отрицательным $\delta(p)$, абсолютное значение которого растет при увеличении давления [A15].

В наших расчетах зависимости от давления отклонения от соотношения Коши кристаллических криптона и ксенона находятся между зависимостями от давления легких кристаллов неона и аргона [65] (см. рисунок 5.8, *б*). Это связано с тем, что для правильного описания экспериментальной зависимости $\delta(p)$ Ne, Kr и Xe в квадрупольном приближении необходимо также учесть искажение электронной оболочки.

Зависимость отклонения от соотношения Коши δ от давления обусловлена двумя конкурирующими взаимодействиями (многочастичным и квадрупольным), возникающими из-за деформации электронной оболочки атомов при смещении ядра; для Ne, Kr и Xe вклад этих взаимодействий сильно компенсируется, что хорошо согласуется с экспериментом, а зависимость от давления $\delta(p)$ слаба.

Достаточно точное воспроизведение зависимости $\delta(p)$ для каждого из кристаллов неона, аргона, криптона и ксенона позволяет обнаружить в них наиболее важные взаимодействия, а также является главным аспектом верности построения теории упругих свойств сжатых кристаллов инертных газов.

Полученные в конце пятого раздела результаты позволяют сформулировать *пятое* научное положение, выносимое на защиту:

5) зависимость отклонения от соотношения Коши индивидуальна для каждого из КИГ: для неона, криптона и ксенона вклады двух

конкурирующих взаимодействий – квадрупольного и многочастичного – с неплохой точностью компенсируют друг друга, а в упругих свойствах кристаллического аргона преобладает многочастичное взаимодействие. Компенсация взаимодействий в случае Ne, Kr и Xe дает незначительную барическую зависимость $\delta(p)$ в абсолютном согласии с экспериментом.

В целом по пятому разделу можно сделать следующие **выводы**.

– Анализ расчетов и измерений модулей упругости напряженных кристаллов показывает, что межатомный потенциал, учитывающий трехчастичное взаимодействие и искажение электронных оболочек атомов, отражает все основные особенности поведения сжатых криокристаллов.

– Обнаружено, что параметры трехчастичного и квадрупольного взаимодействий имеют одинаковый порядок, хотя для Ne $|V_t| < V_q$, а для других кристаллов $|V_t| > V_q$, что указывает на необходимость рассматривать эти взаимодействия вместе; относительная роль трехчастичного взаимодействия возрастает в ряду Ne–Xe со значениями 0,5 %, 2,6 %, 4,7 %, 7,4 %.

– В кристаллических аргоне, криптоне и ксеноне, как и в неоне, вклад B_{11}^t в значительной степени компенсируется вкладом B_{11}^q , а $B_{11} \approx B_{11}^0$. Главное отличие B_{12} от B_{12}^0 обуславливается вкладом трехчастичного взаимодействия B_{12}^t , который положителен. Вклад в сдвиговый модуль B_{44} от квадрупольной деформации электронной оболочки атома $B_{44}^q < 0$ и значительно больший, чем B_{44}^t ($|B_{44}^q| > |B_{44}^t|$). Сравнительные значения вкладов B_{ij}^t , B_{ij}^q увеличиваются для серии Ne, Ar, Kr и Xe.

– Линейная зависимость модулей упругости от давления при высоком его значении, свойственная для модулей Бирча $B_{ij}^0(p)$, полученных с помощью парного потенциала, перестает быть таковой при учете трехчастичного и квадрупольного взаимодействий. Это гарантирует равенство нулю сдвигового модуля B_{44} при 75 ГПа для Xe, что отвечает переходу из ГЦК-фазы в ГПУ-фазу.

– Получено очень хорошее согласие рассчитанных величин dB/dp с экспериментом для Ag–Xe (погрешность $\sim 3\%$). Расчеты B_{111} согласуются (с точностью до 5 %) с расчетами других авторов. Единственным исключением является Kг, относительная погрешность которого $\gamma^{Kr} = 14\%$. Наш расчет B_{133} для легких кристаллах укладывается в интервал расчетов других авторов, полученных по двум разным моделям, а в Kг и Хе он несколько ниже, как и в случае B_{144} для всех КИГ.

– Расчетная величина A_z понемногу растет до определенной степени сжатия. Однако при сжатии от $u = 0.6$ легких кристаллов, от $u = 0.4$ для Kг и от $u = 0.5$ для Хе, в отличие от других теоретических исследований, обнаружено уменьшение A_z , и стремление данного коэффициента к изотропному пределу, то есть $A_z = 1$, что, как раз и соответствует эксперименту.

– В наших расчетах при ненулевом давлении зависимости $\delta(p)$ тяжелых кристаллов Kг и Хе находятся между $\delta(p)$ легких кристаллов Ne и Ar, что абсолютно согласуется с экспериментом.

– Для каждого из КИГ своя зависимость отклонения от соотношения Коши $\delta(p)$ является результатом двух конкурирующих взаимодействий (многочастичное взаимодействие и квадрупольное взаимодействие).

– Выявлено, что δ оказывается независимым от параметров двухчастичного потенциала. Это делает его исключительным тестом для изучения роли многочастичных взаимодействий и эффектов деформации электронных оболочек.

– Основные результаты **пятого** раздела опубликованы в работах [A3, A10, A11, A13, A14, A15, A17, A18, A19, A25, A32, A34, A35, A36, A37, A38, A39, A40, A44, A45, A46, A47, A59, A61, A62, A65, A66, A68, A69, A72, A73, A75, A76, A77, A78, A81, A82, A84, A86] из списка публикаций автора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общий подход к построению адиабатического потенциала U серии Ne–Xe может выявить важнейшие взаимодействия в них, то есть межатомный потенциал. Адиабатический потенциал, полученный в предположении парного межатомного взаимодействия, обобщается на случай n -атомных взаимодействий. В рамках развитой теории многочастичное взаимодействие в короткодействующем потенциале отталкивания и эффекты деформации электронных оболочек атомов в дипольном и квадрупольном приближениях рассчитываются индивидуально для каждого кристалла ряда Ne–Xe в широком интервале давления, что дает возможность сформулировать *шестое* научное положение, выносимое на защиту:

6) Построенная модель динамики решетки сжатых кристаллов инертных газов, включающая параметры трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек, адекватно описывает поведение кристаллов инертных газов под давлением в хорошем согласии с экспериментом.

Итогом работы можно считать следующие результаты:

1. Проведено *ab initio* исследование многочастичного взаимодействия, связанного не только с перекрытием, но и с деформацией электронных оболочек атомов дипольного типа в потенциале короткодействия.

2. Предложена простая форма трехчастичного взаимодействия, основывающаяся на *ab initio* расчетах короткодействующего отталкивания не выходя за рамки метода Хартри – Фока, которая не имеет вариационных и подгоночных параметров.

3. Выявлено, что учет эффектов деформации электронных оболочек атомов в дипольном приближении при расчете фононных частот приводит при больших сжатиях к «размягчению» продольных мод в точках L и X для всего ряда кристаллов Ne-Xe и поперечных мод в направлениях Σ и Λ для Xe, что говорит о неустойчивости ГЦК-фазы.

4. Проведен количественный анализ фононных частот для сжатых кристаллов инертных газов в широком интервале давлений, который показал, что вклад деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях различен для разных точек главного значения и увеличивается с ростом давления. Вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек соседних атомов мал на фоне парного взаимодействия даже при высоком давлении и наиболее заметен в Xe.

5. Построена динамическая матрица с учетом деформации электронных оболочек дипольного типа в парном приближении. На ее основе с помощью метода Чади – Коэна рассчитаны энергия нулевых колебаний, решеточная теплоемкость, температура Дебая, среднеквадратичное смещение и параметр Линдемана для кристаллов ряда Ne-Xe в широком интервале давления и температур. Показано, что вклад деформации электронных оболочек незначителен на фоне парного взаимодействия и приводит к улучшению согласия с экспериментом.

6. Количественно изучена деформация электронных оболочек атомов квадрупольного вида. Параметры трехчастичного взаимодействия и квадрупольного взаимодействия выведены с помощью интегралов перекрытия атомных орбиталей соседних атомов, а также их производных; кроме того, они имеют один и тот же порядок.

7. Показано, что парное взаимодействие вносит основной вклад в упругие модули, независимо от величины давления. То есть, B_{11} при учете трехчастичного взаимодействия и квадрупольного взаимодействия почти не меняется, в основном поправка к парному взаимодействию в B_{12} обязана трехчастичному взаимодействию, а в B_{44} – квадрупольному взаимодействию.

8. Выявлено, что в области высоких давлений линейная зависимость модулей упругости Бирча от давления, рассчитанных на основе парного потенциала, оказывается невыполнимой при учете трехчастичного и квадрупольного взаимодействий. Это позволяет получить нулевой сдвиговый модуль B_{44} при 75 ГПа для Хе, что соответствует экспериментально наблюдаемому переходу ГЦК-ГПУ.

9. Рассчитаны модули упругости Фукса второго порядка и их производные по давлению с учетом трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек квадрупольного типа в широком интервале давлений. Расчет dB/dp находится в хорошем согласии с экспериментом для Ar-Хе (погрешность $\sim 3\%$) и несколько хуже – для Не.

10. Рассчитана величина коэффициента упругой анизотропии A_z с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий, которая демонстрирует неустойчивость ГЦК-фазы, что экспериментально доказано.

11. Показано, что барическая зависимость отклонения от соотношения Коши рассматриваемых кристаллов инертных газов носит индивидуальный характер. Но, в случае неона, криптона и ксенона, вклады двух конкурирующих взаимодействий, а именно многочастичного и квадрупольного, компенсируются с хорошей точностью, что обеспечивает едва заметную барическую зависимость отклонения от соотношения Коши в абсолютном согласии с экспериментальными данными.

В заключение считаю своим великим долгом выразить искреннюю и глубокую благодарность своему Учителю, Наставнику, научному руководителю и консультанту – доктору физико-математических наук, старшему научному сотруднику Елене Петровне Троицкой, которой не стало среди нас 5 сентября 2019 года.

Троицкая Е.П. – один из авторитетных ученых в области физики кристаллов и вычислительной физики в теории твердого тела. Её активная научная работа с Кириллом Борисовичем Толпыго, с Евгением Васильевичем Зароченцевым, с Виктором Григорьевичем Барьяхтаром определила судьбу – 45 лет трудового стажа в стенах Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина. Основными можно считать следующие блоки ее научных исследований вместе с соавторами:

- развита динамическая теория сжатых кристаллических решеток элементов нулевой группы, получены силы Ван-дер-Ваальса, играющие главную роль в образовании кристаллической решетки молекулярных кристаллов;
- создана микроскопическая теория для количественного описания широкого круга явлений, связанных как со свойствами электронов, так и с характеристиками решеток кристаллов инертных газов, в основу которой был положен адиабатический потенциал с основными параметрами, полученными из первых принципов;
- описана совокупность атомных свойств кристаллов в широком интервале температур и давлений, количественно доказан эффект и характер сосуществования свободных и автолокализованных на одном центре экситонов в кристаллах и, конечно, многое другое.

О высоком уровне и актуальности научных исследований Е.П. Троицкой свидетельствуют выигранные ею Международные гранты, в частности грант Американского физического общества (как личный, так и в составе лаборатории), а также долгосрочный грант Международного Фонда Сороса, в которых она была руководителем.

Результаты работ Троицкой Елены Петровны, безусловно, останутся весомым достижением физики твердого тела.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Адиабатический потенциал кристаллов инертных газов в модели деформируемых и поляризуемых атомов

Повторим главные моменты получения общего вида потенциальной энергии молекулярных кристаллов базируясь на адиабатическом приближении, развитом Толпыго [46, 47]. Будем рассматривать такие кристаллы, у которых атомы в свободном состоянии стабильны, никак не меняются при соединении в кристалл и остаются, естественно, в данном случае нейтральными. Деформация атомов при их соединении в кристалл станет предусмотрена тем, будто волновая функция ψ^l атомов в кристалле незначительно различается от волновых функций свободных атомов Ψ_0^l , потому допущение малости величин c_i^l и $c_{ij}^{ll'}$ в формулах (1.19), (1.23) физически обосновано.

Гамильтониан системы является суммой гамильтонианов для каждого в отдельности атома H^l , энергии всех атомов во внешнем поле $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$, членов взаимодействия $H^{ll'}$. Последние, как и внешнее поле $\mathbf{E}_0$, считаются величинами первого порядка малости по λ (далее будет показано, что $\lambda = 1$)

$$H = \sum_l \hat{H}^l + \frac{1}{2} \sum_{ll'} \hat{H}^{ll'} - \lambda \sum_l \mathbf{E}_0(\mathbf{r}^l) \hat{\mathbf{p}}^l. \quad (\text{A } 1)$$

Гамильтониан во втором слагаемом последнего выражения (кулоновское взаимодействие атома l и атома l') запишем как

$$\hat{H}^{ll'} = \frac{e^2 Z^2}{|\mathbf{r}^{ll'}|} - \sum_x \frac{e^2 Z}{|\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}_x^l|} - \sum_{x'} \frac{e^2 Z}{|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}_{x'}^{l'}|} + \sum_{xx'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_x^l - \mathbf{r}_{x'}^{l'}|}, \quad (\text{A } 2)$$

где $\mathbf{r}^l$ – радиус-вектор l -го атома;

$\mathbf{r}_x^l$ – радиус-вектор x -го электрона l -го атома;

$\hat{\mathbf{P}}^l$ – оператор дипольного момента l -го атома:

$$\hat{\mathbf{P}}^2 = e \sum_x \mathbf{r}_x^l.$$

В последнем равенстве $\mathbf{P}^l$ – среднее значение оператора дипольного момента атома l на функции ψ^l (1.20).

Далее мы вычислим $\bar{H}$ на функции Ψ (1.23) и обнаружим его условный минимум при $\int |\Psi|^2 d\tau = 1$ и неизменных значениях всех $\mathbf{P}^l$, как в [43, 44].

В итоге для кристаллов инертных газов в [46] получена запись потенциальной энергии $\bar{H}_{min}$ в адиабатическом приближении с учетом рассматриваемой деформации оболочек, и вместе с тем – силы Ван-дер-Ваальса $-\frac{1}{2} \sum_{l''} \frac{C}{|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''}|^6}$.

Составим систему уравнений $\frac{\partial \bar{H}}{\partial \mathbf{P}^l} = 0$, которые дадут абсолютный $\min \bar{H}$. Вместе с тем, $\mathbf{P}^l$ оставляем в качестве дополнительных параметров до крайнего шага – нахождения динамических уравнений колебаний, так как операция исключения $\mathbf{P}^l$ из всех уравнений технически довольно трудна.

При расчете среднего значения от $\hat{H}^l$ сохраняем члены порядка не более λ^3 . c_i^l и $c_{ij}^{l''}$ обладают порядком не меньше λ , как станет понятно далее. Следовательно, произведением четырех и более таких коэффициентов можно пренебрегать. Интегралы неортогональностей, которые принимают участие при ортогонализации ψ^l различных узлов, станет тоже полагать порядка λ .

С учетом описанного выше:

$$\sum_l \bar{H}^l = \sum_l \left\{ E_0 + \sum_i \left[|c_i^l|^2 (E_i - E_0) + \lambda^2 (c_i^l \alpha_i + c.c.) \right] + \right. \\ \left. + 2 \sum_{l'ij} \left[c_{ij}^{l'} c_i^{l'*} c_j^{l'*} (E_i - E_0) + c.c. + |c_{ij}^{l'}|^2 (E_i - E_0) \right] \right\}, \quad (\text{A } 3)$$

где $\lambda^2 \alpha_i = \int \psi_0^l * \hat{H}^l \psi_i^l d\tau = \langle 0 | \hat{H}^l | i \rangle$.

Во время расчета среднего значения от $\hat{H}^{l'}$ выгодно записать его приближенно через сумму диполь-дипольного взаимодействия. Диполь-дипольное взаимодействие получено путем разложения (A 2) в степенной ряд $r_x^l / r^{l'} \ll 1$ до членов, имеющих второй порядок

$$H_{lr}^{l'} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^l \hat{\mathbf{p}}^{l'}}{|\mathbf{r}^{l'}|^3} - 3 \frac{(\hat{\mathbf{p}}^l \mathbf{r}^{l'}) (\hat{\mathbf{p}}^{l'} \mathbf{r}^{l'})}{|\mathbf{r}^{l'}|^5} \quad (\text{A } 4)$$

и $H_{sr}^{l'}$ (ним разрешено пренебречь на огромных расстояниях ($r^{l'} \gg a$) между атомами). В процессе интегрирования на детерминантных функциях $H_{sr}^{l'}$ представляет 2 интеграла: обменный (в этом случае сохраняем только для ближайших соседей) и кулоновский. Обозначим их вместе символом $\langle \dots | H_{sr}^{l'} | \dots \rangle$ (точки нужно заменить номерами i, j функций l -го и l' -го узлов. Матричный элемент берется между этими узлами).

В процессе усреднения диполь-дипольного взаимодействия, которое имеет порядок λ^3 , в первом приближении ограничимся дипольными моментами $\mathbf{P}^l$ (1.20). Тогда, если сохранить те члены, которые содержат пару множителей c_i^l и $c_{ij}^{l'}$, получим:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \sum_{ll'} \bar{H}^{ll'} = \frac{1}{2} \sum_{ll'} \left\{ \begin{aligned}
& \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + 2 \sum_i \left[c_i^l \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle + c.c. \right] + \\
& 2 \sum_i |c_i^l|^2 \langle i0 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle + \sum_{ij} \left[c_{ij}^{ll'} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | ij \rangle + c.c. \right] + \\
& 2 \sum_{l''ij} \left[c_{ij}^{ll''} c_j^{l''*} \langle 00 | H_{sr}^{ll''} | i0 \rangle + c.c. \right] + 2 \sum_{l''ij} |c_{ij}^{ll''}|^2 \left(\langle i0 | H_{sr}^{ll''} | i0 \rangle - \langle 00 | H_{sr}^{ll''} | 00 \rangle \right) + \\
& \frac{\hat{\mathbf{P}}^l \hat{\mathbf{P}}^{l'}}{|\mathbf{r}^{ll'}|^3} - 3 \frac{(\hat{\mathbf{P}}^l \mathbf{r}^{ll'}) (\hat{\mathbf{P}}^{l'} \mathbf{r}^{ll'})}{|\mathbf{r}^{ll'}|^5} + 2 \sum_{i \neq j} c_i^{l'*} c_j^l \langle i0 | H_{sr}^{ll'} | j0 \rangle + \\
& \sum_{ij} \left[c_i^l c_j^{l'} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | ij \rangle + c_i^{l'*} c_j^{l'} \langle i0 | H_{sr}^{ll'} | 0j \rangle + c.c. \right] + \\
& \sum_{ij} \left[c_{ij}^{ll''} \langle 00 | H_{sr}^{ll''} | ij \rangle + c.c. \right] + \sum_{ijn \neq i} \left[c_{ij}^{ll''} c_n^{l''*} \langle n0 | H_{sr}^{ll''} + H_{lr}^{ll''} | ij \rangle + c.c. \right] + \\
& \sum_{l''} \sum_{ijn} \left[c_{ij}^{ll''*} c_{nj}^{ll''} \langle i0 | H_{sr}^{ll''} | n0 \rangle + c.c. \right] + \\
& \sum_{l''} \sum_{ijm} \left[c_{ij}^{ll''*} c_{jm}^{ll''} \langle i0 | H_{sr}^{ll''} + H_{lr}^{ll''} | 0m \rangle + c.c. \right] + \\
& \sum_{ij} |c_{ij}^{ll'}|^2 \left(\langle ij | H_{sr}^{ll'} | ij \rangle - \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | 00 \rangle \right) + \\
& \frac{1}{2} \sum_{ijnm} \left[c_{ij}^{ll''*} c_{nm}^{ll''} \langle ij | H_{sr}^{ll''} + H_{lr}^{ll''} | nm \rangle + c.c. \right]
\end{aligned} \right\}
\end{aligned}
\tag{A 5}$$

Энергия кристалла в поле $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$:

$$-\sum_l \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) \mathbf{P}^l \tag{A 6}$$

В (А 6) среднее значение оператора дипольного момента $\mathbf{P}^l$ берется в приближении λ и λ^2 то есть (см. А 14 – А 16)

$$\mathbf{P}^l = \sum_i (c_i^l \mathbf{B}_{0i}^l + c.c.) + \sum_{ij} c_i^{l'*} c_j^l \mathbf{B}_{ij}^l + \sum_{l'} \sum_{ij} (c_i^{l'*} c_{ij}^{ll'} \mathbf{B}_{0i}^l + c.c.), \tag{A 7}$$

где введено обозначение

$$\mathbf{B}_{ij}^l = \langle i | \hat{\mathbf{P}}^l | j \rangle. \quad (\text{A } 8)$$

В результате:

$$\langle ij | H_{sr}^{ll'} + H_{lr}^{ll'} | nm \rangle = \int \psi_i^{l*}(r) \psi_j^{l'*}(r') \hat{H}^{ll'} (\psi_n^l(r) \psi_m^{l'}(r') - \psi_m^{l'}(r) \psi_n^l(r')) d\tau d\tau' \quad (\text{A } 9)$$

После суммирования членов гамильтониана, определяем параметры c_i^l и $c_{ij}^{ll'}$ с помощью следующих условий:

$$\frac{\partial}{\partial c_i^l} \left[\bar{H} + \sum_{l'} \boldsymbol{\theta}_{l'} \mathbf{P}^{l'} \right] = 0; \quad \frac{\partial}{\partial c_{ij}^{ll'}} \left[\bar{H} + \sum_{l'} \boldsymbol{\theta}_{l'} \mathbf{P}^{l'} \right] = 0, \quad (\text{A } 10)$$

где $\boldsymbol{\theta}_{l'}$ – Лагранжевый множитель (векторный). Так как нас интересует основное состояние электронной подсистемы (не имеющее тока), все ψ -функции, а также коэффициенты c_i^l , $c_{ij}^{ll'}$ являются реальными. Тогда первая группа уравнений (A 10) примет вид:

$$\begin{aligned} & \Delta_i c_i^l + \lambda^2 \alpha_i + \lambda \sum_{l'} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle + \lambda \sum_{l'n} c_{ni}^{l'n} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + \\ & \sum_{l'j} c_{ij}^{ll'} c_i^{l'} (\Delta_i + \Delta_j) + \frac{\lambda}{2} \sum_{l'j} c_j^l (\langle i0 | H_{sr}^{ll'} | j0 \rangle + \langle j0 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle) + \\ & \lambda \sum_{l'j} c_j^{l'} (\langle 00 | H_{sr}^{ll'} | ij \rangle + \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | ij \rangle) + \\ & \lambda \sum_{l'nj} c_{nj}^{ll'} \langle i0 | H_{sr}^{ll'} + H_{lr}^{ll'} | nj \rangle + \sum_{l'j} \boldsymbol{\theta}_{l'} \mathbf{B}_{0j}^{l'} c_{ij}^{ll'} + \boldsymbol{\theta}_l \left(\mathbf{B}_{0i}^{l'} + \sum_n c_n^l \mathbf{B}_{in}^l \right) = 0. \end{aligned} \quad (\text{A } 11)$$

Здесь $\Delta_i = E_i - E_0$, а E_i – энергия i -го возбужденного состояния атома, E_0 – энергия основного состояния атома.

Систему нелинейных уравнений (A 10) в общем виде решить не представляется возможным. Воспользуемся методом последовательных приближений для поиска ее решения. Для этого подлежащие определению c_i^l , $c_{ij}^{ll'}$, а также $\boldsymbol{\theta}_l$, представим в виде рядов

$$\begin{aligned}
c_i^l &= c_i^{l(0)} + \lambda c_i^{l(1)} + \lambda^2 c_i^{l(2)} + \dots \\
c_{ij}^{ll'} &= c_{ij}^{ll'(0)} + \lambda c_{ij}^{ll'(1)} + \lambda^2 c_{ij}^{ll'(2)} + \dots \\
\theta_l &= \theta_l^{(0)} + \lambda \theta_l^{(1)} + \lambda^2 \theta_l^{(2)} + \dots
\end{aligned} \tag{A 12}$$

Если атомы не взаимодействуют с полем $\mathbf{E}_0$, то будут также отсутствовать и $\mathbf{P}^l$, следовательно, коэффициенты c_i^l , $c_{ij}^{ll'}$ станут равными нулю. Таким образом, разложение коэффициентов c_i^l , $c_{ij}^{ll'}$ по степеням λ (так же, как и величина θ_l) стартует с членов первого порядка, то есть

$$c_i^{l(0)} = c_{ij}^{ll'(0)} = \theta_l^{(0)} \equiv 0. \tag{A 13}$$

Везде далее мы ограничимся в (П 1.10) членами порядка λ^2 включительно, для того, чтобы рассмотреть $\min \bar{H}$ до членов порядка λ^3 включительно. Кроме (A 12) учтем, что

$$\mathbf{P}^l = \lambda \mathbf{P}^{l(1)} + \lambda^2 \mathbf{P}^{l(2)}, \tag{A 14}$$

где

$$\mathbf{P}^{l(1)} = - \sum_i (c_i^{l(1)} \mathbf{B}_{0i}^l + c.c.) \tag{A 15}$$

$$\mathbf{P}^{l(2)} = - \left[\sum_i (c_i^{l(2)} \mathbf{B}_{0i}^l + c.c.) + \sum_{in} c_i^{l(1)*} c_n^{l(1)} \mathbf{B}_{in}^l + \sum_{l'ij} (c_j^{l(1)*} c_{ij}^{ll'(1)} \mathbf{B}_{0i}^l + c.c.) + \sum_{l'ijn} (c_{ij}^{ll'(1)*} c_{nj}^{ll'(1)} \mathbf{B}_{in}^l) \right]. \tag{A 16}$$

Последующие расчеты $\bar{H}$ демонстрируют, что члены в $c_{ij}^{ll'}$ порядка λ^2 сократятся и, следовательно, выражения для $c_{ij}^{ll'}$ можно брать в первом порядке по λ . Подобным образом поступим для второй группы уравнений (A 10).

Рассматривая $c_{ij}^{ll'}$ порядка λ вторая группа уравнений (A 10) станет

$$(\Delta_i + \Delta_j) c_{ij}^{l'(1)} + \frac{\lambda}{2} (\langle 00 | H_{sr}^{l''} + H_{lr}^{l''} | ij \rangle + \langle 00 | H_{sr}^{l''} + H_{lr}^{l''} | ji \rangle) = 0 \quad (\text{A } 17)$$

Решение (A 11) и (A 17) в первом порядке по λ записываются следующим образом:

$$c_i^{l(1)} = -\frac{1}{\Delta_i} \left[\mathbf{B}_{0i}^{l'} \boldsymbol{\theta}_l^{(1)} + \sum_{l'} \langle 00 | H_{sr}^{l''} | i0 \rangle \right], \quad (\text{A } 18)$$

$$c_{ij}^{l'(1)} = -\frac{1}{2(\Delta_i + \Delta_j)} \left[\langle 00 | H_{sr}^{l''} + H_{lr}^{l''} | ij \rangle + \langle 00 | H_{sr}^{l''} + H_{lr}^{l''} | ji \rangle \right]. \quad (\text{A } 19)$$

Последние равенства подставим в (A 7), найдем $\boldsymbol{\theta}_l$ через $\mathbf{P}^l$:

$$\boldsymbol{\theta}_l^{(1)} = -\frac{1}{2} \mathbf{P}^{l(1)} - \boldsymbol{\beta}^l; \quad \alpha = 2 \sum_i \Delta_i^{-1} (\mathbf{B}_{0ix}^l)^2 \quad (\text{A } 20)$$

$$2 \sum_i \Delta_i^{-1} \mathbf{B}_{0ix}^l \mathbf{B}_{0iy}^l = \alpha \delta_{xy} \quad (\text{A } 21)$$

$$\boldsymbol{\beta}^l = \sum_{l'} \boldsymbol{\beta}^{l'} = \sum_{l'} \frac{2}{\alpha} \sum_i \Delta_i^{-1} \mathbf{B}_{0i}^l \langle 00 | H_{sr}^{l''} | i0 \rangle \quad (\text{A } 22)$$

$$c_i^{l(1)} = \frac{1}{\alpha \Delta_i} \mathbf{P}^l \mathbf{B}_{0i}^l + \frac{1}{\Delta_i} \mathbf{B}_{0i}^l \boldsymbol{\beta}^l - \frac{1}{\Delta_i} \sum_{l'} \langle 00 | H_{sr}^{l''} | i0 \rangle \quad (\text{A } 23)$$

В (A 19) положим

$$\langle 00 | H_{lr}^{l''} | ij \rangle \approx \langle 00 | H_{sr}^{l''} | ij \rangle = \frac{\mathbf{B}_{0i}^l \mathbf{B}_{0j}^{l'}}{|\mathbf{r}^{l''}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{B}_{0i}^l \mathbf{r}^{l''})(\mathbf{B}_{0j}^{l'} \mathbf{r}^{l''})}{|\mathbf{r}^{l''}|^5}. \quad (\text{A } 24)$$

Определим $c_i^{l(2)}$ путем сравнения коэффициентов при λ^2 в (A 11). Ограничимся только членами с диполь-дипольным взаимодействием в выражении для $c_i^{l(2)}$, поскольку учет короткодействия в обмене приведет к поправочным (и несущественным) членам $\sim \lambda^3$. Члены $(n \neq j) \sim \langle n | \hat{H}^l | j \rangle$ не будем учитывать по той же причине. Таким образом

$$\begin{aligned}
c_i^{l(2)} = \Delta_i^{-1} & \left\{ \sum_{l'j} \frac{\mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}_{0j}^{l'}}{\Delta_j \alpha} \langle 0j | H_{sr}^{l''} | i0 \rangle + \sum_{l'nm} \frac{\langle 00 | H_{lr}^{l''} | nm \rangle \langle nm | H_{lr}^{l''} | 00 \rangle}{\Delta_n + \Delta_m} + \right. \\
& \left. + \sum_n \frac{(\mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}_{ni}^l)(\mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}_{0n}^l)}{\Delta_n \alpha^2} + \sum_{l'j} \frac{\langle 00 | H_{lr}^{l''} | ij \rangle \mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}_{0j}^{l'}}{\Delta_i + \Delta_j \alpha} \right\} - \\
& - \frac{\mathbf{B}_{0j}^{l'}}{\Delta_j \alpha} \sum_x \frac{2\mathbf{B}_{0x}^l}{\Delta_x} \left\{ \sum_{l'j} \frac{\mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}_{0j}^{l'}}{\Delta_j \alpha} \langle 0j | H_{lr}^{l''} | x0 \rangle + \sum_{l'nm} \frac{\langle 00 | H_{lr}^{l''} | nm \rangle \langle nm | H_{lr}^{l''} | x0 \rangle}{\Delta_n + \Delta_m} + \right. \\
& \left. + \sum_n \frac{(\mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}_{nx}^l)(\mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}_{0n}^l)}{\Delta_n \alpha^2} + \sum_{l'j} \frac{\mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}_{0j}^{l'}}{\alpha} \frac{\langle 00 | H_{lr}^{l''} | xj \rangle}{\Delta_x + \Delta_j} \right\} - \\
& - \frac{\mathbf{B}_{0j}^{l'} \mathbf{P}^{l(2)}}{\alpha \Delta_i} - \sum_{nm} \frac{(\mathbf{B}_{nm}^l \mathbf{B}_{0i}^l)(\mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}_{0m}^l)(\mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}_{0n}^l)}{\alpha^3 \Delta_i \Delta_n \Delta_m} - 2 \sum_{l'jn} \frac{(\mathbf{B}_{0i}^l \mathbf{B}_{0n}^l)(\mathbf{P}^{l'(1)} \mathbf{B}_{0j}^l) \langle jn | H_{lr}^{l''} | 00 \rangle}{\alpha^2 \Delta_i \Delta_j (\Delta_i + \Delta_j)} - \\
& - \sum_{l'jnm} \frac{(\mathbf{B}_{nm}^l \mathbf{B}_{0i}^l) \langle mj | H_{sr}^{l''} | 00 \rangle \langle 00 | H_{sr}^{l''} | nj \rangle}{\alpha \Delta_i (\Delta_j + \Delta_m) (\Delta_j + \Delta_n)}.
\end{aligned} \tag{A 25}$$

Подставляя разложения (А 12) в (А 3), (А 5) переписываем его в следующем варианте:

$$\bar{H} \approx \sum_l E_0 + \frac{\lambda}{2} \sum_{l''} \langle 00 | H^{l''} | 00 \rangle + \lambda^2 \bar{H}_2 + \lambda^3 \bar{H}_3 \tag{A 26}$$

$$\bar{H}_2 = \sum_l \left\{ \sum_i \left[2c_i^{l(1)} \left(\alpha_i + \sum_{l'} \langle 00 | H_{sr}^{l''} | i0 \rangle + (c_i^{l(1)})^2 \Delta_i \right) \right] + \right. \\
\left. + \sum_{l'ij} \left[(c_{ij}^{l''(1)})^2 \Delta_i + c_{ij}^{l''(1)} \langle 00 | H_{lr}^{l''} | ij \rangle \right] \right\} \tag{A 27}$$

$$\bar{H}_3 \approx \sum_l \left\{ \sum_i 2c_i^{l(2)} c_i^{l(1)} \Delta_i + \sum_{l'} \left[\sum_{ij} c_i^{l(1)} c_j^{l'(1)} \langle i0 | H_{sr}^{l''} | 0j \rangle + \sum_{inm} c_i^{l(1)} c_{nm}^{l''(1)} \langle i0 | H_{lr}^{l''} | nm \rangle + \right. \right. \\
\left. \left. + \sum_{l'ijn} c_{ij}^{l''(1)} c_{jn}^{l''(1)} \langle i0 | H_{lr}^{l''} | 0n \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq n, m} c_{ij}^{l''(1)} c_{nm}^{l''(1)} \langle ij | H_{lr}^{l''} | nm \rangle \right] \right\} \tag{A 28}$$

При этом в $\bar{H}_3$ мы также не учитываем никакие взаимодействия, за исключением диполь-дипольного.

Итак, подставляя выражения для $c_i^{l(1)}$, $c_{ij}^{ll'(1)}$ и $c_i^{l(2)}$ в (А 26) – (А 28), определим итоговую приближенную потенциальную энергию для кристаллов инертных газов.

$$U = \min \bar{H} = \sum_l \left\{ \begin{aligned} & E_0 + \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \frac{1}{2} \left[\sum_{l'}^{(n)} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + \alpha \left(\sum_{l'}^{(n)} \boldsymbol{\beta}^{ll'} \right)^2 - \right. \\ & \left. - 2 \sum_i \Delta_i^{-1} \left(\sum_{l'}^{(n)} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle \right)^2 \right] - \\ & \frac{1}{2} \sum_{l'l''} U_{lr}^{ll''} - \frac{1}{2} \sum_{l'} \frac{3\Delta\alpha^2}{4} \frac{1}{|\mathbf{r}^{ll'}|^6} + \\ & \frac{1}{2} \sum_{l'} \left[\frac{\mathbf{P}^l \mathbf{P}^{l'}}{|\mathbf{r}^{ll'}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{P}^l \mathbf{r}^{ll'}) (\mathbf{P}^{l'} \mathbf{r}^{ll'})}{|\mathbf{r}^{ll'}|^5} \right] + \sum_{l'}^{(n)} \mathbf{P}^l \boldsymbol{\gamma}^{ll'} + \\ & \frac{1}{2} \sum_{l'}^{(n)} \frac{\langle 00 | H_{lr}^{ll'} | ij \rangle \langle ij | H_{lr}^{ll'} | nm \rangle \langle nm | H_{lr}^{ll'} | 00 \rangle}{4\Delta^2} + \\ & + \sum_{in} \frac{(\mathbf{P}^l \mathbf{B}_{0i}^l) (\mathbf{P}^l \mathbf{B}_{in}^l) (\mathbf{P}^l \mathbf{B}_{0n}^l)}{\alpha^3 \Delta^2} \end{aligned} \right\}, \quad (\text{А } 29)$$

где

$$\boldsymbol{\gamma}^{ll'} = \frac{1}{2} \sum_{in} \Delta^{-1} \left\{ \begin{aligned} & \mathbf{B}_{in}^l \left[-3 \frac{(\mathbf{B}_{0i}^l \mathbf{r}^{ll'}) (\mathbf{B}_{0n}^l \mathbf{r}^{ll'})}{|\mathbf{r}^{ll'}|^5} + \frac{(\mathbf{B}_{0i}^l \mathbf{B}_{0n}^l)}{|\mathbf{r}^{ll'}|^3} \right] + \\ & + \mathbf{B}_{0i}^l \left[-3 \frac{(\mathbf{B}_{in}^l \mathbf{r}^{ll'}) (\mathbf{B}_{0n}^l \mathbf{r}^{ll'})}{|\mathbf{r}^{ll'}|^5} + \frac{(\mathbf{B}_{in}^l \mathbf{B}_{0n}^l)}{|\mathbf{r}^{ll'}|^3} \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{А } 30)$$

$$\mathbf{B}_{in}^l = \langle i | H^l | n \rangle \quad (\text{А } 31)$$

$$U_{lr}^{ll''} = \frac{\Delta\alpha^3}{2} \left(|\mathbf{r}^{ll''}| |\mathbf{r}^{ll''}| |\mathbf{r}^{l'l''}| \right)^{-3} \left\{ 1 - \frac{9}{8} \left[\frac{(\mathbf{r}^{ll''} \mathbf{r}^{ll''})^2}{|\mathbf{r}^{ll''}|^2 |\mathbf{r}^{ll''}|^2} + \frac{(\mathbf{r}^{ll''} \mathbf{r}^{l'l''})^2}{|\mathbf{r}^{ll''}|^2 |\mathbf{r}^{l'l''}|^2} + \frac{(\mathbf{r}^{ll''} \mathbf{r}^{l'l''})^2}{|\mathbf{r}^{ll''}|^2 |\mathbf{r}^{l'l''}|^2} \right] + \right. \\ \left. + \frac{27}{8} \frac{(\mathbf{r}^{ll''} \mathbf{r}^{ll''})(\mathbf{r}^{ll''} \mathbf{r}^{l'l''})(\mathbf{r}^{ll''} \mathbf{r}^{l'l''})}{|\mathbf{r}^{ll''}|^2 |\mathbf{r}^{ll''}|^2 |\mathbf{r}^{l'l''}|^2} \right\} \quad (\text{A } 32)$$

В выводе (А 29) было использовано допущение, выдвинутое автором [2], то есть предполагается, что возбужденные состояния, дающие соответствующий вклад в вышеизложенные типы взаимодействий, лежат в достаточно нешироких энергетических интервалах $\Delta E_i \ll E_i - E_i$. Тогда приближенно можно считать, что $\Delta_i \approx \Delta$. При этом члены $\sim \lambda^3$, которые содержат $\mathbf{P}^{l(1)} \mathbf{P}^{l(2)}$, а также $\beta^l \mathbf{P}^{l(2)}$, дополняют слагаемые $\sim \lambda^2$, которые, в свою очередь, содержат $(\mathbf{P}^{l(1)})^2$ и $\beta^l \mathbf{P}^{l(1)}$ к виду, который содержит полные дипольные моменты

$$\mathbf{P}^l = \lambda \mathbf{P}^{l(1)} + \lambda^2 \mathbf{P}^{l(2)}$$

Из всех слагаемых $\sim \lambda^3$ имеются диполь-дипольные силы и слагаемые в том же виде, что и для членов λ^2 (включение их в гамильтониан $\bar{H}$ сводится к переопределению α , β^l — членов короткодействующего взаимодействия и трехчастичного взаимодействия).

Выражения

$$\sum_{ll''} \mathbf{P}^l \gamma^{ll''} \text{ и } \frac{1}{2} \sum_{\substack{ll'' \\ i \neq n \\ j \neq m}}^{(n)} \frac{\langle 00 | H_{lr}^{ll''} | ij \rangle \langle ij | H_{lr}^{ll''} | nm \rangle \langle nm | H_{lr}^{ll''} | 00 \rangle}{4\Delta^2}, \quad (\text{A } 33)$$

входящие в (А 29) как слагаемые, в действительности будут равными нулю. В самом деле (см. (А 30) и (А 33)), в (А 30) индексы i, n , а в (А 33)

i, j, n, m рассматриваются как индексы промежуточных состояний. Тогда из (А 30) получим:

$$\gamma_{ll'}^\alpha \sim \sum_{\chi_1 \chi_2 \chi_3} \langle 0 | x_{\chi_1 \alpha}^l x_{\chi_2 \beta}^l x_{\chi_3 \gamma}^l | 0 \rangle = A_{\alpha \beta \gamma}^l,$$

а из (А 33) –

$$\sum_{ijnm} \langle 00 | H_{lr}^{ll'} | ij \rangle \langle ij | H_{lr}^{ll'} | nm \rangle \langle nm | H_{lr}^{ll'} | 00 \rangle \sim A_{\alpha \beta \gamma}^l A_{\delta \mu \nu}^{l'}.$$

Здесь $\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$, $x_{\chi \alpha}^l$ – α -компонента $\mathbf{r}_\chi^l$. Так как функции основных состояний атома Ψ_0^l кубической симметрии величины, то $A_{\alpha \beta \gamma}^l = 0$. По аналогии, представим последнее слагаемое в (А 29) следующим образом:

$$P_\alpha^l P_\beta^l P_\gamma^l A_{\alpha \beta \gamma}^l.$$

Совершенно аналогично, оно также равно нулю.

Таким образом, в результате имеем:

$$\begin{aligned} U = \min \bar{H} \approx const + \\ \sum_l \left\{ \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \sum_{l'}^{(n)} \boldsymbol{\beta}^{ll'} \mathbf{P}^l - \frac{1}{2} \left[\sum_{l'} \frac{C}{|\mathbf{r}^{ll'}|^6} + \left(3 \frac{(\mathbf{P}^l \mathbf{r}^{ll'}) (\mathbf{P}^{l'} \mathbf{r}^{ll'})}{|\mathbf{r}^{ll'}|^5} - \frac{\mathbf{P}^l \mathbf{P}^{l'}}{|\mathbf{r}^{ll'}|^3} \right) \right] + \frac{1}{2} \sum_{l'}^{(n)} U_{sr}(\mathbf{r}^{ll'}) \right\} \\ - \frac{1}{2} \sum_{ll''} U_{lr}^{ll''} - \sum_l \mathbf{E}_0(\mathbf{r}^l) \mathbf{P}^l, \end{aligned} \quad (\text{А } 34)$$

где

$$\sum_{l'}^{(n)} U_{sr}(\mathbf{r}^{ll'}) = \sum_{l'} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | 00 \rangle + \alpha (\boldsymbol{\beta}^l)^2 - 2 \sum_i \Delta_i^{-1} \left(\sum_{l'}^{(n)} \langle 00 | H_{sr}^{ll'} | i0 \rangle \right)^2 \quad (\text{А } 35)$$

Из общего вида последнего выражения видно, что отличие от прежних результатов состоит исключительно в добавлении сил Ван-дер-Ваальса.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б – Параметры Ne–Xe (короткодействующий потенциал отталкивания V_{sr} , поляризуемость атома A , взаимодействие Ван-дер-Ваальса B , первая (H , G) и вторая (E , F) производные короткодействующего потенциала отталкивания для равновесных состояний первых и вторых соседей, соответственно, параметры обменно-дипольных сил h и g) в зависимости от сжатия

$\Delta V/V_0$	p(ГПа)	Z(а.е.)	$a \cdot 10^8$ (см)	$ S \cdot 10^2$	$V_{sr} \cdot 10^4$	A	B	H	G	F	E	g	h
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ne													
0	0.1260	5,9520	2.231	0.812	0,4400	0.0352	4.2400	-1.2800	9.19000	-0.1300	1.0000	-8.5467	2.9952
0,1	0.3960	5,7466	2.154	1.080	0,6992	0.0605	5.0600	-1.8600	13.3300	-0.2000	1.4640	-12.397	4.3524
0,2	0.9980	5,5223	2.071	1.350	1,1838	0.1072	6.1600	-2.8300	20.1000	-0.3000	2.2100	-18.693	6.6222
0,3	2.4020	5,2848	1.981	1.750	2,1549	0.1933	7.6900	-4.5300	31.7300	-0.4800	3.5100	-29.509	10.600
0,4	5.9110	5,0201	1.882	2.280	4,2681	0.3530	9.9400	-7.7200	52.9300	-0.8300	5.9200	-49.225	18.065
0,5	15.644	4,7241	1.771	3.100	9,3585	0.7742	13.470	-14.220	94.4700	-1.5400	10.850	-87.857	33.275
0.55	26.589	4.5611	1.707	3.623	14.511	1.1400	16.059	-20.001	130.189	-2.1950	15.299	-121.08	46.802
0.56	29.698	4.5270	1.694	3.743	15.909	1.2500	16.673	-21.486	139.211	-2.3659	16.452	-129.47	50.277
0.57	33.227	4.4925	1.681	3.869	17.469	1.3700	17.324	-23.111	149.012	-2.5533	17.717	-138.58	54.080
0.58	37.241	4.4574	1.668	4.001	19.211	1.5000	18.017	-24.889	159.671	-2.7599	19.108	-148.49	58.240
0.59	41.818	4.4217	1.655	4.139	21.161	1.6200	18.755	-26.838	171.282	-2.9882	20.640	-159.29	62.801
0,6	47.049	4,3855	1.644	4.300	23,348	1.8078	19.540	-28.980	183.950	-3.2400	22.330	-171.07	67.813
0.62	59.932	4.3111	1.613	4.595	28.575	2.1300	21.287	-33.928	212.909	-3.8328	26.285	-198.01	79.392
0.64	77.043	4.2341	1.584	4.939	35.235	2.3100	23.295	-39.959	247.690	-4.5689	31.173	-230.35	93.504
0.65	87.680	4.1946	1.570	5.125	39.243	2.6850	24.414	-43.470	267.700	-5.0045	34.054	-248.96	101.72
0.66	100.05	4.1542	1.554	5.320	43.801	2.9000	25.623	-47.368	289.743	-5.4943	37.285	-269.46	110.84
0.67	114.50	4.1131	1.539	5.527	48.995	3.1900	26.930	-51.707	314.070	-6.0467	40.918	-292.09	120.99
0.68	131.43	4.0711	1.523	5.745	54.932	3.5000	28.347	-56.547	340.976	-6.6718	45.016	-317.11	132.32
0,7	174.86	3,9845	1.489	6.400	69,562	4.4017	31.570	-68.030	403.930	-8.1900	54.940	-375.66	159.19

Продолжение табл. Б

0.72	236.06	3.8939	1.457	6.751	89.033	5.7200	35.413	-82.533	482.004	-10.180	67.809	-448.26	193.13
0.74	324.01	3.7989	1.422	7.351	115.32	7.4000	40.069	-101.09	579.892	-12.830	84.842	-539.30	236.55
0.76	453.33	3.6988	1.384	8.031	151.36	9.2200	45.787	-125.13	704.132	-16.432	107.79	-654.84	292.80
0.78	648.58	3.5931	1.345	8.805	201.69	11.200	52.932	-156.78	864.087	-21.439	139.36	-803.60	366.87
0,8	952.78	3,4808	1.303	9.800	273,47	13.024	62.050	-199.20	1073.53	-28.580	183.90	-998.38	466.13
Ar													
0	0.0160	7,0968	2,656	2,643	2,0700	0,0866	15.610	-4.7000	38.5800	-0.0300	0.4200	-10.070	3.1200
0,1	0.5070	6,8520	2,564	3,218	3,6744	0,1425	18.600	-7.3600	57.6000	-0.0700	0.8200	-15.040	4.9000
0,2	1.6500	6,5882	2,465	3,973	6,6362	0,2444	22.640	-11.810	88.1300	-0.1500	1.6500	-23.000	7.8600
0.246	2.6084	6.4595	2.417	4.399	8.7880	0.3180	24.987	-14.825	108.256	-0.2083	2.2757	-28.255	9.8587
0,3	4.3580	6,3013	2,358	4,984	12,336	0,4396	28.280	-19.540	139.190	-0.3200	3.3900	-36.330	13.000
0,4	11.127	5,9857	2,240	6,368	23,933	0,8372	36.570	-33.790	229.370	-0.7500	7.3800	-59.860	22.470
0,5	29.705	5,6328	2,108	8,308	49,398	1,7098	49.550	-61.980	400.800	-1.8800	17.290	-104.61	41.220
0.55	50.404	5.4385	2.035	9.574	73.261	2.5230	59.062	-86.504	545.728	-3.1082	27.480	-142.44	57.525
0.56	56.264	5.3979	2.020	9.858	79.518	2.7350	61.316	-92.746	582.175	-3.4483	30.260	-151.95	61.676
0.57	62.907	5.3567	2.004	10.15	86.410	2.9700	63.711	-99.546	621.724	-3.8311	33.366	-162.27	66.198
0.58	70.455	5.3149	1.989	10.46	94.011	3.2260	66.260	-106.97	664.709	-4.2626	36.844	-173.49	71.134
0.59	79.054	5.2723	1.973	10.78	102.41	3.5100	68.975	-115.08	711.504	-4.7501	40.746	-185.73	76.529
0,6	88.875	5,2290	1,957	11,11	111,71	3,8255	71.870	-123.97	762.540	-5.3000	45.130	-199.02	82.440
0.62	113.04	5.1405	1.924	11.82	133.47	4.5516	78.287	-144.43	879.326	-6.6400	57.588	-229.50	96.046
0.64	145.11	5.0487	1.889	12.58	160.46	5.4472	85.669	-169.26	1019.86	-8.3791	69.152	-266.18	112.56
0.65	165.05	5.0015	1.872	12.99	176.37	5.9708	89.788	-183.67	1100.93	-9.4420	77.316	-287.34	122.14
0.66	188.26	4.9534	1.854	13.41	194.20	6.5545	94.232	-199.65	1190.47	-10.664	86.633	-310.71	132.77
0.67	215.36	4.9043	1.835	13.86	214.24	7.2072	99.039	-217.42	1289.59	-12.072	97.300	-336.58	144.58
0.68	247.16	4.8543	1.816	14.32	236.81	7.9044	104.25	-237.23	1399.63	-13.700	109.55	-365.31	157.76
0,7	328.95	4,7509	1,778	15,30	291,20	9,6605	116.09	-284.19	1658.95	-17.790	140.00	-432.98	188.98
0.72	444.70	4.6430	1.737	16.37	361.46	11.863	130.24	-343.65	1984.54	-23.387	181.07	-517.97	228.52
0.74	612.17	4.5297	1.695	17.54	453.48	14.657	147.36	-419.99	2399.33	-31.176	237.44	-626.22	279.30
0.76	860.70	4.4104	1.650	18.82	575.90	18.293	168.39	-519.68	2936.74	-42.239	316.38	-766.49	345.59
0.78	1240.7	4.2843	1.603	20.21	741.69	23.005	194.67	-652.40	3646.98	-58.325	429.52	-951.86	433.85
0,8	1842.9	4,1503	1,553	21,72	970,96	29,222	228.18	-833.25	4608.07	-82.370	596.11	-1202.7	554.11

Продолжение табл. Б

Kr													
0	0.0032	7,5470	2,824	3,689	2,5900	0,1069	22.220	-6.7000	55.5000	-0.0040	0.3200	-11.300	3.1800
0,1	0.5430	7,2865	2,727	4,485	5,0369	0,1756	26.480	-10.500	80.8400	-0.0300	0.7600	-16.450	5.0000
0,2	1.7490	7,0060	2,622	5,508	9,5644	0,2980	32.000	-16.640	119.350	-0.1100	1.7100	-24.290	7.9000
0,3	4.4680	6,7010	2,508	6,849	18,183	0,5267	40.260	-26.830	179.630	-0.3000	3.7700	-36.560	12.740
0,4	10.870	6,3654	2,382	8,641	35,308	0,9780	52.050	-44.420	277.880	-0.7900	8.4000	-56.550	21.100
0,5	27.190	5,9900	2,242	11,08	71,525	1,9291	70.540	-76.560	447.440	-2.0800	19.036	-91.060	36.360
0.55	44.313	5.7833	2.164	12.64	104.30	2.7910	84.079	-102.69	579.961	-3.4413	30.030	-118.02	48.775
0.56	49.033	5.7402	2.148	12.98	112.76	3.0090	87.288	-109.13	612.167	-3.8123	32.863	-124.58	51.836
0.57	54.329	5.6964	2.132	13.34	122.01	3.2500	90.697	-116.07	646.682	-4.2269	35.993	-131.60	55.134
0.58	60.284	5.6519	2.115	13.71	132.16	3.5170	94.325	-123.56	683.723	-4.6907	39.459	-139.14	58.691
0.59	66.995	5.6066	2.098	14.09	143.30	3.8050	98.190	-131.65	723.533	-5.2104	43.301	-147.24	62.533
0,6	74.576	5,5607	2,081	14,48	155,55	4,1217	102.32	-140.40	766.380	-5.7900	47.560	-155.99	66.690
0.62	92.906	5.4664	2.045	15.33	183.92	4.8578	111.45	-160.17	862.469	-7.1872	57.588	-175.51	76.080
0.64	116.67	5.3688	2.009	16.22	218.60	5.7459	121.96	-183.53	974.945	-8.9604	70.068	-198.40	87.177
0.649	130.00	5.3228	1.9915	16.663	237.212	6.2201	127.36	-195.77	1032.99	-9.9405	76.857	-210.21	92.991
0.65	131.17	5.3186	1.990	16.70	238.82	6.2610	127.82	-196.82	1038.48	-10.026	77.446	-211.33	93.489
0.66	147.84	5.2675	1.971	17.19	261.32	6.8295	134.15	-211.35	1107.63	-11.234	85.728	-225.40	100.39
0.67	167.05	5.2153	1.952	17.70	286.39	7.4603	140.99	-227.27	1183.06	-12.609	95.047	-240.75	107.95
0.68	189.29	5.1621	1.932	18.23	314.42	8.1570	148.41	-244.75	1265.54	-14.177	105.56	-257.54	116.26
0,7	245.23	5,0522	1,891	19,34	381,12	9,8026	165.26	-285.25	1455.30	-18.020	130.91	-296.16	135.50
0.72	322.08	4.9373	1.848	20.55	465.85	11.844	185.40	-334.89	1685.91	-23.106	163.73	-343.08	159.07
0.74	429.73	4.8169	1.802	21.83	574.95	14.415	209.77	-396.49	1969.73	-29.918	206.77	-400.84	188.33
0.76	584.05	4.6901	1.755	23.21	717.56	17.640	239.71	-474.06	2324.18	-39.190	264.15	-472.97	225.18
0.78	811.28	4.5560	1.705	24.68	907.33	21.752	277.12	-573.39	2774.38	-52.046	342.10	-564.59	272.36
0,8	1156.7	4,4135	1,652	26,25	1165,2	27,076	324.83	-703.15	3357.77	-70.270	450.46	-683.30	334.00
Xe													
0	0.0340	8,1860	3,063	5,192	2,9200	0,1384	32.200	-9.6900	82.6200	-0.1300	0.4900	-12.890	4.0200
0.0967	0.5005	7.9131	2.961	6.136	6.0760	0.2141	38.147	-15.108	116.930	-0.1430	0.1812	-18.241	6.2699
0,1	0.5270	7,9035	2,958	6,248	6,2198	0,2227	38.380	-15.300	118.300	-0.1400	0.1600	-18.460	6.3600
0.1484	1.0005	7.7592	2.903	6.775	8.6961	0.2768	42.084	-19.111	140.775	-0.1379	0.1900	-21.961	7.9311

Окончание табл. Б

0,2	1.7400	7,5992	2,844	7,596	12,282	0,3703	46.700	-24.100	169.400	-0.1100	0.8100	-26.440	10.020
0.2904	4.0025	7.3015	2.732	9.028	22.125	0.5899	57.037	-36.461	234.808	-0.0234	3.0060	-36.630	15.131
0,3	4.3490	7,2684	2,720	9,344	23,537	0,6404	58.350	-38.100	243.110	-0.0500	3.3700	-37.920	15.810
0,4	10.096	6,9043	2,584	11,65	44,859	1,1618	75.440	-60.490	349.730	-0.6000	9.7600	-54.560	25.100
0.4551	16.006	6.6862	2.502	13.01	64.236	1.5960	88.576	-78.784	428.031	-1.3232	16.813	-66.770	32.530
0,5	23.454	6,4972	2,431	14,75	86,404	2,2335	102.23	-97.140	505.280	-2.3400	26.010	-78.820	40.320
0.55	36.372	6.2730	2.347	16.35	120.85	3.0520	121.85	-123.85	609.135	-4.2780	42.335	-95.025	51.399
0.56	39.801	6.2262	2.330	16.77	129.34	3.2820	126.50	-130.10	632.601	-4.8199	46.707	-98.686	53.991
0.57	43.594	6.1787	2.312	17.19	138.46	3.5290	131.44	-136.69	657.095	-5.4294	51.553	-102.51	56.728
0.58	47.796	6.1304	2.294	17.63	148.26	3.8000	136.70	-143.66	682.684	-6.1154	56.929	-106.50	59.618
0.59	52.462	6.0813	2.276	18.08	158.81	4.0920	142.30	-151.02	709.449	-6.8885	62.902	-110.67	62.672
0,6	57.653	6,0315	2,257	18,97	170,14	4,6216	148.28	-158.80	737.480	-7.7600	69.540	-115.04	65.900
0.62	69.904	5.9292	2.219	19.52	195.47	5.1505	161.51	-175.75	797.780	-9.8599	85.195	-124.45	72.934
0.622	75.000	5.9053	2.210	19.76	205.47	5.2940	165.00	-180.00	814.286	-10.000	88.000	-127.03	74.700
0.64	85.281	5.8233	2.179	20.56	224.79	6.0290	176.74	-194.78	864.667	-12.553	104.73	-134.89	80.835
0.65	94.445	5.7689	2.159	21.10	241.16	6.5333	185.24	-205.19	901.036	-14.180	116.29	-140.56	85.155
0.66	104.80	5.7134	2.138	21.66	258.76	7.0848	194.41	-216.26	939.674	-16.032	129.28	-146.12	89.749
0.67	116.54	5.6569	2.117	22.23	277.71	7.6925	204.32	-228.05	980.887	-18.143	143.89	-153.02	94.642
0.68	129.91	5.5991	2.095	22.82	298.09	8.3590	215.08	-240.64	1025.05	-20.557	160.38	-159.91	99.863
0,7	162.72	5,4800	2,051	24,78	343,54	10,507	239.50	-268.50	1124.15	-26.500	200.17	-175.36	111.43
0.72	206.42	5.3554	2.004	25.35	395.88	11.786	268.69	-300.72	1242.19	-34.375	251.65	-193.78	124.80
0.74	266.01	5.2247	1.955	26.71	455.79	13.262	304.01	-338.52	1387.44	-44.951	319.15	-216.44	140.48
0.76	349.61	5.0872	1.904	28.12	523.63	16.909	347.40	-383.81	1573.38	-59.361	409.16	-245.45	159.28
0.78	471.09	4.9417	1.849	29.56	599.02	20.403	401.61	-439.68	1822.59	-79.354	531.66	-284.32	182.47
0,8	655.53	4,7872	1,791	32,40	680,01	26,953	470.75	-511.42	2174.13	-107.72	702.70	-339.16	212.24

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В – Коэффициенты кулоновских $\varphi_{\alpha\beta}$ и ван-дер-ваальсовых $\chi_{\alpha\beta}$ сил в точках главного значения для ЦГК-решетки

	$-\chi_{xx}$	$-\chi_{yy}$	$-\chi_{zz}$	$-\chi_{xy}$	$-\chi_{xz}$	$-\chi_{yz}$	φ_{xx}	φ_{yy}	φ_{zz}	φ_{xy}	φ_{xz}	φ_{yz}
Для одной точки												
$k^* =$ =[0.6223;0.2953;0]	1,9831	0,9718	1,0516	0,7502	0	0	-1,7020	0,7203	0,9817	-1,6550	0	0
Для двух точек												
$k_1 = \left[\frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right]$	0,71071	0,71071	0,71071	0,52168	0,52168	0,52168	0	0	0	-1,9502	-1,9502	-1,9502
$k_2 = \left[\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right]$	2,20618	1,20888	1,20888	0,49711	0,49711	0,48802	-1,2807	0,64035	0,64035	-0,9280	-0,9280	-0,8097
Для десяти точек												
$k_1 = \left[\frac{7}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \right]$	2,2778	1,1530	1,5828	0,3482	0,1447	0,3446	-0,9643	0,7296	0,2347	-0,6080	-0,2511	-0,5555
$k_2 = \left[\frac{7}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right]$	2,7812	1,1016	1,1016	0,1457	0,1457	0,1421	-1,9455	0,9728	0,9728	-0,2723	-0,2722	-0,2190
$k_3 = \left[\frac{5}{8}; \frac{5}{8}; \frac{1}{8} \right]$	1,4259	1,4259	1,8467	0,8403	0,3482	0,3482	0,1238	0,1238	-0,2476	-1,4696	-0,6022	-0,6022
$k_4 = \left[\frac{5}{8}; \frac{3}{8}; \frac{3}{8} \right]$	1,6115	1,3158	1,3158	0,8463	0,8463	0,8413	-0,4180	0,2090	0,2090	-1,5601	-1,5601	-1,4947
$k_5 = \left[\frac{5}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \right]$	1,1839	1,1193	1,2494	0,8555	0,3530	0,3479	-1,0945	0,4558	0,6387	-1,7412	-0,6888	-0,6213
$k_6 = \left[\frac{5}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right]$	2,1397	0,8354	0,8354	0,3598	0,3598	0,1445	-2,3626	1,1813	1,1813	-0,8434	-0,8433	-0,2731
$k_7 = \left[\frac{3}{8}; \frac{3}{8}; \frac{3}{8} \right]$	1,1764	1,1764	1,1764	0,8577	0,8577	0,8577	0	0	0	-1,8492	-1,8491	-1,8491
$k_8 = \left[\frac{3}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \right]$	1,0905	1,0905	0,7863	0,8800	0,3596	0,3596	-0,5478	-0,5478	1,0956	-2,4923	-0,9283	-0,9283
$k_9 = \left[\frac{3}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right]$	1,0855	0,4661	0,4661	0,3727	0,3727	0,1513	-2,5024	1,2512	1,2512	-1,5652	-1,5651	-0,5593
$k_{10} = \left[\frac{1}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right]$	0,2122	0,2122	0,2122	0,1585	0,1585	0,1585	0	0	0	-2,0520	-2,0519	-2,0519

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Таблица Г – Безразмерные параметры парного короткодействия H_0 , G_0 , F , E , трехчастичного δG , δH , V_t и электрон-фононного g , h взаимодействий в зависимости от сжатия u .

u	p, GPa	$H_0 \cdot 10^2$	$G_0 \cdot 10^2$	$B \cdot 10^2$	$F \cdot 10^2$	$E \cdot 10^2$	$\delta G \cdot 10^2$	$\delta H \cdot 10^2$	$V_t \cdot 10^2$	$g \cdot 10^2$	$h \cdot 10^2$	$A \cdot 10^2$
Ne												
0	0.126	-1,280	9,190	4.240	-0,130	1,000	0,050	-0,024	-0,028	-17.0934	5.9904	0.0352
0,1	0.396	-1,860	13,330	5.060	-0,200	1,464	0,084	-0,041	-0,046	-24.794	8.7048	0.0391
0,2	0.998	-2,830	20,100	6.160	-0,300	2,210	0,146	-0,072	-0,080	-37.386	13.2444	0.0440
0,3	2.402	-4,530	31,730	7.690	-0,480	3,510	0,261	-0,132	-0,143	-59.018	21.20	0.0503
0,4	5.911	-7,720	52,930	9.940	-0,830	5,920	0,487	-0,252	-0,266	-98.45	36.13	0.0587
0,5	15.644	-14,22	94,470	13.47	-1,540	10,850	0,957	-0,510	-0,521	-175.714	66.55	0.0704
0,6	47.049	-28,98	183,950	19.54	-3,240	22,330	1,995	-1,107	-1,082	-342.14	135.626	0.0880
0,7	174.86	-68,03	403,930	31.57	-8,190	54,940	4,448	-2,613	-2,392	-751.32	318.38	0.1184
Ar												
0	0.016	-4,700	38,580	15.61	-0,030	0,420	1,012	-0,503	-0,564	-20.14	6.24	0.0868
0,1	0.507	-7,360	57,600	18.60	-0,070	0,820	1,633	-0,823	-0,907	-30.08	9.80	0.0965
0,2	1.650	-11,810	88,130	22.64	-0,150	1,650	2,692	-1,384	-1,491	-46.0	15.72	0.1085
0,3	4.358	-19,540	139,190	28.28	-0,320	3,390	4,528	-2,385	-2,498	-72.66	26.0	0.1240
0,4	11.127	-33,790	229,370	36.57	-0,750	7,380	7,763	-4,226	-4,270	-119.72	44.94	0.1447
0,5	29.705	-61,980	400,800	49.55	-1,880	17,290	13,490	-7,680	-7,402	-209.22	82.44	0.1736
0,6	88.875	-123,97	762,540	71.87	-5,300	45,130	23,397	-14,217	-12,819	-398.04	164.88	0.2170
Kr												
0	0.003	-6,700	55,500	22.22	-0,004	0,320	2,616	-1,297	-1,437	-22.6	6.36	0.1084
0,1	0.543	-10,500	80,840	26.48	-0,030	0,760	4,064	-2,063	-2,234	-32.9	10.0	0.1204
0,2	1.749	-16,640	119,350	32.00	-0,110	1,710	6,387	-3,336	-3,512	-48.58	15.8	0.1355
0,3	4.468	-26,830	179,630	40.26	-0,300	3,770	10,154	-5,484	-5,582	-73.12	25.48	0.1548
0,4	10.870	-44,420	277,880	52.05	-0,790	8,400	14,549	-9,136	-8,913	-113.1	42.2	0.1806
0,5	27.190	-76,560	447,440	70.54	-2,080	19,036	26,125	-15,562	-14,388	-182.12	72.72	0.2167
0,6	74.576	-140,40	766,380	102.32	-5,790	47,560	40,886	-26,341	-22,546	-311.98	133.38	0.2709
Xe												
0	-0.034	-9,690	82,620	32.20	-0,130	0,490	6,155	-3,051	-3,300	-33.514	10.452	0.1378
0,1	0.527	-15,300	118,300	38.38	-0,140	0,160	9,072	-4,767	-5,042	-47.996	16.536	0.1531
0,2	1.740	-24,100	169,400	46.70	-0,110	0,810	13,801	-7,433	-7,628	-68.744	26.052	0.1722
0,3	4.349	-38,100	243,110	58.35	-0,050	3,370	21,103	-11,744	-11,611	-98.592	41.106	0.1968
0,4	10.096	-60,490	349,730	75.44	-0,600	9,760	32,117	-18,717	-17,656	-141.856	65.26	0.2296
0,5	23.454	-97,140	505,280	102.23	-2,3400	26,010	47,859	-29,790	-26,377	-204.932	104.832	0.2755
0,6	57.653	-158,80	737,480	148.28	-7,7600	69,540	67,202	-45,939	-37,010	-299.104	171.34	0.3444

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Таблица Д – Частоты $\hbar\omega_{\lambda k}$ [meV] в моделях MT_0 и MT_2 и относительный вклад трехчастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек γ [%] при различных степенях сжатия для КИГ в «критических» точках⁸

Теория		$\hbar\omega_{\lambda k}$ в модели МТ ₀			$\hbar\omega_{\lambda k}$ в модели МТ ₂			γ , %		
Ne										
u		0.3	0.7	0.76	0.3	0.7	0.76	0.3	0.7	0.76
p, ГПа k, λ		1.886	169.62	441.47	1.886	169.62	441.47	1.886	169.62	441.47
X [0;0;1]	L	21.667 (18.12)	105.99 (105.71)	156.51	17.195 (17.91)	79.594 (64.68)	64.059	20.6 (1.14)	24.9 (38.8)	59.07
	T	16.450 (11.94)	66.561 (67.05)	97.389	11.189 (11.92)	65.626 (69.52)	95.871	32 (0.23)	1.4 (3.67)	1.56
L [1/2;1/2;1/2]	L	21.407 (18.33)	110.9 (108.13)	164.45	20.734 (18.11)	79.105 (74.7)	41.147	3.14 (1.21)	28.67 (30.92)	74.98
	T	13.348 (7.65)	46.79 (41.03)	68.731	13.115 (7.65)	45.616 (42.81)	62.017	1.74 (0.01)	2.51 (4.34)	9.77
Ar										
u		0.3	0.6	0.71	0.3	0.6	0.71	0.3	0.6	0.71
p, ГПа k, λ		4.398	97.918	405.195	4.398	97.918	405.195	4.398	97.918	405.195
X [0;0;1]	L	21.492 (21.27)	69.107 (68.59)	125.55	20.893 (20.73)	55.695 (53.86)	31.735	2.79 (2.53)	19.41 (21.47)	74.7
	T	13.761 (13.99)	42.955 (43.79)	77.622	13.695 (13.84)	42.145 (45.08)	74.805	0.48 (1.06)	1.89 (2.93)	3.63
L [1/2;1/2;1/2]	L	21.887 (21.54)	71.398 (70.05)	130.668	21.218 (21.06)	56.461 (57.81)	19.589	3.06 (2.41)	20.92 (17.47)	85
	T	9.105 (8.97)	28.462 (27.06)	52.217	9.103 (8.96)	27.688 (27.61)	40.825	0.02 (0.12)	2.72 (2.03)	21.8
k [3/8;3/8;0]	T ₁	6.941	22.031	41.194	6.949	20.918	25.445	0.11	5.05	38.2
Kr										
u		0.3	0.6	0.68	0.3	0.6	0.68	0.3	0.6	0.68
p, ГПа k, λ		5.771	93.455	222.995	5.771	93.455	222.995	5.771	93.455	222.995
X [0;0;1]	L	15.220 (14.94)	42.390 (41.85)	60.684	14.577 (14.6)	33.198 (36.45)	34.671	4.22 (2.31)	21.68 (12.89)	42.87
	T	9.461 (9.77)	25.162 (26.23)	35.811	9.373 (9.62)	24.66 (26.6)	35.063	0.93 (1.45)	2 (1.4)	2.09
L[1/2;1/2;1/2]	L	15.504 (15.15)	43.965 (42.86)	63.337	14.807 (14.83)	33.889 (38.28)	34.627	4.49 (2.12)	22.92 (10.69)	45.33
	T	6.164 (6.19)	16.192 (15.65)	23.172	6.163 (6.18)	15.142 (15.96)	15.830	0.02 (0.18)	6.48 (1.98)	31.68
k [3/8;3/8;0]	T ₁	4.632	12.349	17.989	4.625	10.887	6.809	0.51	11.84	62.15
Xe										
u		0.3	0.5	0.6	0.3	0.5	0.6	0.3	0.5	0.6
p, ГПа k, λ		7.215	36.603	84.429	7.215	36.603	84.429	7.215	36.603	84.429
X [0;0;1]	L	12.462 (12.12)	21.105	27.904	12.319 (11.92)	20.339	26.546	1.15 (1.64)	3.63	4.87
	T	7.456 (7.87)	11.807	14.933	7.441 (7.82)	11.810	14.731	0.2 (0.61)	0.03	1.35
L[1/2;1/2;1/2]	L	12.691	21.885	29.374	12.415	20.939	27.572	2.17	4.32	6.13
	T	4.752	7.402	9.515	4.736	6.872	5.478	0.34	7.16	42.43
k [3/8;3/8;0]	T ₁	3.476	5.433	7.254	3.452	4.863	2.673	0.69	10.49	63.15

⁸ $\gamma = \left[(\omega(MT_0) - \omega(MT_2)) / \omega(MT_0) \right] \cdot 100\%$. (В скобках даны значения частот рассчитанных в моделях M2 и M2a и соответствующие значения γ [A24])

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Таблица Е – Параметры 3-частичного взаимодействия (безразмерные) для Ne

u	d , а.е.	$K(p)$, ГПа	$S_{zz} \cdot 10^2$	$S_{xx} \cdot 10^2$	$\delta H_{zz} \cdot 10^2$	$\delta H_{xx} \cdot 10^2$	$\delta G_{zz} \cdot 10^2$	$\delta G_{xx} \cdot 10^2$	$V_{zz}^t \cdot 10^2$	$V_{xx}^t \cdot 10^2$	$R_{zz}^t \cdot 10^2$	$R_{xx}^t \cdot 10^2$
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

175
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Таблица Ж – Зависимость V_{sr} , интегралов перекрытия $2p$ - и $3s$ -электронов, а также A_i для Ne от сжатия $u = \Delta V / V_0$.⁹

u	$p, ГПа$	R	$V_{sr}(\sim S^2)$ $\cdot 10^4$	$V_{sr}(S^n)$ $\cdot 10^4$	$S^2/R \cdot 10^4$	$S \cdot 10^2$	σ	$\sigma \cdot (S/R)$	$\tilde{\sigma}$	$\tilde{\sigma} \cdot (S/R)$	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	12.145	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	20.031	4.561	14.511	10.103	2.910	-3.643	0.605	-0.483	0.205	-0.164	3.472	4.987	-0.209	-0.617
0.56	22.267	4.527	15.909	10.906	3.129	-3.764	0.610	-0.507	0.212	-0.176	3.485	5.084	-0.215	-0.619
0.57	24.801	4.492	17.469	11.790	3.368	-3.890	0.616	-0.533	0.219	-0.190	3.501	5.187	-0.221	-0.621
0.58	27.681	4.457	19.221	12.766	3.629	-4.022	0.621	-0.560	0.227	-0.205	3.517	5.296	-0.228	-0.624
0.59	30.963	4.422	21.161	13.848	3.915	-4.161	0.626	-0.589	0.235	-0.221	3.538	5.406	-0.235	-0.627
0.60	34.824	4.385	23.348	15.137	4.227	-4.306	0.631	-0.620	0.243	-0.238	3.581	5.523	-0.244	-0.635
0.62	43.965	4.311	28.575	17.882	4.947	-4.618	0.642	-0.688	0.261	-0.279	3.615	5.776	-0.260	-0.641
0.64	56.294	4.234	35.235	21.440	5.816	-4.964	0.653	-0.765	0.280	-0.328	3.686	6.058	-0.280	-0.653
0.65	63.990	4.195	39.243	23.565	6.322	-5.150	0.659	-0.809	0.291	-0.357	3.727	6.207	-0.291	-0.661
0.66	72.977	4.154	43.801	25.973	6.880	-5.346	0.664	-0.854	0.301	-0.388	3.775	6.366	-0.304	-0.669
0.67	83.514	4.113	48.995	28.712	7.498	-5.553	0.670	-0.904	0.313	-0.423	3.829	6.535	-0.318	-0.680
0.68	95.926	4.071	54.932	31.841	8.184	-5.772	0.675	-0.957	0.325	-0.461	3.891	6.713	-0.333	-0.691
0.70	128.481	3.984	69.562	39.841	9.796	-6.248	0.686	-1.076	0.351	-0.550	4.067	7.101	-0.370	-0.724
0.72	174.092	3.894	89.033	49.962	11.809	-6.781	0.697	-1.214	0.380	-0.661	4.231	7.539	-0.412	-0.755
0.74	241.465	3.799	115.320	64.239	14.347	-7.383	0.708	-1.376	0.412	-0.800	4.478	8.038	-0.467	-0.803
0.75	286.795	3.750	131.821	73.404	15.903	-7.712	0.713	-1.467	0.429	-0.882	4.616	8.289	-0.500	-0.832
0.76	342.764	3.699	151.360	84.352	17.579	-8.064	0.719	-1.566	0.447	-0.975	4.799	8.610	-0.539	-0.866

⁹ $S = S_{zz}^{ll'}$ является интегралом перекрытия между $2p$ -орбиталью изолированного невозбуждённого атома l и $2p$ -орбиталью изолированного невозбуждённого атома l' ; $\sigma = \sigma^{ll'}$ является интегралом перекрытия между $2p$ - и $3s$ -орбиталями изолированного атома l и изолированного атома l' ; $\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}^{ll'}$ является интегралом перекрытия между $2p$ -орбиталью невозбужденного изолированного атома l и $3s$ -орбиталью возбужденного атома l' в кристалле [113]; $A_1 = V_{sr}(S^n)/(S^2/R)$; $A_2 = V_{sr}(S^2)/(S^2/R)$; $A_3 = V_{sr}(S^n)/(\sigma S/R)$; $A_4 = V_{sr}(S^n)/(\tilde{\sigma} S/R)$.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Таблица 3 – V_q и δ_q (4.57) для Ne при различных A_i в зависимости от сжатия u .

u	$p, ГПа$	R	$\frac{S^2}{R} \cdot 10^4$	$\frac{dS}{dR} \cdot 10^2$	$F_1 \cdot 10^3$	$F_2 \cdot 10^3$	$F_3 \cdot 10^3$	$V_q \cdot 10^2$			$\delta_q (ГПа)$		
								$A_i=0.7$	$A_i=0.6$	$A_i=0.5$	$A_i=0.7$	$A_i=0.6$	$A_i=0.5$
0	0.126	5.952	0.140	0.926	2.213	0.043	-0.480	0.129	0.111	0.092	0.262	0.225	0.187
0.1	0.396	5.747	0.221	1.134	3.203	0.068	-0.724	0.203	0.174	0.145	0.476	0.408	0.340
0.2	0.998	5.525	0.360	1.407	4.739	0.111	-1.124	0.331	0.284	0.237	0.906	0.776	0.647
0.3	2.406	5.285	0.609	1.774	7.203	0.188	-1.803	0.561	0.481	0.401	1.833	1.571	1.309
0.4	5.911	5.020	1.083	2.278	11.284	0.334	-3.010	0.998	0.855	0.713	4.005	3.433	2.861
0.5	15.644	4.724	2.052	2.992	18.330	0.633	-5.280	1.890	1.620	1.350	9.676	8.294	6.911
0.55	26.589	4.561	2.910	3.489	24.065	0.897	-7.203	2.680	2.297	1.914	15.788	13.533	11.277
0.6	47.049	4.385	4.227	4.043	31.068	1.304	-9.866	3.893	3.337	2.781	26.837	23.003	19.169
0.65	87.68	4.194	6.322	4.788	41.661	1.950	-13.971	5.822	4.991	4.159	47.959	41.108	34.257
0.7	174.863	3.984	9.796	5.655	55.217	3.021	-20.022	9.022	7.733	6.444	91.266	78.228	65.190
0.74	324.012	3.799	14.346	6.559	70.830	4.423	-27.439	13.212	11.325	9.437	161.757	138.649	115.541
0.76	453.327	3.699	17.578	7.061	79.910	5.419	-32.261	24.929	13.876	11.563	220.516	189.014	157.511

ПРИЛОЖЕНИЕ И

Таблица И – δH , δG , V_t , R_t , V_q ($A=0.6$; $V_q^0 = V_q^{\text{экс}}$), а также B_{44} (ГПа) в модели МЗ для Ne с учетом B_{ij}^t и B_{ij}^q ($B_{ij} = B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q$) в зависимости от сжатия u .

u	p (GPa)	$K(p)$ (GPa)	δH $\cdot 10^2$	δG $\cdot 10^2$	V_t $\cdot 10^2$	R_t $\cdot 10^2$	V_q $\cdot 10^2$	B_{44}^0	B_{44}^t	B_{44}^q	B_{44}
0	0.145	46.885	-0.024	0.050	-0.028	0.010	0.092	0.906	-0.006	-0.173	0.727
0.1	0.402	53.957	-0.041	0.084	-0.046	0.018	0.145	1.662	-0.012	-0.314	1.336
0.2	0.942	63.132	-0.072	0.146	-0.080	0.032	0.237	3.157	-0.025	-0.597	2.535
0.3	2.120	75.435	-0.131	0.261	-0.143	0.060	0.401	6.299	-0.055	-1.209	5.035
0.4	4.886	92.648	-0.252	0.487	-0.266	0.119	0.713	13.417	-0.131	-2.641	10.645
0.5	12.145	118.143	-0.510	0.957	-0.521	0.250	1.350	31.190	-0.345	-6.380	24.465
0.55	20.031	135.962	-0.745	1.371	-0.745	0.372	1.914	49.609	-0.587	-10.410	38.612
0.6	34.824	159.083	-1.107	1.995	-1.082	0.567	2.781	81.741	-1.035	-17.695	63.012
0.65	63.990	190.084	-1.682	2.954	-1.595	0.884	4.159	140.592	-1.905	-31.622	107.065
0.7	128.481	233.457	-2.613	4.448	-2.392	1.417	6.444	255.101	-3.699	-60.176	191.227
0.74	174.092	282.534	-3.780	6.236	-3.339	2.110	9.437	431.384	-6.585	-106.653	318.145
0.76	241.465	314.355	-4.571	7.402	-3.953	2.594	11.563	572.294	-8.946	-145.395	417.952

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

-
1. Dynamic Theory of Crystals Lattices. / M. Born, K. Huang – London: Oxford University Press, 1954. – 432p.
 2. London, F.Z. Ueber einige eigenschaften und anwendungen der molekularkraefte. / F.Z. London // Phys. Chem. B. – 1930. – V. 11. – P.222–251.
 3. Born, M. Quantentheorie der Molekeln. / M. Born, R. Zur Oppenheimer // Ann. Phys. – 1927. – V. 84. – P.457–484.
 4. Криокристаллы / Под общ. ред. академиков АН УССР Б.И. Веркина, А.Ф. Прихотько – Киев: Наукова думка, 1983. – 528с.
 5. Physics of cryocrystals. / Yu.A. Freiman, V.G. Manzhelii, M.L. Klein, A.A. Maradudin. – New York: AIP Publishers, 1996. – 691p.
 6. De Wette, F.W. Model potentials for the noble gas solids. / F.W. de Wette, L.P. Cotter // Solid State Commun. – 1968. – V. 6. – P.227–232.
 7. Belonoshko, A.B. Molecular Dynamics Study of Melting and fcc-bcc Transitions in Xe. / A.B. Belonoshko, R. Ahuja, B. Johansson // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 87. – P.165505.
 8. Aziz, R.A. An accurate intermolecular potential for argon. / R.A. Aziz and H.H. Chen // J. Chem. Phys. – 1977. – V. 67. – P.5719–5726.
 9. Aziz, R.A. The Ne-Ne interatomic potential revisited. / R.A. Aziz, M.J. Slaman // Chem. Phys. – 1989. – V. 130. – P.187–194.
 10. Aziz, R.A. The argon and krypton interatomic potential revisited. / R.A. Aziz, M.J. Slaman // Mol. Phys. – 1986. – V. 58. – P.679–697.
 11. Aziz, R.A. On the Xe-Xe potential energy curve and related properties. / R.A. Aziz, M.J. Slaman // Mol. Phys. – 1986. – V. 57. – P.825–840.
 12. Moyano, G.E. Lattice dynamics for fcc rare gas solids Ne, Ar, and Kr from *ab initio* potentials. / G.E. Moyano, P. Schwerdtfeger, K. Rosciszewski // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 75. – P.4101.

-
13. Schwerdtfeger, P. Extension of the Lennard-Jones potential: Theoretical investigations into rare-gas clusters and crystal lattices of He, Ne, Ar, and Kr using many-body interaction expansions. / P. Schwerdtfeger, N. Gaston, R.P. Krawczyk, R. Tonner, G.E. Moyano // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – P.064112.
 14. Ahlrichs, S.R. Intermolecular forces in simple systems. / S.R. Ahlrichs, P. Penco, G. Scoles // *Chem. Phys.* – 1976. – V. 19. – P.119–130.
 15. Hepburn, J.A. A simple but reliable method for the prediction of intermolecular potentials. / J. Hepburn, G. Scoles and R. Penco // *Chem. Phys. Letters* – 1975. – V. 36. – P.451–456.
 16. Shimizu, H. High-Pressure Elastic Properties of Solid Argon to 70 GPa. / H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, S. Sasaki // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 86. – P.4568–4571.
 17. Axilrod, B.M. Interaction of the van der Waals type between three atoms. / B.M. Axilrod, E. Teller // *J. Chem. Phys.* – 1943. – V. 11. – P.299–300.
 18. Horton, G.H. Ideal Rare-Gas Crystals. / G.H. Horton // *Amer. J. Phys.* – 1968. – V. 36. – P.93–119.
 19. Bruch, L.W. Calculations and estimates of the ground state energy of helium trimers. / W. Bruch, I.J. McGree // *J. Chem. Phys.* – 1973. – V. 59. – P.409–413.
 20. Loubeyre, P. Three-body exchange interaction in dense helium. / P. Loubeyre // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 58. – P.1857–1860.
 21. Loubeyre, P. Three-body exchange interaction in dense rare gases. / P. Loubeyre // *Phys. Rev. B* – 1988. – V. 37. – P.5432–5439.
 22. Freiman, Yu.A. Many-body interactions and high-pressure equations of state in rare-gas. / Yu.A. Freiman, S.M. Tretyak // *Fiz. Nizk. Temp.* – 2007. – V. 33. – P.719–727.

-
23. Pechenic, E. Many-body model of rare gases at high pressures. / E. Pechenic, I. Kelson, G. Makov // *Phys. Rev. B* – 2008. – V. 78. – P.134109.
24. Verma, M.P. The contribution of three-body overlap forces to the dynamical matrix of Alkali Halides. / M.P. Verma, R.K. Singh // *Phys. Stat. Sol.* – 1969. – V. 33. – P.769–778.
25. Gupta, S. Seismic wave velocities of rare gas solids through elastic properties in Earth's lower mantle. / S. Gupta, S.C. Goyal. // *Sci China Ser D-Earth Sci.* – 2009. – V. 52. – P.1599–1611.
26. Dick, B.G. Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals. / B.G. Dick, A.W. Overhauser // *Phys. Rev.* – 1958. – V. 112. – P.90–103.
27. Cochran, W. Theory of the lattice vibrations of germanium. / W. Cochran // *Proc. Roy. Soc. (London)* – 1959. – V. A253. – P.260–276.
28. Jain, S.K. Effect of polarisability on the vibrational and thermal properties of rare gas solids. / S.K. Jain, G.P. Srivastava // *Can. J. Phys.* – 1978. – V. 56. – P.849–858.
29. Acocella, D. Thermal and elastic properties of solid neon. / D. Acocella, G.K. Horton, E.R. Cowley // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61. – P.8753–8758.
30. Hohenberg, P. In homogenous electron gas. / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev. B.* – 1964. – V. 136. – P. 864–871.
31. Kohn W. Self consistent equations including exchange and correlation effects. / W. Kohn, L.J. Sham // *Phys. Rev. A.* – 1965. – V. 140. – P.1133–1137.
32. Ceperley, D.M. Ground state of an electron gas by a stochastic method. / D.M. Ceperley, B.J. Alder // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – V. 45. – P.566–569.
33. Кон, В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности. / В. Кон // *УФН.* – 2002. – Т. 172. – С.336–348.
34. Dewhurst, J.K. Lattice dynamics of solid xenon under pressure. / J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V. 88. – P.075504.

-
35. Tsuchiya, T. First-principles study of systematics of high-pressure elasticity in rare gas solids Ne, Ar, Kr, and Xe. / T. Tsuchiya, K. Kawamura // J. Chem. Phys. – 2002. – V. 117. – P.5859–5865.
36. Kohn, W. Van der Waals energies in density functional theory. / Kohn W., Meir Y., Makarov D.E. // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 80. – P.4153–4156.
37. Kwon, J. First-principles study of solid Ar and Kr under high compression. / J. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52. – P.15165–5169.
38. Caldwell, W.A. Structure, bonding, and geochemistry of xenon at high pressures. / W.A. Caldwell, J.H. Nguyen, B.G. Pfrommer, F. Mauri, S.G. Louie, R. Jeanloz // Science. – 1997. – V. 277. – P.930–933.
39. Springborg, M. Structural and electronic properties of Xe. / M. Springborg // J. Phys.: Condens. Matter. – 2000. – V. 12. – P.9869–9883.
40. Iitaka, T. First principles calculation of elastic properties of solid argon at high pressures. / T. Iitaka, T. Ebisuzaki // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 65. – P.012103.
41. Максимов, Е.Г. Расчеты физических свойств ионных кристаллов из первых принципов. / Е.Г. Максимов, В.И. Зиненко, Н.Г. Замков // УФН. – 2004. – Т. 174. – С.1145–1170.
42. Maksimov, E.G. Microscopical calculations of lattice dynamics of ionic crystals and its dependence on the pressure. / E.G. Maksimov, D.A. Shport, O.V. Ivanov// Solid State Commun. – 1997. – V. 101. – P.393–396.
43. Толпыго, К.Б. Физические свойства решетки типа каменной соли, построенной из деформируемых ионов. / К.Б. Толпыго // ЖЭТФ. – 1950. – Т. 20. – С.497–510.
44. Толпыго, К.Б. Дальнодействующие силы и уравнения динамики гомеоплярных кристаллов типа алмаза. / К.Б. Толпыго // ФТТ. – 1961. – Т. 3. – С.943–956.

-
45. Машкевич, В.С. Электрические, оптические и упругие свойства кристаллов типа алмаза I. / В.С. Машкевич, К.Б. Толпыго // ЖЭТФ. – 1957. – Т. 32. – С.520–525.
46. Толпыго, К.Б. Распространение динамической теории кристаллических решеток с деформированными атомами на кристаллы элементов нулевой группы. / К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая // ФТТ. – 1971. – Т. 13. – С.1135–1144.
47. Троицкая, Е.П. Динамическая теория кристаллических решеток элементов нулевой группы с деформируемыми атомами: Автореф. дисс. канд. физ.-мат. наук / Е.П. Троицкая – Донецк, 1974 – 19с.
48. Толпыго, К.Б. Силовые параметры и фононная дисперсия в кристаллах элементов нулевой группы. / К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая // ФТТ. – 1972. – Т. 14. – С.2867–2872.
49. Vinet, P. Universal features of the equation of state of solids. / P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, L.R. Smidh // J. Phys.: Condens. Matter. – 1989. – V. 1. – P.1941–1963.
50. Hama, J. The search for a universal equation of state correct up to very high pressures. / J. Hama, K. Suito // J. Phys.: Cond. Matt. – 1996. – V. 8. – P.67–82.
51. Phase diagrams of elements / D. Young. – Berkeley: University of California Press, 1991. – 292p.
52. Зароченцев, Е.В. Природа запрещенной щели и переход изолятор-металл под давлением. / Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая // ФТТ. – 2002. – Т. 44. – С.1309–1317.
53. Polian, A. Solid krypton: Equation of state and elastic properties. / A. Polian, J.M. Besson, M. Grimsditch, W.A. Grosshans // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 39. – P.1332–1336.

54. Cynn, H. Martensitic fcc-to-hcp Transformation Observed in Xenon at High Pressure. / H. Cynn, C.S. Yoo, B. Baer, V. Iota-Herbei, A.K. McMahan, M. Nicol, S. Carlson // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 86. – P.4552.

55. Goettel, K.F. Optical evidence for the metallization of xenon at 132(5) GPa. / K.F. Goettel, J.H. Eggert, J.F. Silvera, W.C. Moss // *Phys. Rev. Lett.* – 1989. – V. 62. – P.665–668.

56. Eremets, M.I. Electrical Conductivity of Xenon at Megabar Pressures. / M.I. Eremets, E.A. Gregoryanz, V.V. Struzhkin, H.K. Mao, R.J. Hemley, N. Mulders, N.M. Zimmerman // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 85. – P.2797.

57. Барьяхтар, В.Г. Перекрывание локализованных орбиталей и зоны изоляторов под давлением. / В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова // *ФТТ.* – 1998. – Т. 40. – С.1464–1472.

58. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов. / И.В. Абаренков, И.М. Антонова, В.Г. Барьяхтар, В.Л. Булатов, Е.В. Зароченцев. – Киев: Наукова думка, 1991. – 450с.

59. Толпыго, К.Б. Короткодействующие силы в кристаллах элементов нулевой группы. / К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая // *ФТТ.* – 1975. – Т. 17. – С.102–110.

60. Clementi, F. Roothan-Hartree-Fock Atomic Wave Functions. / F. Clementi, C. Roetti // *At. data nucl. data table.* – 1974. – V. 14. – P.177–478.

61. Еремейченкова, Ю.В. Интегралы Слэтера-Костера в расчетах энергетической структуры кристаллов под давлением. / Ю.В. Еремейченкова, Е.П. Троицкая, А.В. Чайка // *ФТВД.* – 1999. – Т. 9. – С.20–29.

62. Толпыго, К.Б. Трехчастичное взаимодействие в кристаллах благородных газов. / К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая// *ФТТ.* – 1974. – Т. 16. – С.795–799.

-
63. Silvera, L.F. The isotropic intermolecular potential for H₂ and D₂ in the solid and gas phases. / L.F. Silvera, V.V. Goldman // J. Chem. Phys. – 1978. – V. 69. – P.4209–4213.
64. Neuman, M.M. Path-integral Monte Carlo simulations of solid neon at room temperature. / M.M. Neuman, M. Zoppi // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62. – P.41–44.
65. Белоголовский, М.А. Исследование уравнений колебаний кристаллов элементов нулевой группы, учитывающих деформацию электронных оболочек. / М.А. Белоголовский, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая // ФТТ. – 1971. – Т. 13. – С.2109–2116.
66. Emersleben, O. Berechnung von Gittersummen. / O. Emersleben // Phys. Zs. – 1923. – V. 24. – P.73–83.
67. Заславская, И.Г. Спектр собственных колебаний NaCl с учетом деформации ионов. / И.Г. Заславская, К.Б. Толпыго // УФЖ. – 1956. – Т. 1. – С.226–245.
68. Зароченцев, Е.В. Теплоемкость и тепловые колебания решетки кристаллов элементов нулевой группы. / Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая // ФНТ. – 1979. – Т. 5. – С.1324–1332.
69. Baldereschi, A. Mean-Value Point in the Brillouin Zone. // Phys. Rev. B. – 1973. – V. 7. – P.5212–5215.
70. Chadi, D.J. Special Point in the Brillouin Zone. / D.J. Chadi, M.L. Cohen // Phys. Rev. B. – 1973. – V. 8. – P.5747–5753.
71. Горбенко, Е.Е. Теория атомных свойств сжатых кристаллов инертных газов: дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 13.03.2008 / Е.Е. Горбенко – Донецк, 2008. – 131с.
72. Leake, J.A. Lattice dynamics of neon at two densities from coherent inelastic neutron scattering. / J.A. Leake, W.B. Daniels, J. Skalyo, Jr., B.C. Frazer, and G. Shirane // Phys. Rev. – 1969. – V. 181. – P.1251–1260.

-
73. Skalyo, J. Inelastic Neutron Scattering from Solid Neon. / J. Skalyo, V.J. Minkiewicz, G. Shirane, and W.B. Daniels // Phys. Rev. B – 1972. – V. 6. – P.4766.
74. Endoh, Y. Lattice dynamics of solid neon at 6,5 and 23,7 K. / Y. Endoh, G. Shirane, and J. Skalyo // Phys. Rev. B – 1975. – V. 11. – P.1681.
75. Fujii, Y. Inelastic neutron scattering from solid Ar. / Y. Fujii, N.A. Lurie, R. Pynn, G. Shirane and W.P.Daniels // Phys. Rev. B – 1974. – V. 10. – P.3647.
76. Skalyo, J. Inelastic neutron scattering from solid krypton at 10°K. / J. Skalyo, Y. Endoh, and G. Shirane // Phys. Rev. B – 1974. – V. 9. – P.1797.
77. Lurie, N.A. Phonon dispersion relations in xenon at 10 K. / N.A. Lurie, G. Shirane, and J. Skalyo // Phys. Rev. B – 1974. – V. 9. – P.5300.
78. Динамическая теория кристаллических решеток / М. Борн, Хуан Кунь. – Москва: ИЛ, 1958. – 488с.
79. Theory of Adiabatic Potential and Atomic Properties of Simple Metals / V.G. Bar'yakhtar, E.V. Zarochentsev, and E.P. Troitskaya. – London: Gordon and Breach, 1999. – 336p.
80. Rosciszewski, K. *Ab initio* calculation of ground-state properties of rare-gas crystals. / K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 60. – P.7905–7910.
81. Eckert, J. Phonon dispersion and mode Gruneisen parameters in neon at high density. / J. Eckert, W.B. Daniels, J.D. Axe // Phys. Rev. B. – 1976. – V. 14. – P.3649–3663.
82. Beaumont, R.H. Thermodynamic properties of krypton. Vibrational and other properties of solid argon and krypton. / R.H. Beaumont, H. Chihara, J.A. Morrison // Proc. Phys. Soc. – 1961. – V. 78. – P.1462–1481.

-
83. Зароченцев, Е.В. Элементарные колебания в кристаллах инертных газов. 1. Модель К.Б. Толпыго и фононные частоты в основном состоянии. / Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко // ФТВД. – 2003. – Т. 13. – С.7–18.
84. Зароченцев, Е.В. Нелинейные эффекты в термодинамике, обусловленные термическими напряжениями. 1. Температурное поведение упругих постоянных. / Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко // ФТВД. – 2002. – Т. 12. – С.13–26.
85. Hemley, R.J. New phenomena in low-Z materials at megabar pressures. / R.J. Hemley, H.K. Mao // J. Phys.: Cond. Matter. – 1998. – V. 10. – P.11157.
86. Batchelder, D.N. Measurements of Lattice Constant, Thermal Expansion, and Isothermal Compressibility of Neon Single Crystals. / D.N. Batchelder, D.L. Losee, R.O. Simmons // Phys. Rev. – 1967. – V. 162. – P.767.
87. Fenichel, H. Low-Temperature Specific Heats of Solid Neon and Solid Xenon. / H. Fenichel, B. Serin // Phys. Rev. – 1966. – V. 142. – P.490.
88. Haenster, F. Constant-volume specific heat of solid argon / F. Haenster, K. Gamper, B. Serin // J. Low Temp. Phys. – 1970. – V. 3. – P.23.
89. Leech, J.W. Anharmonic effects in inert gas solids. I. Assessment of a new approximation. / J.W. Leech, J.A. Reassland // J. Phys. C – 1970. – V. 3. – P.975.
90. Gamper K. Constant-volume specific heat of solid xenon / K. Gamper // J. Low Temp. Phys. – 1972. – V. 6. – P.35.
91. Flubacher, P. Constant-volume specific heat of solid argon. / P. Flubacher, A.J. Leadbetter, J.A. Morrison // Proc. Phys. Soc. – 1961. – V. 78. – P.1449.
92. Crawford, R.K. The Vacancies-in-Solid Model Applied to Solid Argon. / R.K. Crawford, W.E. Lewis, W.B. Daniels // J. Phys. C. – 1976. – V. 9. – P.1381.

-
93. Dewaele, A. High pressure–high temperature equations of state of neon and diamond. / A. Dewaele, F. Datchi, P. Loubeyre, and M. Mezouar // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – P.094106.
94. Lossee, D.L. Thermal-Expansion Measurements and Thermodynamics of Solid Krypton. / D.L. Lossee, R.O. Simmons // *Phys. Rev.* – 1968. – V. 172. – P.944.
95. Finegold, L. Low-Temperature Heat Capacities of Solid Argon and Krypton. / L. Finegold, N.E. Phillips // *Phys. Rev.* 1969. – V. 177. – P.1383.
96. Korpiun, P. Thermodynamic Properties of Hypothetical Perfect and Real Krypton Crystals. / P. Korpiun, H.J. Coufal // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1971. – V. 6. – P.187.
97. Trefny, J.U. Specific heat of solid xenon. / J.U. Trefny, B. Serin // *J. Low Temp. Phys.* – 1969. – V. 1. – P.231.
98. Физика фононов. / Дж. Рейсланд. – Москва: Мир, 1975. – 368с.
99. Sasaki, S. High-pressure Brillouin study of the elastic properties of rare-gas solid xenon at pressures up to 45 GPa. / S. Sasaki, N. Wada, T. Kume, H. Shimizu // *J. Raman Spectrosc.* – 2009. – V. 40. – P.121–128.
100. Shimizu, H. High-pressure elastic properties of liquid and solid neon to 7 GPa. / H. Shimizu, H. Imaeda, T. Kume, S. Sasaki // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – P.014108.
101. Shimizu, H. High-pressure elastic properties of liquid and solid krypton to 8 GPa. / H. Shimizu, N. Saitoh, S. Sasaki // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57. – P.230–233.
102. Herpin, A. Les Forces de polarisabilite dans les cristaux. / A. Herpin // *J. Phys. Rad.* – 1953. – V. 14. – P.611–619.
103. Толпыго, К.Б. Силы взаимодействия между ионами и уравнения колебаний ионных решеток, полученные на основе многоэлектронного рассмотрения состояний ионов и адиабатического приближения. / К.Б. Толпыго // *УФЖ.* – 1959. – Т. 4. – С.72–92.

-
104. Tolpygo, K.B. Exchange-quadrupole forces and phonon dispersion for the simplest cubic crystals. / K.B. Tolpygo // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 1973. – V. 56. – P.591–601.
105. Болонин, О.Н. Квадрупольная деформация атомов в динамике решетки твердых благородных газов. / О.Н. Болонин, К.Б. Толпыго // *ФТТ*. – 1973. – Т. 15. – С.1674–1682.
106. Болонин, О.Н. Квадрупольное взаимодействие в динамике решетки кристаллов. – Автореф. дис... канд. физ.-мат. Наук / О.Н. Болонин – Донецк, 1977. – 131с.
107. Болонин, О.Н. Спектр собственных колебаний NaCl с учетом квадрупольной деформации ионов. / О.Н. Болонин, К.Б. Толпыго // *ФТТ*. – 1976. – Т. 18. – С.776–779.
108. Murnaghan, F.D. Finite deformation of elastic solids. / F.D. Murnaghan – N.Y.: Wiley. – 1951. – 140p.
109. Wallace, D. Thermoelastic theory of stressed crystals and higher-order elastic constants. / D. Wallace // *Solid State Phys.* – 1970. – V. 25. – P.301–404.
110. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов. / В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая – Киев: Наукова думка, 1990. – 373с.
111. Birch, F. Elasticity and constitution of the Earth's interior. / F. Birch // *J. Geophys. Res.* – 1952. – V. 57. – P.227–286.
112. Зароченцев, Е.В. Отклонения от соотношения Коши в ионных и вандерваальсовых кристаллах. / Е.В. Зароченцев, В.И. Орехов, Е.П. Троицкая // *ФТТ*. – 1974. – Т. 16. – С.2249–2255.
113. Срибная, В.К. Экситон Френкеля в кристаллах благородных газов. / В.К. Срибная, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая // *ФТТ*. – 1978. – Т. 20. – С.1688–1698.
114. March, N.H. In: *Advances in high pressure research*. V. 3/ N.H. March. – N.Y.:Ed.R.S. Bradley. Academic Press – 1969. – P.241.

-
115. Zener, C. Contributions to the theory of beta-phase alloys. / C. Zener // *Phys. Rev.* – 1947. – V. 71. – P.846–851.
116. Jona, F. Structural and elastic properties of β -brass. / F. Jona, P.M. Marcus // *J Phys: Condens. Matter.* – 2001. – V. 13. – P.5507–5514.
117. Farajov, V.D. Elastic Anisotropy, Isothermal Compressibility, and Gruneisen Parameter of GaS Single Crystals. / V.D. Farajov, Z.A. Iskenderzade, E.K. Kasumova, E.M. Kurbanov // *Inorg. Mater.* – 2005. – V. 41. – P.911913.
118. Ledbetter, H. A general elastic-anisotropy measure / H. Ledbetter, A. Migliori // *J Appl. Phys.* – 2006. – V. 100. – P.063516.
119. Ranganathan, S.I. Universal Elastic Anisotropy Index / S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 101. – P.055504.
120. Троицкая, Е.П. Адиабатический потенциал и упругие свойства кристаллов инертных газов под давлением в модели деформируемых атомов. / Е.П. Троицкая, Е.А. Пилипенко // *ФТВД.* – 2014. – Т. 24. – С.7–23.
121. Троицкая, Е.П. Упругие свойства сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов / Е.П. Троицкая, И.В. Жихарев, Е.А. Пилипенко // *ФТВД.* – 2014. – Т. 27. – С.26–38.
122. Зароченцев, Е.В. Уравнение состояния кристаллов инертных газов вблизи металлизации. / Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая // *ФТТ.* – 2001. – Т. 43. – С.1292–1298.
123. Anderson, M.S. Experimental equation of state for the rare-gas solids. / M.S. Anderson, C.A. Swenson // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1975. – V. 36. – P.145–161.
124. Jephcoat, A.P. Pressure-induced structural phase transitions in solid xenon. / A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.W. Finger, D.F. Lox, R.J. Hemley, C.S. Zha // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 59. – P.2670–2673.

125. Lehri, S. Third-Order Elastic Constants and the Pressure Derivatives of the Second-Order Elastic Constants of Rare Gas Solids. / S. Lehri, M.P. Verma // Phys. Status Solidi (b). – 1980. – V. 98. – P.789.

126. Swenson, C.A. In: Rare Gas Solids / Eds M.L. Klein, J.A. Venables. – V. 11. – N.Y.: Academic Press, 1977. – p.863.

127. Grimsditch, M. Brillouin scattering and three-body forces in argon at high pressure. / M. Grimsditch, P. Loubeyre, A. Polian // Phys. Rev. B. – 1986. – V. 33. – P.7192–7200.

128. Aoki, M.A simple environment-dependent overlap potential and Cauchy violation in solid argon. / M. Aoki, T. Kurokawa // J. Phys.: Condens. Matter – 2007. – V. 19. – P.236228.

Список публикаций автора

Статьи в научных журналах, индексируемых в БД “WoS” и “Scopus”

A1. Троицкая, Е. П. Неадиабатические эффекты в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, **Е. Е. Горбенко** // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – № 9. – С. 1683-1688.

Англ. перевод: Troitskaya, E. P. Nonadiabatic effects in the lattice dynamics of compressed rare-gas crystals / E. P. Troitskaya, V. V. Chabanenko, E. E. Horbenko // Physics of the Solid State. – 2005. – Vol. 47. – No 9. – P. 1748-1754. – DOI: 10.1134/1.2045362 Scopus Q3, WoS Q4 <https://doi.org/10.1134/1.2045362>.

A2. Троицкая, Е. П. Элементарные колебания в кристаллах инертных газов: фононные частоты сжатых кристаллов ряда Ar-Xe / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, **Е. Е. Горбенко** // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – № 4. – С. 695-699.

Англ. перевод: Troitskaya, E. P. Elementary vibrations in rare-gas crystals: frequencies of phonons in compressed argon, krypton, and xenon crystals / E. P. Troitskaya, V. V. Chabanenko, **E. E. Horbenko** // Physics of the Solid State. – 2006. – Vol. 48. – No 4. – P. 741-746. – DOI: 10.1134/S1063783406040202 Scopus Q3, WoS Q4 <https://doi.org/10.1134/S1063783406040202>.

A3. Interatomic potential and elastic constants of rare-gas crystals under pressure / E. V. Zarochentsev, V. N. Varyukhin, E. P. Troitskaya, V. V. Chabanenko, **E. E. Horbenko** // Physica Status Solidi (b). – 2006. – Vol. 243. – No 12. – P. 2672-2686. – DOI: 10.1002/pssb.200541378 Scopus Q3, WoS Q3 <https://doi.org/10.1002/pssb.200541378>.

A4. Horbenko, E. E. Lattice dynamics of cryocrystals at high pressure / E. E. Horbenko, E. P. Troitskaya, Val. V. Chabanenko // Физика низких температур. – 2007. – Т. 33. – No 6/7. – С. 752-757.

Англ. перевод: **Horbenko, E. E.** Lattice dynamics of cryocrystals at high pressure / E. E. Horbenko, E. P. Troitskaya, Val. V. Chabanenko // Low Temperature Physics. – 2007. – Vol. 33. – No 4. – P. 573-578. – DOI: 10.1063/1.2755181 Scopus **Q4**, WoS **Q4** <https://doi.org/10.1063/1.2755181>.

A5. Троицкая, Е. П. Фононы и электрон-фононное взаимодействие в кристаллах инертных газов при высоких давлениях / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, **Е. Е. Горбенко** // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – № 11. – С. 2055-2062.

Англ. перевод: Troitskaya, E. P. Phonons and electron-phonon interactions in rare-gas crystals at high pressures / E. P. Troitskaya, V. V. Chabanenko, **E. E. Horbenko** // Physics of the Solid State. – 2007. – Vol. 49. – № 11. – P. 2154-2162. – DOI: 10.1134/S1063783407110236 Scopus **Q3**, WoS **Q4** <https://doi.org/10.1134/S1063783407110236>.

A6. Динамика решетки тяжелых кристаллов инертных газов под давлением / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, **Е. Е. Горбенко**, Н. В. Кузовой // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – № 4. – С. 696-702.

Англ. перевод: Lattice Dynamics in Heavy Rare-Gas Crystals under Pressure / E. P. Troitskaya, V. V. Chabanenko, **E. E. Horbenko**, N. V. Kuzovoy // Physics of the Solid State. – 2008. – Vol. 50. – № 4. – P. 724-732. – DOI:10.1134/S1063783408040215 Scopus **Q3**, WoS **Q4** <https://doi.org/10.1134/S1063783408040215>.

A7. Троицкая, Е. П. Динамика решетки легких кристаллов инертных газов под давлением / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, **Е. Е. Горбенко** // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – № 10. – С. 1999-2005.

Англ. перевод: Troitskaya, E. P. Lattice dynamics in light rare-gas crystals under pressure / E. P. Troitskaya, V. V. Chabanenko, **E. E. Horbenko** // Physics of the Solid State. – 2009. – Vol. 51. – No 10. – P. 2121-2128. – DOI: 10.1134/S1063783409100229 Scopus **Q3**, WoS **Q4** <https://doi.org/10.1134/S1063783409100229>.

A8. Ab initio расчеты фононных частот и связанных с ними свойств кристаллического Ne под давлением / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, **Е. Е. Горбенко**, Н. В. Кузовой // Физика низких температур. – 2009. – Т. 35. – № 10. – С. 1041-1050.

Англ. перевод: Ab initio calculations of the phonon frequencies and related properties of crystalline Ne under pressure / E. P. Troitskaya, V. V. Chabanenko, **E. E. Gorbenko**, N. V. Kuzovoy // Low Temperature Physics. – 2009. – Vol. 35. – No 10. – P. 815-824. – DOI: 10.1063/1.3253406 Scopus **Q4**, WoS **Q4** <https://doi.org/10.1063/1.3253406>.

A9. Ab initio расчеты трехчастичного взаимодействия в криокристаллах под давлением / **Е. Е. Горбенко**, И. В. Жихарев, Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, Н. В. Кузовой // Физика низких температур. – 2011. – Т. 37. – № 5. – С. 558-563.

Англ. перевод: Ab initio calculations of three-body interactions in cryocrystals under pressure / **Ie. Ie. Horbenko**, I. V. Zhikharev, E. P. Troitskaya, V. V. Chabanenko, N. V. Kuzovoi // Low Temperature Physics. – 2011. – Vol. 37. – No 5. – P. 445-450. – DOI: 10.1063/1.3597613 Scopus **Q3**, WoS **Q4** <https://doi.org/10.1063/1.3597613>.

A10. Ab initio теория многочастичного взаимодействия и соотношения Коши в сжатых кристаллах инертных газов / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, И. В. Жихарев, **Е. Е. Горбенко** // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – № 8. – С. 1555-1563.

Англ. перевод: Ab initio theory of many-body interaction and cauchy relations in compressed rare-gas crystals / E. P. Troitskaya, V. V. Chabanenko, I. V. Zhikharev, **Ie. Ie. Horbenko** // Physics of the Solid State. – 2011. – Vol. 53. – No 8. – P. 1634-1643. – DOI: 10.1134/S1063783411080300 Scopus **Q3**, WoS **Q4** <https://doi.org/10.1134/S1063783411080300>.

A11. Квадрупольная деформация электронных оболочек в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, И. В. Жихарев, **Е. Е. Горбенко**, Е.А. Пилипенко // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – № 6. – С. 1172-1179.

Англ. перевод: Quadrupole Deformation of Electron Shells in the Lattice Dynamics of Compressed Rare-Gas Crystals / E. P. Troitskaya, V. V. Chabanenko, I. V. Zhikharev, **Ie. Ie. Gorbenko**, E. A. Pilipenko // Physics of the Solid State. – 2012. – Vol. 54. – No 6. – P. 1254-1262. – DOI: 10.1134/S1063783412060340 Scopus **Q3**, WoS **Q4** <https://doi.org/10.1134/S1063783412060340>.

A12. Упругие свойства сжатого кристаллического Ne в модели деформируемых атомов / Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, **Е.Е. Горбенко**, Е.А. Пилипенко // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – № 2. – С. 347-353.

Англ. перевод: Elastic properties of compressed crystalline ne in the model of deformable atoms / E. P. Troitskaya, V. V. Chabanenko, I. V. Zhikharev, **Ie. Ie. Gorbenko**, E. A. Pilipenko // Physics of the Solid State. – 2013. – Vol.55. – No 2. – P. 389-395. – DOI: 10.1134/S1063783413020340 Scopus **Q3**, WoS **Q4** <https://doi.org/10.1134/S1063783413020340>.

A13. Elastic properties of compressed cryocrystals in a deformed atom model / **Ie. Ie. Gorbenko**, I. V. Zhikharev, E. P. Troitskaya, Val. V. Chabanenko, E. A. Pilipenko // Физика низких температур. – 2013. – Vol. 39. – N 6. – P. 716-721.

Англ. перевод: Elastic properties of compressed cryocrystals in a deformed atom model / **Ie. Ie. Gorbenko**, I. V. Zhikharev, E. P. Troitskaya, Val. V. Chabanenko, E. A. Pilipenko // Low Temperature Physics – 2013. – Vol. 39. – No 6. – P. 556-561. – DOI: 10.1063/1.4811262 Scopus **Q3**, WoS **Q4** <https://doi.org/10.1063/1.4811262>.

A14. Упругие свойства тяжелых кристаллов инертных газов под давлением в модели деформируемых атомов / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, Е. А. Пилипенко, И. В. Жихарев, **Е. Е. Горбенко** // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – № 11. – С. 2218-2226.

Англ. перевод: Elastic properties of heavy rare-gas crystals under pressure in the model of deformable atoms / E. P. Troitskaya, V. V. Chabanenko, E. A. Pilipenko, I. V. Zhikharev, **Ie. Ie. Gorbenko** // Physics of the Solid State. – 2013. – Vol. 55. – No 11. – P. 2335-2344. – DOI: 10.1134/S1063783413110279 Scopus **Q3**, WoS **Q4** <https://doi.org/10.1134/S1063783413110279>.

A15. Ab initio theory of the many-body interaction and elastic properties of rare-gas crystals under pressure / V. N. Varyukhin, E. P. Troitskaya, V. V. Chabanenko, **Ie. Ie. Gorbenko**, E. A. Pilipenko // Physica Status Solidi (b). – 2014. – V. 251. – No 4. – P. 774-787. – DOI: 10.1002/pssb.201350065 Scopus **Q2**, WoS **Q3** <https://doi.org/10.1002/pssb.201350065>.

A16. *Ab initio* теория многочастичного взаимодействия и фононные частоты кристаллов инертных газов под давлением в модели деформируемых атомов / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, **Е. Е. Горбенко**, Е. А. Пилипенко // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – № 1. – С. 114-123.

Англ. перевод: Ab initio theory of many-body interaction and phonon frequencies of rare-gas crystals under pressure in the model of deformable atoms / E. P. Troitskaya, V. V. Chabanenko, **Ie. Ie. Gorbenko**, E. A. Pilipenko // Physics of the Solid State. – 2015. – Vol. 57. – No 1. – P. 119-130. – DOI: 10.1134/S1063783415010321 Scopus **Q3**, WoS **Q4** <https://doi.org/10.1134/S1063783415010321>.

A17. Adiabatic potential and elastic properties of compressed rare-gas crystals in the model of deformable atoms / V. N. Varyukhin, E. P. Troitskaya, **Ie. Ie. Gorbenko**, E. A. Pilipenko, V. V. Chabanenko // Physica Status Solidi (b). – 2015. – V.252. – No 4. – P. 709-720. – DOI: 10.1002/pssb.201451020 Scopus **Q2**, WoS **Q3** <https://doi.org/10.1002/pssb.201451020>.

A18. Троицкая, Е. П. Многочастичное взаимодействие и деформация электронных оболочек атомов в динамике решетки сжатых атомарных криокисталлов / Е. П. Троицкая, **Е. Е. Горбенко**, Е. А. Пилипенко // Физика низких температур. – 2016. – Т. 42. – № 5. – С. 526-538.

Англ. перевод: Troitskaya, E. P. Many-body interaction and deformation of the atomic electron shells in the lattice dynamics of compressed atomic cryocrystals / E. P. Troitskaya, **Ie. Ie. Gorbenko**, E. A. Pilipenko // Low Temperature Physics – 2016. – Vol. 42. – No 5. – P. 411-420. – DOI: 10.1063/1.4952644 Scopus **Q3**, WoS **Q4** <https://doi.org/10.1063/1.4952644>.

A19. **Горбенко, Е. Е.** Упругие свойства сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов / Е. Е. Горбенко, Е. П. Троицкая, Е. А. Пилипенко // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – № 1. – С. 126-133.

Англ. перевод: **Gorbenko, Ie.Ie.** Elastic properties of compressed rare-gas crystals in the model of deformable atoms / Ie. Ie. Gorbenko, E. P. Troitskaya, E. A. Pilipenko // *Physics of the Solid State*. – 2017. – Vol. 59. – No 1. – P. 132-140. – DOI: 10.1134/S1063783417010097 Scopus **Q3**, WoS: **Q4** <https://doi.org/10.1134/S1063783417010097>.

A20. Троицкая, Е. П. Абсолютная неустойчивость ГЦК-решетки кристаллов инертных газов под давлением / Е. П. Троицкая, Е. А. Пилипенко, **Е. Е. Горбенко** // *Физика твердого тела*. – 2019. – Т. 61. – № 1. – С. 154-162. – DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46906.118 <http://dx.doi.org/10.21883/FTT.2019.01.46906.118>.

Англ. перевод: Troitskaya, E. P. Absolute instability of fcc lattice of rare-gas crystals under pressure / E. P. Troitskaya, E. A. Pilipenko, **Ie.I e. Gorbenko** // *Physics of the Solid State*. – 2019. – Vol. 61. – No 1. – P. 30-38. – DOI: 10.1134/S1063783419010281 Scopus **Q3**, WoS **Q4** <https://doi.org/10.1134/S1063783419010281>.

Статьи, индексируемые в БД “РИНЦ”

A21. Троицкая, Е. П. Элементарные колебания в кристаллах инертных газов. 2. Фононные частоты сжатого кристаллического неона / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, **Е .Е. Горбенко** // *Физика и техника высоких давлений*. – 2004. – Т. 14. – № 3. – С. 7-24.

A22. Троицкая, Е. П. Фононная дисперсия сжатых кристаллов инертных газов в ГЦК-фазе / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, **Е .Е. Горбенко** // *Физика и техника высоких давлений*. – 2005. – Т. 15. – № 2. – С. 7-11.

A23. Троицкая, Е.П. Элементарные колебания в кристаллах инертных газов. 3. Фононные частоты сжатых кристаллов / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, **Е. Е. Горбенко** // Физика и техника высоких давлений. – 2005. – Т. 15. – № 3. – С. 7-22.

A24. Троицкая, Е. П. Динамическая матрица и фононы в кристаллах инертных газов при высоких давлениях / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, **Е. Е. Горбенко** // Физика и техника высоких давлений. – 2006. – Т. 16. – № 1. – С. 25-37.

A25. Горбенко, Е. Е. Критерии образования новых состояний в условиях высокого давления. Кристаллы инертных газов / Е. Е. Горбенко, Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко // Физика и техника высоких давлений. – 2007. – Т. 17. – № 2. – С. 26-31.

A26. Энергия нулевых колебаний в сжатых кристаллах ряда Ne-He / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, **Е. Е. Горбенко**, Н. В. Кузовой // Физика и техника высоких давлений. – 2007. – Т. 17. – № 3. – С. 14-26.

A27. Теплоемкость ГЦК-He под давлением / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, **Е. Е. Горбенко**, Н. В. Кузовой // Физика и техника высоких давлений. – 2007. – Т. 17. – № 4. – С. 17-27.

A28. Теплоемкость ГЦК-Kr под давлением / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, **Е. Е. Горбенко**, Н. В. Кузовой // Физика и техника высоких давлений. – 2008. – Т. 18. – № 2. – С. 32-41.

A29. Теплоемкость ГЦК-Ar под давлением / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, **Е. Е. Горбенко**, Н. В. Кузовой, Э. Я. Штаерман. // Физика и техника высоких давлений. – 2009. – Т. 19. – № 3. – С. 69-78.

A30. Троицкая, Е. П. Теплоемкость сжатого кристаллического неона / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, **Е. Е. Горбенко** // Физика и техника высоких давлений. – 2009. – Т. 19. – № 4. – С. 7-17.

A31. *Ab initio* теория многочастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале отталкивания / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, И. В. Жихарев, **Е. Е. Горбенко**, Е. А. Пилипенко // Физика и техника высоких давлений. – 2010. – Т. 20. – № 2. – С. 15-30.

A32. Отклонения от соотношения Коши в легких кристаллах инертных газов при больших давлениях / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, И. В. Жихарев, **Е. Е. Горбенко**, Н. В. Кузовой // Физика и техника высоких давлений. – 2010. – Т. 20. – № 3. – С. 19-31.

A33. *Ab initio* расчеты квантовых эффектов в кристаллах инертных газов под давлением / И. В. Жихарев, **Е. Е. Горбенко**, Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, Е. А. Пилипенко // Физика и техника высоких давлений. – 2011. – Т. 21. – № 2. – С. 19-27.

A34. Квадрупольное взаимодействие в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов. 1.Общая теория / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, И. В. Жихарев, **Е. Е. Горбенко**, Е. А. Пилипенко // Физика и техника высоких давлений. – 2011. – Т. 21. – № 4. – С. 7-28.

A35. Квадрупольное взаимодействие в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов. 2.Упругие свойства и соотношение Коши в сжатом неоне / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, И. В. Жихарев, **Е. Е. Горбенко**, Е. А. Пилипенко // Физика и техника высоких давлений. – 2012. – Т. 22. – № 2. – С. 37-53.

A36. Упругие свойства легких кристаллов инертных газов под давлением в модели деформируемых атомов / И. В. Жихарев, **Е. Е. Горбенко**, Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, Е. А. Пилипенко // Физика и техника высоких давлений. – 2013. – Т. 23. – № 2. – С. 5-16.

A37. Квадрупольное взаимодействие в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов. 3. Упругие свойства и соотношение Коши для Kr и Xe / Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, Е. А. Пилипенко, **Е. Е. Горбенко** // Физика и техника высоких давлений. – 2013. – Т. 23. – № 4. – С. 20-34.

A38. Упругие свойства и соотношение Коши легких кристаллов инертных газов под давлением в модели деформируемых атомов / **Е. Е. Горбенко**, Е. П. Троицкая, Е. А. Пилипенко, И. А. Вербенко, А. А. Павелко // Вестник ЛНУ им. В. Даля. – 2017. – № 2(4), Ч. 1. – С. 31-36.

A39. Пилипенко, Е.А. Упругие модули Фукса второго порядка и их производные по давлению для сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов / Е. А. Пилипенко, Е. П. Троицкая, **Е. Е. Горбенко** // Физика и техника высоких давлений. – 2017. – Т. 27. – № 2. – С. 37-50.

A40. Пилипенко, Е. А. Ab initio теория фазовых переходов в сжатых кристаллах ряда Ne–Xe / Е. А. Пилипенко, Е. П. Троицкая, **Е. Е. Горбенко** // Физика и техника высоких давлений. – 2018. – Т. 28. – № 1. – С. 30–45.

A41. Структурные переходы и абсолютная неустойчивость ГЦК-решетки тяжелых кристаллов инертных газов при высоких давлениях / **Е. Е. Горбенко**, Е. П. Троицкая, Е. А. Пилипенко, А. О. Ткачева, И. А. Вербенко, А. А. Павелко. // Вестник ЛНУ им. В. Даля. – 2018. – № 5(11). – С. 48-56.

Главы в зарубежных монографиях

A42. Phase transitions in the rare-gas solids under pressure / **Ie. Ie. Gorbenko**, E. P. Troitskaya, E. A. Pilipenko, A. V. Pavlenko, Yu. I. Yurasov. // Proceedings of the 2016 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". – **New York : Nova Science Publishers.** – **2017.** – Ch. 53. – P. 375-381.

A43. Third-order Fuchs elastic constants and the pressure derivatives of the second-order elastic constants for compressed Ne and Ar in the model of deformable atoms / **Ie. Ie. Gorbenko**, E. P. Troitskaya, E. A. Pilipenko, I. A. Verbenko, Yu. I. Yurasov // Springer Proceedings in Physics : Advanced Materials – Proceedings of the International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications", PHENMA 2017. – **2018.** – Vol. 207. – P. 225-237. – DOI: 10.1007/978-3-319-78919-4_18

Публикации, представленные в сборниках материалов, трудах, тезисах конференций различного уровня и других изданиях

A44. Горбенко, Є. Є. Пружні властивості кристалів Ar та Kr під тиском / Є. Є. Горбенко, О. П. Троїцька, В. В. Чабаненко // HEUREKA-2005 : International Conference for Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics, May 24-26, 2005, Lviv, Ukraine : abstract book. – Львів, 2005. – С. 77–78.

A45. Horbenko, E. E. Elastic constants and Cauchy relations for strained rare-gas crystals / E. E. Horbenko, E. P. Troitskaya, V. V. Chabanenko // Proceedings of the Fifth International Young Scientists' Conference on Applied Physics, June, 20-22, 2005, Kyiv, Ukraine. – Kyiv, 2005. – P. 127-129.

A46. Horbenko, E.E. Elastic properties of compressed rare-gas crystals / E. E. Horbenko, E. P. Troitskaya, V. V. Chabanenko // Statistical Physics 2005: Modern Problems and New Applications : Annual Conference in Ukraine, 28-30 August 2005, Lviv, Ukraine : book of abstracts. – Lviv, 2005. – P. 137

A47. Горбенко, Е. Е. Фундаментальная щель при переходе изолятор-металл под давлением / Е. Е. Горбенко, Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко // Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування : третя Всеукраїнська конференція молодих вчених та спеціалістів, 18-19 квітня 2006 року : тези доповідей. – Київ : ІНМ НАНУ, 2006. – С. 23-25.

A48. Горбенко, Є. Є. Розрахунок ab initio фонових частот у стисненому монокристалі аргону / Є. Є. Горбенко, О. П. Троїцька, В. В. Чабаненко // „Еврика-2006 : міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики, Львів, 15-17 травня збірник тез. – Львів, 2006. – С. В11.

A49. Horbenko, E. E. Lattice dynamics of cryocrystals at high pressure / E. E. Horbenko, E. P. Troitskaya, V. V. Chabanenko // CC-2006 : Sixth International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, 3-7 September 2006 , Kharkov, Ukraine : program and abstracts. – Kharkov, 2006. – P. 91-92.

A50. Horbenko, E. E. Insulator-metal transition under pressure / E. E. Horbenko, E. P. Troitskaya, V. V. Chabanenko // Statistical Physics 2006. Condensed Matter: Theory & Applications : International Conference in Ukraine, 12-15 September 2006 , Kharkov, Ukraine : program abstracts. – Kharkiv, 2006. – P. 72.

A51. Горбенко, Е. Е. Критерий образования новых состояний в условиях высокого давления. Кристаллы инертных газов / Е.Е. Горбенко, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко // Высокие давления – 2006. Фундаментальные и прикладные аспекты : 9-я Международная конференция, 17-22 сентября 2006 г., Судак, Крым, Украина : тезисы –Донецк : Норд-Пресс, 2006. – С. 25.

A52. Динаміка ґратки кристалічного ГЦК-Хе під тиском / М. В. Кузовий, **Є. Є. Горбенко**, О. П. Троїцька, В.В. Чабаненко // Еврика-2007 : міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики, Львів, 22-24 травня : тези доповідей. – Львів, 2007. – С. В28.

A53. Ab initio lattice dynamics calculations for nonmetals at high pressure / Е. Р. Troitskaya, V. V. Chabanenko, **Е. Е. Horbenko**, N.V. Kuzovoy, E.Ya. Shtaerman // International Conference "Functional Materials" ICFM-2007 : book of abstracts. – Partenit, Ukraine : Taylor & Francis, 2007. – P. 278.

A54. Нульові коливання стиснених кристалів інертних газів / **Є. Є. Горбенко**, О. П. Троїцька, В. В. Чабаненко, М. В. Кузовий // Еврика-2008 : міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики, 19-21 травня 2008 року, Львів, Україна : тези доповідей. – Львів, 2008. – С. В7.

A55. First principles study of the heat capacity for compressed fcc cryocrystals / N. V. Kuzovoy, Е. Р. Troitskaya, Val. V. Chabanenko, **Е. Е. Horbenko** // Фізика низьких температур. КМВ-ФНТ-2008 : 1-а Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених, 20-23 травня 2008 р. : програма і тези доповідей. – Харків, 2008. – С. 87.

A56. Теплоемкость ГЦК-Аг под давлением / **Е. Е. Горбенко**, Е. П. Троицкая, Вал. В. Чабаненко, Н. В. Кузовой, Э. Я. Штаерман // Высокие давления – 2008. Фундаментальные и прикладные аспекты : 10-я Международная конференция, 16-20 сентября 2008 г., Судак, Крым, Украина : тезисы – Донецк, 2008. – С. 158.

A57. Термодинамические свойства сжатых ван-дер-ваальсовых кристаллов вблизи структурных фазовых переходов / **Е. Е. Горбенко**, Е. П. Троицкая, Вал. В. Чабаненко, Н. В. Кузовой. // Структурна релаксація у твердих тілах : матеріали міжнародна науково-практична конференція, 19-21 травня, 2009 рік, Вінниця – Вінниця : Планер, 2009. – С. 140-142.

A58. Роль трьохчасткової взаємодії у порушенні співвідношення Коші в кристалічному аргоні при високому тиску / **Є. Є. Горбенко**, О. П. Троїцька, В. В. Чабаненко, М. В. Кузовий. // Еврика-2009 : міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики, Львів, 20-22 травня : тези доповідей. – Львів, 2009. – С. А10.

A59. Ab initio расчеты трехчастичного взаимодействия в уравнении состояния кристаллического неона / Н. В. Кузовой, Е. П. Троицкая, В. В. Чабаненко, **Е. Е. Горбенко** // Фізика низьких температур КМВ-ФНТ-2009 : 2-а Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених, 1-5 червня 2009 р. : програма і тези доповідей. – Харків, 2009. – С. 149.

A60. Відхилення від співвідношення Коші в легких кристалах інертних газів / К. О. Пилипенко, **Є. Є. Горбенко**, О. П. Троїцька, І. В. Жихарєв, В. В. Чабаненко, М. В. Кузовий // Еврика-2010 : міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики, 19-21 травня 2010 року, Львів : тези доповідей. – Львів, 2010 – С. А33.

A61. Many-body interaction and high-pressure elastic properties of light rare-gas solids / **Ie. Ie. Gorbenko**, I. V. Zhikharev, O. P. Troitskaya, Val. V. Chabanenko, M. V. Kuzovyi, K. O. Pylypenko // Low Temperature Physics : International Conference for Young Scientists, 7-11 June 2010 : abstracts book. – Kharkiv, 2010. – P.113.

A62. Ab initio calculation of three-body interaction in cryocrystals under pressure / **Ie. Ie. Gorbenko**, I. V. Zhikharev, E. P. Troitskaya, Val. V. Chabanenko, N. V. Kuzovoy // 8-ая международная конференция Криокристаллы и квантовые кристаллы, СС-2010, 26-31 июля, 2010 : тезисы докладов. – Черногоровка, 2010. – P. 52.

A63. Ab initio расчеты квантовых эффектов в легких кристаллах инертных газов под давлением / **Е. Е. Горбенко**, Е. П. Троицкая, Вал. В. Чабаненко, И. В. Жихарев // Высокие давления – 2010. Фундаментальные и прикладные аспекты : 11-я Международная конференция, 26-30 сентября 2010 г., Судак, Крым, Украина : тезисы – Донецк : ДонФТИ им. А. А. Галкина, 2010. – С. 36.

A64. Відхилення від співвідношення Коші в важких кристалах інертних газів / К. О. Пилипенко, О. П. Троїцька, В. В. Чабаненко, **Є. Є. Горбенко** // Еврика-2011 : міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики, 18-20 травня 2011 року, Львів : тези доповідей. – Львів, 2011. – С. A29.

A65. Ab initio calculation of quadrupole interaction in cryocrystals under pressure / **Ie. Ie. Gorbenko**, E. P. Troitskaya, Val. V. Chabanenko, I. V. Zhikharev, E. A. Pilipenko // Low Temperature Physics : International Conference for Young Scientists, 6-10 June 2011 : abstract book. – Kharkiv, 2011. – P. 111.

A66. Elastic properties of compressed neon crystal in a deformed atom model / E. A. Pilipenko, E. P. Troitskaya, Val. V. Chabanenko, I. V. Zhikharev, **Ie. Ie. Gorbenko** // Low Temperature Physics : International Conference for Young Scientists, 14-18 May 2012 : abstract book. – Kharkiv, 2012. – P. 134.

A67. Elastic properties of compressed cryocrystals in a deformed atom model / **Ie. Ie. Gorbenko**, I. V. Zhikharev, E. P. Troitskaya, Val. V. Chabanenko, E. A. Pilipenko // 9th International Conference on Cryocrytals and Quantum Crystals, CC 2012, September 2-8, 2012 : programme and abstracts. – Odessa : Optimum, 2012. – P. 97.

A68. Упругие свойства легких кристаллов инертных газов под давлением в модели деформируемых атомов / И. В. Жихарев, **Е. Е. Горбенко**, Е. П. Троицкая, Вал. В. Чабаненко, Е. А. Пилипенко // Высокие давления – 2012. Фундаментальные и прикладные аспекты : 12-я международная конференция, 23-27 сентября 2012 г., Судак, Крым, Украина : тезисы. – Донецк, 2012. – С. 105.

A69. Горбенко, Є. Є. Фононна дисперсія стисненого ГЦК-Хе / Є. Є. Горбенко, К. О. Пилипенко, Я. Ф. Зайцева // Еврика-2013 : міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики, 15-17 травня 2013 року, Львів : тези доповідей. – Львів, 2013. – С. А9.

A70. Горбенко, Є. Є. Дослідження пружних властивостей стисненого Ne / Є. Є. Горбенко, К. О. Пилипенко, О. С. Ногіна // Еврика-2013 : міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики, 15-17 травня 2013 року, Львів : тези доповідей. – Львів, 2013. – С. А22.

A71. Elastic properties of Xe at high pressure in the model of deformable atoms / E. A. Pilipenko, E. P. Troitskaya, Val. V. Chabanenko, I. V. Zhikharev, **Ie. Ie. Gorbenko**. // Low Temperature Physics : IV International Conference for Young Scientists, 3-7 June 2013 : abstracts book. – Kharkiv, 2013. – P. 86.

A72. The Cauchy relation of compressed cryocrystals in the model of deformable atoms taking into account the many-body interaction / E. A. Pilipenko, E. P. Troitskaya, Val. V. Chabanenko, **Ie. Ie. Gorbenko**. // Low Temperature Physics : V International Conference for Young Scientists, 2-6 June 2014 : abstracts book. – Kharkiv, 2014. – P. 107.

A73. Ab initio theory of elastic properties of rare-gas crystals under high pressure / E. P. Troitskaya, V. V. Rumyantsev, E. A. Pilipenko, **Ie. Ie. Gorbenko** // Journal of Photonic Materials and Technology. – 2015. – Vol. 1. – № 3. – P. 46-61. – DOI: 10.11648/j.jmpt.20150103.11.

A74. Горбенко, Е.Е. Фононные частоты сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов / Е. Е. Горбенко, Е. А. Пилипенко, Е. П. Троицкая // Актуальные проблемы и достижения в естественных и математических науках : сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции (7 апреля 2015 г.). – Самара : ИЦРОН, 2015. – Вып. 2. – С. 33-37.

A75. Горбенко, Е. Е. Модули упругости Фукса в сжатых кристаллах инертных газов / Е. Е. Горбенко, Е. П. Троицкая, Е. А. Пилипенко // Открытые физические чтения : региональная научно-практическая конференция, Луганск, 15 мая, 2015 : тезисы докладов. – Луганск : ЛУ имени Тараса Шевченко, 2015. – С. 22.

A76. Pilipenko, E. A. Effect of the deformation of the electron shells to the formation of the elastic properties of compressed atomic cryocrystals / E. A. Pilipenko, **Ie. Ie. Gorbenko**, E. P. Troitskaya // Low Temperature Physics : VI International Conference for Young Scientists, 2-5 June 2015 : abstracts book. – Kharkiv, 2015. – P. 80.

A77. Горбенко, Е. Е. Упругая анизотропия Зенера в кристаллах инертных газов под давлением / Е. Е. Горбенко, Е. А. Пилипенко, Е. П. Троицкая // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2015), г. Ростов-на-Дону-Туапсе, 2-6 сентября 2015 года : труды Четвёртого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума : в 2 томах. Т. 1. – Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2015. – С. 144-147.

A78. Горбенко, Е. Е. Модули упругости Бирча с учетом трехчастичных сил в модели деформируемых атомов / Е. Е. Горбенко, Е. П. Троицкая, Е. А. Пилипенко // Открытые физические чтения : международная научно-практическая конференция, Луганск, 20 мая, 2016 : тезисы докладов. – Луганск : Альма матер, 2016. – С. 41.

A79. Phase transitions in the rare-gas solids under pressure / **Ie. Ie. Gorbenko**, E. P. Troitskaya, E. A. Pilipenko, I. A. Verbenko, Yu. I. Yurasov // Physics and Mechanics of New Materials and their Applications (PHENMA 2016) : Abstracts & Schedule, Surabaya, Indonesia, 19-22 июля 2016 года. – Surabaya, Indonesia : Южный федеральный университет, 2016. – P. 115-116.

A80. Горбенко, Е. Е. Расчет упругих свойств сжатого кристаллического неона в модели деформируемых атомов / Е. Е. Горбенко, Е. П. Троицкая, Е. А. Пилипенко // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2016), Ростов-на-Дону-Туапсе, 12-15 сентября 2016 года :

труды Пятого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума : в 2 т. Т. 1. – Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2016. – С. 161-164.

A81. Упругие свойства и соотношение Коши тяжелых кристаллов инертных газов под давлением в модели деформируемых атомов / **Е. Е. Горбенко**, Е. П. Троицкая, Е. А. Пилипенко, О. О. Талпы, А. Е. Батищев, Ю. И. Юрасов // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2017), (Ростов-на-Дону – Туапсе, 2-6 сентября 2017 г.) : труды Шестого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума : в 2 т. Т. 1. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2017. – С. 238-243.

A82. Third-order Fuchs Elastic Constants and the Pressure Derivatives of the Second-order Elastic Constants for Compressed Ne and Ar in the Model of Deformable Atoms / **Ie. Ie. Gorbenko**, E. P. Troitskaya, E. A. Pilipenko, I. A. Verbenko, Yu. I. Yurasov // Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications (PHENMA 2017): Abstracts and Schedule of the 2017 International Conference, Jabalpur, India, 14–16 октября 2017 года. – Jabalpur, India : PDPM Indian Institute of Information Technology, 2017. – P. 68-69.

A83. Абсолютная неустойчивость ГЦК-решетки сжатых кристаллов неона и аргона под давлением / **Е. Е. Горбенко**, Е. П. Троицкая, Е. А. Пилипенко, Ю. И. Юрасов // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2018), г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе, 20-24 сентября 2018 года : труды Седьмого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума : в 2 т. Т. 1. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2018. – С. 258-263.

A84. Пилипенко, Е. А. Динамическая нестабильность сжатого кристаллического Хе / Е. А. Пилипенко, Е. П. Троицкая, **Е. Е. Горбенко** // Донецкие чтения 2019: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности : материалы IV Международной научной конференции, Донецк, 29-31 октября 2019 года. Т. 1. Физико-математические и технические науки, ч. 2. – Донецк : Донецкий национальный университет, 2019. – С. 121-124.

A85. Structural Transitions and Dynamic Instability for Compressed Rare-Gas Crystals / **Ie. Ie. Gorbenko**, E. P. Troitskaya, E. A. Pilipenko, I. A. Verbenko, Yu. I. Yurasov. // International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”, 7-10 November 2019 : book of abstract. – Hanoi, Vietnam : Publishing House for Science and Technology, 2019. – P. 132-133.

A86. Горбенко, Е. Е. Модули упругости третьего порядка тяжелых кристаллов инертных газов под давлением в модели деформируемых атомов / Е. Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, Е. В. Глазунова // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2020) : сборник трудов Девятого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону, 28-30 декабря 2020 г.) : в двух томах. Т. 2. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2020. – С. 20-24.

A87. Горбенко, Е. Е. Влияние трехчастичного взаимодействия на фононные частоты кристаллического криптона в модели деформируемых атомов / Е. Е. Горбенко, Е. А. Пилипенко // Современные методы исследования и диагностики поверхности : материалы Международной научно-практической конференции, г. Грозный 19 мая 2021 г. – Грозный : Чеченский государственный университет, 2021. – С. 18-26. – DOI: 10.36684/42-2021-1-18-26.