

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

Е.П. Троицкая¹, В.В. Чабаненко¹, И.В. Жихарев^{1,2}, Е.Е. Горбенко²,
Е.А. Пилипенко²

AB INITIO ТЕОРИЯ МНОГОЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОРОТКОДЕЙСТВУЮЩЕМ ПОТЕНЦИАЛЕ ОТТАЛКИВАНИЯ

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

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

Статья поступила в редакцию 1 октября 2009 года

Исследуются короткодействующие многочастичные силы, обусловленные перекрыванием электронных оболочек атомов. Требование ортогональности волновых функций соседних атомов кристалла приводит к появлению слагаемых в потенциальной энергии, зависящих от координат трех, четырех и т.д. ближайших атомов. Получено выражение для энергии электронной подсистемы кристалла в приближении Хартри–Фока в базисе атомных орбиталей, точно ортогонализированных на разных узлах кристалла. Дан анализ поведения вкладов двух-, трехатомных и т.д. взаимодействий в энергию кристалла при его сжатии. Рассчитывается из первых принципов короткодействующий трехчастичный потенциал и предлагается его простая форма. В результате предложенный немэмпирический короткодействующий потенциал (двухчастичный плюс трехчастичный) хорошо согласуется с лучшими эмпирическими потенциалами.

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

Введение

В связи с развитием экспериментальной техники и физики высоких давлений становятся актуальными расчеты межатомных сил в кристалле, а также расчеты уравнения состояния и упругих модулей в зависимости от давления. Знание величины межатомных сил в сжатом кристалле необходимо для моделирования прохождения ударной волны через вещество при сжатии ударными волнами [1]. Уравнение состояния кристалла важно для экспериментального определения давления, поскольку при мегабарных давлениях непосредственно можно измерить лишь межатомные расстояния [2]. Упругие (сдвиговые) модули требуются для расчета профилей давления в камерах высокого давления в негидростатическом случае [3]. Для расчета перечисленных величин

необходимо знать энергию электронов кристалла при фиксированных, но произвольных положениях ядер. При высоких давлениях силы борн-майерского короткодействующего отталкивания (определяемые электронной структурой атомов кристалла) велики по сравнению с силами притяжения (определяемыми типом химической связи). Об этом, например, свидетельствует хорошее согласие с экспериментом уравнения состояния Винета [4] для широкого круга веществ с разными типами химической связи [4,5].

В настоящей работе рассматривается кристалл, состоящий из нейтральных атомов, между которыми действуют силы борн-майерского короткодействующего отталкивания и силы притяжения Ван-дер-Ваальса [6,7]. Силы короткодействующего отталкивания учитываются в приближении Хартри–Фока, их расчету посвящена данная работа. Предложенная в настоящей работе теория может быть использована для описания отталкивания между остовами, обусловленного перекрытием электронных плотностей заполненных оболочек в кристаллах с любой электронной конфигурацией (в металлах, полупроводниках и т.д.). Конкретные расчеты проделаны для кристаллов инертных газов (КИГ). Энергия короткодействующего отталкивания в приближении Хартри–Фока рассчитывается из первых принципов с учетом всего ряда по интегралам перекрытия атомных орбиталей на разных узлах кристалла. Вклады, требующие выхода за приближение Хартри–Фока, эффективно учитываются в дальнедействующем притяжении, но притяжение Ван-дер-Ваальса здесь подробно рассматриваться не будет, поскольку оно играет решающую роль только для несжатого кристалла при нахождении положения равновесия.

В работе [8] было получено аналитическое выражение для парного и трехчастичного потенциалов отталкивания, оценены параметры парных потенциалов для Ne и Ar с помощью известных на то время функций. Как показали дальнейшие исследования, полученные потенциалы хорошо описывали упругие свойства кристаллов вблизи положения равновесия. Для расчета атомных свойств при больших давлениях необходимо более точное изучение энергии короткодействующего отталкивания.

В данной работе анализируется поведение вкладов двух-, трех- и четырехатомных взаимодействий в энергию кристалла при его сжатии. Эти вклады выражаются через произведения элементов ортогонализующей матрицы и двух-, трех- и четырехцентровых интегралов – матричных элементов от операторов гамильтониана кристалла, вычисленных на атомных орбиталях. В качестве малого параметра для оценки выбран наибольший интеграл перекрытия S волновых функций электронов соседних атомов. В несжатом кристалле $S \ll 1$; с уменьшением межатомного расстояния этот интеграл экспоненциально растет [9], оставаясь, однако, меньше единицы.

В предыдущих исследованиях авторами получены следующие использованные здесь результаты.

Доказаны теоремы, обосновывающие применение кластерного разложения Абаренкова–Антоновой к блоховским функциям [10]. В построенном

базисе функций Ванье найдено аналитическое выражение для энергии (адиабатического потенциала) кристалла. С кластерным разложением построен парный межатомный потенциал, существенная часть которого – короткодействие – вычислена из первых принципов [6,7,11–14].

В настоящей работе рассчитан короткодействующий трехчастичный потенциал и проведено сравнение полученного неэмпирического потенциала с современными лучшими эмпирическими потенциалами.

Короткодействующие силы в приближении Хартри–Фока

Для обсуждения экспериментальных данных по состоянию кристалла, подвергнутого большому сжатию, необходимо рассмотреть два аспекта проблемы. Прежде всего нужно, по возможности из первых принципов, построить теорию энергетической структуры при конечных деформациях решетки, а затем разработать общее уравнение состояния, связывающее конечные деформации кристалла с внешним напряжением. В основу теории зонной энергетической структуры необходимо положить хорошо идейно-обоснованный подход – в настоящей работе использовался метод Хартри–Фока.

Выражение для энергии кристалла, полученное в модели Толпыго, имеет вид [15–17]:

$$E = \sum_{\mathbf{l}} \left\{ \frac{(\mathbf{P}^{\mathbf{l}})^2}{2a} + \beta^{\mathbf{l}} \mathbf{P}^{\mathbf{l}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}' \neq \mathbf{l}} K(\mathbf{P}^{\mathbf{l}}, \mathbf{P}^{\mathbf{l}'}) + E^{(1)} + E^{(2)} \right\}. \quad (1)$$

где $\mathbf{P}^{\mathbf{l}}$ – индуцированный движением ядер дипольный момент атома в узле \mathbf{l} (высшими мультиполями пренебрегаем), $\beta^{\mathbf{l}} \mathbf{P}^{\mathbf{l}}$ – обменно-дипольное взаимодействие, третье слагаемое – диполь-дипольное взаимодействие.

Первые три слагаемых обязаны своим происхождением флуктуационным деформациям электронных оболочек и описывают эффекты неадиабатичности – электронно-колебательное взаимодействие. Эти слагаемые не вносят вклада в упругие постоянные первого и второго порядков [18] и в данной работе рассматриваться не будут.

Последние два слагаемых имеют смысл энергии короткодействующего отталкивания атомов E_{sr} и дальнедействующего притяжения, обусловленного многочастичными эффектами [6].

В работах [15,19,20] было показано, что потенциальная энергия короткодействия, связанная с перекрытием и деформацией электронных оболочек атомов кристалла, имеет вид

$$E_{sr} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{II}'} V_{sr}(\mathbf{r}^{\mathbf{II}'}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}} \left\{ \sum_{\mathbf{l}'} \langle 00 | H_{\mathbf{II}'}^{sr} | 00 \rangle + \alpha \left(\sum_{\mathbf{l}'} \beta^{\mathbf{II}'} \right)^2 - 2 \sum_i \Delta_i^{-1} \left(\sum_{\mathbf{l}'} \langle 00 | H_{\mathbf{II}'}^{sr} | i0 \rangle \right)^2 \right\}, \quad (2)$$

где α – коэффициент поляризуемости атома; $H_{\mathbb{I}\mathbb{I}'}^{sr}$ – гамильтониан взаимодействия атомов \mathbb{I} и \mathbb{I}' за вычетом диполь-дипольных сил;

$$\beta^{\mathbb{I}\mathbb{I}'} = \frac{2}{\alpha} \sum_i \Delta_i^{-1} \mathbf{B}_{0i}^{\mathbb{I}} \langle 00 | H_{\mathbb{I}\mathbb{I}'}^{sr} | i0 \rangle; \quad \mathbf{B}_{0i}^{\mathbb{I}} = \langle 0 | \hat{\mathbf{P}}_{\mathbb{I}} | i \rangle; \quad (3)$$

Δ_i – энергия возбуждения атома на i -й уровень; $\hat{\mathbf{P}}_{\mathbb{I}}$ – оператор дипольного момента \mathbb{I} -го атома; $\langle 00 | H_{\mathbb{I}\mathbb{I}'}^{sr} | 00 \rangle$ – матричный элемент, взятый на волновых функциях основного состояния атомов в кристалле.

Два последних слагаемых в (2) описывают трехчастичное взаимодействие, обязанное деформации электронных оболочек. Они рассмотрены в работе [19].

Рассмотрим первое слагаемое в (2). Формально оно выглядит как член парного взаимодействия, однако если учесть, что волновые функции $\psi_0^{\mathbb{I}}$ основного состояния атомов кристалла должны быть ортогональны волновым функциям соседей, то это слагаемое окажется многочастичным. Следует отметить, что волновые функции атомов $\psi_0^{\mathbb{I}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ многоэлектронные, но в одноэлектронном приближении их можно представить в виде соответствующих детерминантов, построенных на ψ -функциях электронов изолированного атома и удовлетворяющих уравнению Хартри–Фока (приближение Хартри–Фока) [8].

Выражение для энергии кристалла, состоящего из нейтральных атомов, записанное в приближении Хартри–Фока через одноэлектронную матрицу плотности $\rho(\mathbf{r} | \mathbf{r}'; \{\mathbb{I}\})$ (где \mathbf{r} – координата электрона, $\{\mathbb{I}\}$ – положение ядер решетки), имеет вид [21]:

$$E^{(1)} = T_e + U_C + U_{ex} + U_{en} + U_{nn}, \quad (4)$$

где

$$T(\{\mathbb{I}\}) = -\hbar^2 / 2m \int d\mathbf{r} \left[\Delta_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r} | \mathbf{r}; \{\mathbb{I}\}) \right]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'},$$

– кинетическая энергия электронов кристалла;

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

$$U_{ex}(\{\mathbb{I}\}) = -\frac{1}{4} e^2 \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r} | \mathbf{r}'; \{\mathbb{I}\}) \rho(\mathbf{r}' | \mathbf{r}; \{\mathbb{I}\})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

– энергия электрон-электронного соответственно кулоновского и обменного взаимодействий;

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

– энергия соответственно электрон-ядерного и межъядерного взаимодействий.

В базисе атомных орбиталей, точно ортогонализированных друг к другу по Левдину, матрица плотности $\rho(\mathbf{r}' | \mathbf{r}; \{\mathbf{l}\})$ имеет вид [21]:

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

$$\mathbf{P} = \mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S})^{-1},$$
(5)

где $\varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{l}) = |\mathbf{l}s\rangle$ – волновая функция электрона изолированного атома (атомная орбиталь), центрированная на узле \mathbf{l} решетки кристалла в состоянии с номером s (\mathbf{l} и \mathbf{l}' пробегают все N узлов), \mathbf{P} – ортогонализирующая матрица, \mathbf{I} – единичная матрица, \mathbf{S} – матрица интегралов перекрытия с элементами

$$S_{s's}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} = \langle \mathbf{l}'s' | \mathbf{l}s \rangle \text{ при } \mathbf{l} \neq \mathbf{l}'; \quad S_{s's}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} = 0 \text{ при } \mathbf{l} = \mathbf{l}'. \quad (6)$$

Выражение для энергии короткодействующего отталкивания атомов кристалла, записанное через орбитали электронов изолированных атомов $|\mathbf{l}s\rangle$ и ортогонализирующую матрицу, примет вид

$$E_{sr} = E^{(0)} + \Delta E(\mathbf{P}) + \Delta E(\mathbf{P}^2), \quad (7)$$

где $E^{(0)}$ – энергия межатомного взаимодействия в пренебрежении ортогонализацией орбиталей соседних атомов,

$$E^{(0)} = \sum_{\mathbf{l}} E_a^{\mathbf{l}} + \sum'_{\mathbf{l}, \mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s | V_{en}^{\mathbf{m}} + V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle \quad (8)$$

(здесь штрих у знака суммы означает $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$; далее по тексту $\mathbf{l} \neq \mathbf{l}' \neq \mathbf{m}$, $\mathbf{l} \neq \mathbf{l}' \neq \mathbf{m} \neq \mathbf{m}'$); $\Delta E(\mathbf{P})$ – ортогонализационная поправка, линейная по \mathbf{P} ; $\Delta E(\mathbf{P}^2)$ – поправка, квадратичная по \mathbf{P} .

Первое слагаемое в (8) представляет собой сумму энергий изолированных атомов, не зависящую от межатомных расстояний в кристалле. Ее можно включить в начало отсчета энергии. Второе слагаемое в (8) состоит из двух-центровых интегралов – матричных элементов от потенциала электрон-ионного взаимодействия $V_{en}^{\mathbf{m}}$, потенциала нейтрального изолированного атома $V_0^{\mathbf{m}}$ и потенциала обменного межатомного взаимодействия $V_{ex}^{\mathbf{m}}$, построенных на атомных орбиталях $|\mathbf{l}s\rangle$. Потенциал электрон-ионного взаимодействия имеет вид

$$V_{en}^{\mathbf{m}} = V_{en}(\mathbf{r} - \mathbf{m}) = -\frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{m}|}. \quad (9)$$

Потенциал нейтрального атома имеет вид

$$V_0^{\mathbf{m}} = V_0(\mathbf{r} - \mathbf{m}) = V_{en}(\mathbf{r} - \mathbf{m}) + 2 \sum_t \langle \mathbf{m}t | v_c | \mathbf{m}t \rangle, \quad (10)$$

где

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

Действие оператора потенциала обменного межэлектронного взаимодействия на волновую функцию определяется как

$$I^{\text{ex}} = \langle \mathbf{l}s | V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle = - \sum_t \langle \mathbf{l} \mathbf{s} \mathbf{m} t | v_c | \mathbf{l} \mathbf{s} \mathbf{m} t \rangle, \quad (11)$$

где

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

Ортогонализационная поправка к энергии кристалла (7), линейная по \mathbf{P} , имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta E(\mathbf{P}) = & -2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \sum_{\mathbf{s}\mathbf{s}'} P_{\mathbf{s}\mathbf{s}'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} (I - S)_{\mathbf{s}'\mathbf{s}}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \varepsilon_{\mathbf{l}\mathbf{s}} - 2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \sum_{\mathbf{s}\mathbf{s}'} P_{\mathbf{s}\mathbf{s}'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \langle \mathbf{l}'\mathbf{s}' | V_0^{\mathbf{l}'} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{l}'} | \mathbf{l}\mathbf{s} \rangle - \\ & - 2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{s}\mathbf{s}'} P_{\mathbf{s}\mathbf{s}'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \left\langle \mathbf{l}\mathbf{s}' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}\mathbf{s} \right\rangle - 2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \sum_{\mathbf{s}\mathbf{s}'} P_{\mathbf{s}\mathbf{s}'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \left\langle \mathbf{l}'\mathbf{s}' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'} V_0^{\mathbf{m}} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}} \right| \mathbf{l}\mathbf{s} \right\rangle, \quad (12) \end{aligned}$$

а квадратичная по \mathbf{P} –

$$\Delta E(\mathbf{P}^2) = 2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \sum_{\mathbf{m}\mathbf{m}' \mathbf{s}\mathbf{s}' \mathbf{t}\mathbf{t}'} P_{\mathbf{s}\mathbf{s}'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} P_{\mathbf{t}\mathbf{t}'}^{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \left\{ 2 \langle \mathbf{l}'\mathbf{s}'\mathbf{m}'\mathbf{t}' | v_c | \mathbf{m}\mathbf{l}\mathbf{s} \rangle - \langle \mathbf{l}'\mathbf{s}'\mathbf{m}'\mathbf{t}' | v_c | \mathbf{l}\mathbf{s}\mathbf{m}\mathbf{t} \rangle \right\}. \quad (13)$$

Выражения для энергии кристалла (8)–(13) содержат различные типы многоцентровых интегралов, соответствующих различным видам межатомных сил в кристалле: слагаемое $E^{(0)}$ (8) – только парные силы, т.е. двухцентровые интегралы; поправка $\Delta E(\mathbf{P})$ (12) – как двухцентровые интегралы (первые три слагаемых в (12)), так и трехцентровые (последнее слагаемое в (12)); поправка $\Delta E(\mathbf{P}^2)$ (13) – начиная от одноцентровых ($\mathbf{l}' = \mathbf{m}' = \mathbf{l} = \mathbf{m}$) и кончая четырехцентровыми интегралами (когда все четыре узла кристалла в (13) различны).

Исследуем поведение различных слагаемых в (8)–(13) при сжатии кристалла. Следуя [8], малым параметром для оценок выберем модуль наибольшего интеграла перекрытия S (6) волновых функций электронов соседних атомов. В $E^{(0)}$ (8) встречаются двухцентровые интегралы двух типов – кулоновские $\langle \mathbf{l}\mathbf{s} | V_{\text{en}}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}\mathbf{s} \rangle$, $\langle \mathbf{l}\mathbf{s} | V_0^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}\mathbf{s} \rangle$ и обменные $\langle \mathbf{l}\mathbf{s} | V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}\mathbf{s} \rangle$. В работе [8] проведен подробный анализ всех типов встречающихся интегралов. Расчет, выполненный в [8], показал, что разложение по S для энергии $E^{(0)}$ (8) начинается с S^2 .

Ортогонализационная поправка к энергии кристалла, линейная по \mathbf{P} ($\Delta E(\mathbf{P})$ (12)) и квадратичная по \mathbf{P} ($\Delta E(\mathbf{P}^2)$ (13)), содержит произведения различных многоцентровых интегралов на элементы ортогонализующей матрицы \mathbf{P} . Разложение элементов матрицы $\mathbf{P} = \mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S})^{-1}$ по степеням матрицы интегралов перекрытия \mathbf{S} имеет вид

$$P_{ss'}^{\mathbf{l}'} = S_{ss'}^{\mathbf{l}'} + O(S^2), \quad P_{ss'}^{\mathbf{l}} = -(S^2)_{ss'}^{\mathbf{l}} + O(S^3). \quad (14)$$

Наряду с главными слагаемыми, пропорциональными S и S^2 , элементы \mathbf{P} (14) содержат и высшие порядки по S . Аналогичная ситуация отмечается и во всех слагаемых в (12) и (13), поскольку они содержат матрицу \mathbf{P} . Оценим, с каких степеней S начинается разложение для каждого из этих слагаемых.

В ортогонализационной поправке $\Delta E(\mathbf{P})$ (12) встречаются следующие типы интегралов:

1) двухцентровые с $\mathbf{l} \neq \mathbf{l}'$ и $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}'$, согласно расчетам [8] на единственной слэтеровской орбитали,

$$\langle \mathbf{l}'s' | V_0^{\mathbf{l}'} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{l}'} | \mathbf{l}s \rangle \sim S \quad \text{и} \quad \langle \mathbf{l}s' | V_0^{\mathbf{m}} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle \sim S^2; \quad (15)$$

2) трехцентровые с $\mathbf{l} \neq \mathbf{l}'$, $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$, $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}'$. По теореме о среднем значении

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{l}'s' | V_0^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle &\sim \varphi_{s'}^*(\mathbf{l}' - \mathbf{m}) \varphi_s(\mathbf{l} - \mathbf{m}) \int V_a^{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \sim S^2, \\ \langle \mathbf{l}'s' | V_0^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle &\sim \langle \mathbf{l}'s'mt | v_c | \mathbf{l}smt \rangle \sim S^2 / d, \end{aligned} \quad (16)$$

где $d = a\sqrt{2}$ – минимальное (между ближайшими соседями) межатомное расстояние в кристалле.

Таким образом, второе слагаемое $\Delta E(\mathbf{P})$ в (12) имеет порядок величины S^2 , третье $\sim S^4$, а четвертое $\sim S^3$. Первое слагаемое в (12) также пропорционально S^3 , поскольку квадратичные по S члены в нем взаимно сокращаются.

В ортогонализованной поправке $\Delta E(\mathbf{P}^2)$ (13) встречаются следующие типичные интегралы:

1) одноцентровые с $\mathbf{l}' = \mathbf{m}' = \mathbf{l} = \mathbf{m}$:

$$\langle \mathbf{l}s't' | v_c | \mathbf{l}t\mathbf{l}s \rangle \sim \delta_{ss'} \delta_{tt'}. \quad (17)$$

Эти интегралы не зависят от межатомных расстояний в кристалле, а значит, и от давления. Однако в $\Delta E(\mathbf{P}^2)$ (13) они умножаются на произведение $P_{ss'}^{\mathbf{l}} P_{s's'}^{\mathbf{l}} \sim S^4$, и слагаемые с одноцентровыми интегралами в (13) также пропорциональны S^4 ;

2) двухцентровые с $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$:

$$\langle \mathbf{l}s'mt' | v_c | \mathbf{m}t\mathbf{l}s \rangle \sim 1/d \delta_{ss'} \delta_{tt'}, \quad (18)$$

$$\langle \mathbf{l}s't' | v_c | \mathbf{l}t\mathbf{m}s \rangle \sim S/d \delta_{tt'}, \quad (19)$$

$$\langle \mathbf{l}s'mt' | v_c | \mathbf{l}t\mathbf{m}s \rangle \sim S^2/d; \quad (20)$$

3) трехцентровые с $\mathbf{l} \neq \mathbf{l}'$, $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$, $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}'$:

$$\langle \mathbf{l}'s'mt' | v_c | \mathbf{m}t\mathbf{l}s \rangle \sim S/d \delta_{tt'}, \quad (21)$$

$$\langle \mathbf{l}'s'mt' | v_c | \mathbf{l}t\mathbf{m}s \rangle \sim S^2/d; \quad (22)$$

4) четырехцентровые с $\mathbf{l}' \neq \mathbf{m}' \neq \mathbf{l} \neq \mathbf{m}$:

$$\langle \mathbf{l}'s'm't' | v_c | \mathbf{m}l s \rangle \sim S^2 / d. \quad (23)$$

Здесь S – максимальный интеграл перекрытия орбиталей соседних атомов, d – минимальное межатомное расстояние в кристалле. Оценки выполнены по теореме о среднем значении с учетом того факта, что v_c – медленно меняющаяся функция по сравнению с атомными орбиталями $|\mathbf{l}s\rangle$.

Тогда выражение для энергии E_{sr} (7) электронов кристалла можно записать в виде разложения по степеням интеграла перекрытия S

$$E_{sr} = E^{(0)} + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 + W_6. \quad (24)$$

Здесь W_2 – ортогонализационная поправка, квадратичная по S :

$$W_2 = -2 \sum_{\mathbf{l}'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \langle \mathbf{l}'s' | V_0^{\mathbf{l}'} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{l}'} | \mathbf{l}s \rangle - \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s'mt' | v_c | \mathbf{m}slt \rangle. \quad (25)$$

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

$$W_3 = -2 \sum_{\mathbf{l}'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} (I - S)_{s's}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \epsilon_{\mathbf{l}s} - 2 \sum_{\mathbf{l}'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \left\langle \mathbf{l}'s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle - \\ - 2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}'s'mt' | v_c | \mathbf{l}s't \rangle. \quad (26)$$

Слагаемое W_4 – поправка четвертой степени по S :

$$W_4 = \sum_{\mathbf{l}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \left\{ 2 \langle \mathbf{l}s't' | v_c | \mathbf{l}l s \rangle - \langle \mathbf{l}s't' | v_c | \mathbf{l}slt \rangle \right\} - 2 \sum_{\mathbf{l}ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \left\langle \mathbf{l}s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle + \\ + 2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} \left\{ P_{ss'tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s'mt' | v_c | \mathbf{m}l s \rangle + P_{ss'tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s'mt' | v_c | \mathbf{l}m s \rangle \right\} + \\ + \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \left\{ 2 \langle \mathbf{l}s't' | v_c | \mathbf{m}t m s \rangle - \langle \mathbf{l}s't' | v_c | \mathbf{m}smt \rangle \right\} + \\ + 4 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}} \left\{ 2 \langle \mathbf{l}s't' | v_c | \mathbf{l}m s \rangle - \langle \mathbf{l}s't' | v_c | \mathbf{m}slt \rangle \right\} + \\ + 4 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} \left\{ P_{ss'tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s'mt' | v_c | \mathbf{m}l s \rangle + P_{ss'tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s'mt' | v_c | \mathbf{l}l s \rangle \right\} + \\ + 2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \left\{ 2 \langle \mathbf{l}s'mt' | v_c | \mathbf{l}l s \rangle - \langle \mathbf{l}s'mt' | v_c | \mathbf{l}slt \rangle \right\} + \\ + \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}\mathbf{m}'} \sum_{ss'tt'} P_{ss'tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \left\{ 2 \langle \mathbf{l}s'mt' | v_c | \mathbf{m}l s \rangle - \langle \mathbf{l}s'mt' | v_c | \mathbf{l}smt \rangle \right\}. \quad (27)$$

Она содержит одноцентровые интегралы (первое слагаемое в (27)), двух- (второе–пятое слагаемые), трех- (шестое, седьмое) и четырехцентровые (последнее слагаемое в (27)).

Поправка пятой степени по S

$$W_5 = -2 \sum'_{\mathbf{l}'\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{ll}'} P_{tt'}^{\mathbf{mm}} \langle \mathbf{l}'s'\mathbf{m}t' | v_c | \mathbf{l}\mathbf{s}\mathbf{m}t \rangle \quad (28)$$

(штрих у знака суммы означает $\mathbf{l} \neq \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'$) содержит только трехцентровые интегралы, а поправка шестой степени

$$W_6 = - \sum'_{\mathbf{ll}'\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{ll}'} P_{tt'}^{\mathbf{mm}} \langle \mathbf{l}'s'\mathbf{m}t' | v_c | \mathbf{l}\mathbf{s}\mathbf{m}t \rangle \quad (29)$$

– только двухцентровые. Напомним, что каждое из слагаемых с матрицей \mathbf{P} в (25)–(29) кроме главного члена, пропорционального вышеуказанным степеням S , содержит и высшие порядки по S . Однако их вклад не дает принципиально новой зависимости энергии кристалла от давления [9].

Простая форма неэмпирических короткодействующих парных и трехчастичных межатомных потенциалов

В [8] энергия $E^{(1)}$ и потенциал V_{sr} рассчитывались в прямом пространстве со следующими приближениями (модель М2): 1) атомные орбитали на разных узлах ортогонализированы с точностью до S^2 включительно, 2) отличным от нуля считается только самый большой интеграл перекрытия $S_{\delta} = S_{np_z}^{\mathbf{l}} S_{np_z}^{\mathbf{l}'}$ ($n = 2, 3, 4$ и 5 для Ne, Ar, Kr и Xe), 3) из всех многоцентровых матричных элементов выделены двухцентровые и парное взаимодействия между атомами, 4) всюду применено приближение ближайших соседей. В модели М3 учтены вторые соседи.

В работе [13] потенциал короткодействующего отталкивания V_{sr} (25) рассчитывается из первых принципов в приближении Хартри–Фока и в базисе точно ортогонализированных атомных орбиталей модели М5, при этом используются таблицы атомных орбиталей Клименти–Роэтти [22].

Для парного потенциала ранее была введена простая форма

$$V_{sr} = E^{(0)} + W_2 = \left(A_4 y^4 + A_3 y^3 + A_2 y^2 + A_1 y + A_0 \right) \exp(-\alpha y), \quad (30)$$

где $y = R/R_0 - 1$.

Зависимость V_{sr} (30) от межатомного расстояния в кристалле в модели М3, как и ранее, интерполируется методом наименьших квадратов (погрешность составляет 1%). Приведем полученные нами для Ne коэффициенты A_i и α выражения (30) для модели М5: $A_4 = 24.80 \cdot 10^{-4}$, $A_3 = 11.52 \cdot 10^{-4}$, $A_2 = 2.27 \cdot 10^{-4}$, $A_1 = 0.42 \cdot 10^{-4}$, $A_0 = 0.50 \cdot 10^{-4}$ а.у., $\alpha = 13.31$.

Таблица
Зависимость наибольших двухцентровых интегралов (33), (34) от расстояния между ближайшими соседями d для неона

$\Delta V / V_0$	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
$I_1(2s2s2s2s)$, a.u.	0.16772	0.17372	0.18066	0.18890	0.19886	0.21132	0.22763	0.25054
$I_2(2p_z2p_y2p_z2p_z)$, a.u.	0.17004	0.17629	0.18356	0.19220	0.20271	0.21594	0.23341	0.25823
$I_3(2p_z2p_y2p_y2p_z)$, a.u.	0.16887	0.17500	0.18211	0.19054	0.20078	0.21362	0.23050	0.25431
$I_4(2p_z2p_y2p_z2p_y)$, a.u.	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002	0.0003	0.0004	0.0007
$-I_5(2p_zV_02p_z) \cdot 10^3$, a.u.	0.88270	1.15551	1.54572	2.12365	3.01876	4.48936	7.11012	12.3752
$K_1 = I_1d$	1.000020	1.000020	1.000020	1.000020	1.000019	1.000018	1.000012	0.999991
$K_2 = I_2d$	1.01380	1.01481	1.01601	1.01750	1.01939	1.02189	1.02540	1.03070
$K_3 = I_3d$	1.00609	1.00646	1.00689	1.00740	1.00801	1.00874	1.00963	1.01061
$S_1 = S_{2s2s}^{0h} \cdot 10^3$	0.58112	0.8089	1.1540	1.6962	2.5872	4.1393	7.0618	13.2133
$-S_2 = -S_{2p_z2p_z}^{0h} \cdot 10^3$	9.04209	11.15493	13.96081	17.77708	23.12229	30.89241	42.74999	62.08682
$J_1(2s2s2s2s) \cdot 10^3$, a.u.	0.23119	0.33261	0.48196	0.73126	1.15259	1.91906	3.43780	6.84432
$-J_2(2p_z2p_z2p_z2p_z) \cdot 10^3$, a.u.	3.63341	4.61337	5.96266	7.87503	10.68458	15.00849	22.08826	34.7448
$-J_3(2p_z2p_y2p_y2p_z) \cdot 10^3$, a.u.	3.18701	4.03407	5.19544	6.83325	9.22527	12.87922	18.80535	29.26121
$L_1 = J_1d/S_1$	2.33973	2.30713	2.27643	2.24274	2.2026	2.15325	2.0949	2.01956
$L_2 = J_2d/S_2$	2.39594	2.38084	2.36405	2.34523	2.32386	2.29920	2.26997	2.23372
$L_3 = J_3d/S_2$	2.10149	2.08180	2.05979	2.03492	2.00638	1.97291	1.93247	1.88111

Короткодействующее отталкивание намного быстрее, чем притяжение V_{lr} , изменяется (растет) с увеличением сжатия и становится доминирующим, тогда как роль притяжения заметна лишь при малых сжатиях, где модель V_{lr} из [6,7] работает достаточно хорошо. Именно поэтому здесь используются параметры C, β, A в V_{lr} из [6] для всего ряда КИГ.

Аналогичный подход впервые был предложен в [8] при исследовании вклада трехчастичных сил в энергию кристалла, пропорционального S^3 . В [8] слагаемое W_3 имело вид

$$W_3 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{I}\mathbf{I}'} \left(\sum_{\alpha\beta\gamma} S_{\alpha\beta}^{\mathbf{I}\mathbf{I}'} S_{\alpha\gamma}^{\mathbf{I}\mathbf{I}'} \left[S_{\beta\gamma}^{\mathbf{I}\mathbf{I}'} \varepsilon_\gamma + \int \varphi_\beta^{\mathbf{I}\mathbf{I}'} V_0^{\mathbf{I}\mathbf{I}'} \varphi_\gamma^{\mathbf{I}\mathbf{I}'} d\tau \right] - \right. \\ \left. - 4 \sum_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}^{\mathbf{I}\mathbf{I}'} \int \varphi_\beta^{\mathbf{I}\mathbf{I}'} V_0^{\mathbf{I}\mathbf{I}'} \varphi_\alpha^{\mathbf{I}\mathbf{I}'} d\tau + 4 \sum_{\alpha\beta\gamma} |S_{\alpha\beta}^{\mathbf{I}\mathbf{I}'}|^2 \int \frac{\varphi_\alpha^{\mathbf{I}\mathbf{I}'}(\mathbf{r}) \varphi_\beta^{\mathbf{I}\mathbf{I}'}(\mathbf{r}') \varphi_\gamma^{\mathbf{I}\mathbf{I}'}(\mathbf{r}) \varphi_\gamma^{\mathbf{I}\mathbf{I}'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' - \right. \\ \left. - \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \left[S_{\alpha\gamma}^{\mathbf{I}\mathbf{I}'} S_{\alpha\beta}^{\mathbf{I}\mathbf{I}'} \int \frac{\varphi_\gamma^{\mathbf{I}\mathbf{I}'}(\mathbf{r}') \varphi_\delta^{\mathbf{I}\mathbf{I}'}(\mathbf{r}') \varphi_\beta^{\mathbf{I}\mathbf{I}'}(\mathbf{r}) \varphi_\delta^{\mathbf{I}\mathbf{I}'}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' + \right. \right. \\ \left. \left. + 2 S_{\alpha\gamma}^{\mathbf{I}\mathbf{I}'} S_{\beta\delta}^{\mathbf{I}\mathbf{I}'} \int \frac{\varphi_\alpha^{\mathbf{I}\mathbf{I}'}(\mathbf{r}') \varphi_\gamma^{\mathbf{I}\mathbf{I}'}(\mathbf{r}') \varphi_\beta^{\mathbf{I}\mathbf{I}'}(\mathbf{r}) \varphi_\delta^{\mathbf{I}\mathbf{I}'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' \right] \right) + O(S^4). \quad (31)$$

Это выражение можно получить из выражения (26) с учетом (14), сохраняя слагаемые в низшем порядке по интегралу перекрытия. Получим приближенную форму трехчастичного взаимодействия.

Из выражения W_3 (31) следует, что все слагаемые пропорциональны произведениям трех множителей $S_{\alpha\beta}^{\mathbf{I}\mathbf{I}'}$ для трех комбинаций соседей $\mathbf{I}, \mathbf{I}', \mathbf{I}''$ по два и максимальны, если атомы $\mathbf{I}, \mathbf{I}', \mathbf{I}''$ образуют равносторонний треугольник. Это непосредственно видно для первого слагаемого в (31) с ε_λ . Интегралы во втором и пятом слагаемых рассматривались нами в [8] и были обозначены как $L_{\beta\gamma}^{\mathbf{I}\mathbf{I}''}$ и $D_{\alpha\beta}^{\mathbf{I}\mathbf{I}''}$. В четвертом и шестом слагаемых главную роль в интегралах дает область небольшого перекрытия функций, центрированных у разных узлов. Значение $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ можно вынести за знак интеграла в соответствующих точках, после чего произведения функций дадут в интегралах величины $S_{\alpha\gamma}^{\mathbf{I}\mathbf{I}''} S_{\beta\gamma}^{\mathbf{I}\mathbf{I}''}$ и $S_{\alpha\delta}^{\mathbf{I}\mathbf{I}''} \delta_{\gamma\beta}$ соответственно. В четвертом слагаемом это расстояние составляет $\left| \frac{\mathbf{r}^{\mathbf{I}} + \mathbf{r}^{\mathbf{I}''}}{2} - \frac{\mathbf{r}^{\mathbf{I}'} + \mathbf{r}^{\mathbf{I}''}}{2} \right| = \frac{1}{2} |\mathbf{r}^{\mathbf{I}\mathbf{I}''}|$, а в шестом $\left| \mathbf{r}^{\mathbf{I}'} - \frac{\mathbf{r}^{\mathbf{I}} + \mathbf{r}^{\mathbf{I}''}}{2} \right|$.

Тогда выражение (31) можно представить в виде

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

$$\left. \begin{aligned} &+S_{\alpha\beta}^{\prime\prime}S_{\alpha\gamma}^{\prime\prime}\left(-\frac{5}{6}L_{\beta\gamma}^{\prime\prime}-D_{\beta\gamma}^{\prime\prime}\right)-4S_{\alpha\beta}^{\prime\prime}\langle\mathbf{l}'\beta|V_0^{\prime\prime}|\mathbf{l}\alpha\rangle \end{aligned} \right\}. \quad (32)$$

Результаты расчета двухцентровых интегралов (18)–(20) для неона (с электронной структурой $1s^22s^22p^6$) даны в таблице в зависимости от относительного сжатия кристалла $\Delta V/V_0 = |V - V_0|/V_0$ и расстояния $d = a\sqrt{2}$ между ближайшими соседями. Методика расчета двухцентровых интегралов подробно описана в [8,23]. Она основана на разложении функции $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = (r^2 + r'^2 - 2rr'\cos\gamma)^{-1/2}$ в быстросходящийся ряд по полиномам Лежандра по косинусу угла γ между векторами \mathbf{r} и \mathbf{r}' . Это позволяет свести трех- и шестимерные интегралы к двумерным, что значительно сокращает объем вычислений. На основе оценок, проведенных в [8] и [23], рассчитанные интегралы были аппроксимированы формулами

$$I_{st}^{\prime\prime} = I(s't'ts) = \langle\mathbf{0}s'\mathbf{h}t'|v_c|\mathbf{h}t\mathbf{0}s\rangle = K/d\delta_{ss'}\delta_{tt'}, \quad (33)$$

$$J_{st}^{\prime\prime} = J(s't'ts) = \langle\mathbf{0}s'\mathbf{0}t'|v_c|\mathbf{0}t\mathbf{h}s\rangle = LS_{s's}^{\mathbf{0h}}/d\delta_{tt'}. \quad (34)$$

В таблице представлены зависимости наибольших двухцентровых интегралов (33), (34) от сжатия $\Delta V/V_0$ для неона.

Коэффициенты K и L зависимости от d также приведены в таблице. Расчет показал, что эти коэффициенты являются медленно меняющимися функциями d .

Формулы (33), (34) описывают матричные элементы для базовой конфигурации атомов, когда один атом находится в начале координат, а другой расположен на оси z на расстоянии $|\mathbf{h}| = d$. Любой матричный элемент или интеграл перекрытия, соответствующий другому расположению пары атомов в кристалле, сводится путем поворота осей координат к матричному элементу (интегралу перекрытия) для данной базовой конфигурации (см. [23]).

Найденные закономерности удобно использовать для аппроксимации трех- и четырехцентровых интегралов, размерность которых невозможно понизить с помощью методики [8,23]. Такие интегралы предлагается аппроксимировать произведениями соответствующих интегралов перекрытия

$$\langle\mathbf{l}'s'\mathbf{m}t'|v_c|\mathbf{m}t\mathbf{l}s\rangle = K(S_{s's}^{\mathbf{l}1}/d)\delta_{tt'}, \quad (35)$$

$$\langle\mathbf{l}'s'\mathbf{m}'t'|v_c|\mathbf{m}t\mathbf{l}s\rangle = L(S_{s's}^{\mathbf{l}1}S_{t't}^{\mathbf{m}'\mathbf{m}}/d), \quad (36)$$

где K и L – константы или медленно меняющиеся функции межатомного расстояния в кристалле. Для оценочных расчетов их можно положить равными единице.

Используя рассчитанные двухчастичные интегралы I (33), J (34) (в выражении (32) $\alpha = \beta = \gamma = z$, $L = I_5$, $D = J_2$ из таблицы) и трехчастичный по

приближенной форме (35), мы можем W_3 привести к виду, полученному в работе [20]:

$$W_3 = -\sum_{\Pi''} (S(\mathbf{r}^{\Pi''}))^2 f\left(\left|\mathbf{r}^{\Pi'} - \frac{1}{2}\mathbf{r}^{\Pi''}\right|\right), \quad f\left(\left|\mathbf{r}^{\Pi'} - \frac{1}{2}\mathbf{r}^{\Pi''}\right|\right) = \frac{S\left(\left|\mathbf{r}^{\Pi'} - \frac{1}{2}\mathbf{r}^{\Pi''}\right|\right)}{\left|\mathbf{r}^{\Pi'} - \frac{1}{2}\mathbf{r}^{\Pi''}\right|}, \quad (37)$$

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

Заметим, что предложенный здесь анализ зависимости интегралов, входящих в W_3 (31) и (32), от сжатия на основе проведенных расчетов позволил уточнить зависимость трехчастичного взаимодействия W_3 от межатомного расстояния d как $W_3 \sim |S|^3/d$, в отличие от $W_3 \sim |S|^3$ [8], что существенно для исследования свойств напряженных кристаллов.

Заключение

На рисунке [24–27] приведены наши короткодействующие потенциалы: двух- V_{sr} и трехчастичный W_3 , а также лучшие эмпирические потенциалы в зависимости от межатомного расстояния $d = a\sqrt{2}$, где a – половина ребра куба (см. [27] и ссылки там).

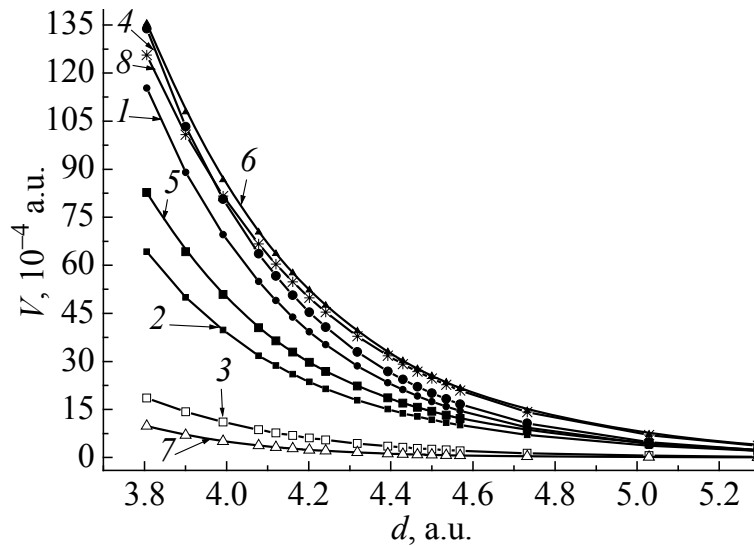


Рис. Межатомные короткодействующие потенциалы Ne: 1 – наш парный потенциал $V_{sr}(S^2)$, рассчитанный в приближении; 2 – расчет $V_{sr}(S^n)$ с учетом всего ряда по S ; 3 – наш трехчастичный потенциал W_3 (37); 4 и 5 – суммарные потенциалы $V_{sr}(S^2) + W_3$ и $V_{sr}(S^n) + W_3$ соответственно; 6 – короткодействующая часть парного потенциала Азиза–Слэймана (Aziz–Slaman) U_p [24,25]; 7 – короткодействующая часть трехчастичного потенциала Слэтера–Кирквуда (Slater–Kirkwood) $|U_{tr}| = A \exp[-\alpha_{tr}(3a\sqrt{2})] \left(1 + 3 \cos^3 \frac{\pi}{3}\right)$ [26]; 8 – суммарный потенциал $U_p - |U_{tr}|$

Как видно из рисунка, наш парный потенциал $V_{sr}(S^2)$, рассчитанный на атомных орбиталях, ортогонализированных на разных узлах с точностью S^2 (кривая 1), достаточно хорошо согласуется с лучшим парным эмпирическим потенциалом Азиза–Слэймана [24,25] (кривая 6). Наш суммарный потенциал $V_{sr}(S^2)+W_3$ (кривая 4) и суммарный эмпирический потенциал (кривая 8) еще лучше согласуются между собой.

Представленное в работе исследование многочастичного взаимодействия касается только короткодействующего отталкивания. Как уже указывалось ранее [19,20], следует учитывать также трехчастичное дальнеедействие Аксильруда–Теллера, взаимное деформирующее действие электронных оболочек атомов в дипольном и квадрупольном приближениях и др.

Таким образом, предложенная простая форма трехчастичного взаимодействия W_3 на основе *ab initio* расчетов короткодействующего отталкивания в рамках метода Хартри–Фока не содержит ни подгоночных, ни вариационных параметров. Расчеты упругих свойств КИГ в зависимости от давления, в частности отклонения от соотношения Коши, будут представлены в следующей работе.

В заключение авторы выражают благодарность аспиранту Н.В. Кузовому за уточнение некоторых расчетов в таблице.

1. M. Ross, H.K. Mao, P.M. Ball, J.A. Xu, J. Chem. Phys. **85**, 1028 (1986).
2. A.L. Ruoff, H. Xia, Q. Xia, Rev. Sci. Instrum. **63**, 4342 (1992).
3. A.L. Ruoff, C.O. Rodriguez, N.E. Christensen, Phys. Rev. **B58**, 2998 (1998).
4. P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, L.R. Smith, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 1941 (1989).
5. J. Nana, K. Suito, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 67 (1996).
6. В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **23**, 1581 (1981).
7. В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФНТ **8**, 94 (1982).
8. К.Б. Толтыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **17**, 102 (1975).
9. В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова, ФТТ **40**, 1464 (1998).
10. Ю.В. Еремейченкова, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ТМФ **106**, 498 (1996).
11. Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова, Е.В. Зароченцев, ФТВД **5**, № 4, 5 (1995).
12. Е.П. Троицкая, Дисс. ... докт. физ.-мат. наук, Киев (1987).
13. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **43**, 1292 (2001).
14. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова, А.В. Чайка, В.В. Чабаненко, ФТВД **10**, № 2, 7 (2000).
15. К.Б. Толтыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 1135 (1971).
16. К.Б. Толтыго, ЖЭТФ **30**, 497 (1950).
17. К.Б. Толтыго, УФЖ **4**, 72 (1959).

18. В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов, Наукова думка, Киев (1990).
19. К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая, УФЖ **19**, 428 (1974).
20. К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **16**, 795 (1974).
21. И.В. Абаренков, И.М. Антонова, В.Г. Барьяхтар, В.Л. Булатов, Е.В. Зароченцев, Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов, Наукова думка, Киев (1991).
22. F. Clementi, C. Roetti, Roothan-Hartree-Fock atomic wave functions. At. Data Nucl. Data Table **14**, 3–4 (1974).
23. Ю.В. Еремейченкова, Е.П. Троицкая, А.В. Чайка, ФТВД **9**, № 3, 20 (1999).
24. R.A. Aziz and M.J. Slaman, Chem. Phys. **130**, 187 (1889).
25. M.M. Neuman and M. Zoppi, Phys. Rev. **62**, 41 (2000).
26. I.F. Silvera and V.V. Goldman, J. Chem. Phys. **69**, 4209 (1978).
27. Yu.A. Freiman and S.M. Tretyak, Fiz. Nizk. Temp. **33**, 719 (2007).

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

AB INITIO ТЕОРИЯ БАГАТОЧАСТКОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ В КОРОТКОДІЮЧОМУ ПОТЕНЦІАЛІ ВІДШТОВХУВАННЯ

Досліджено короткодійчі багаточасткові сили, що обумовлені перекриттям електронних оболонок атомів. Вимога ортогональності хвильових функцій сусідніх атомів кристала призводить до появи доданків у потенціальній енергії, які залежать від координат трьох, чотирьох і т.д. найближчих атомів. Отримано вираз для енергії електронної підсистеми кристала в наближенні Хартрі–Фока в базисі атомних орбіталей, що точно ортогоналізовані на різних вузлах кристалу. Наведений аналіз поведінки внесків двох-, трьохатомних і т.д. взаємодій у енергію кристалу при його стисненні. Обчислюється з перших принципів короткодійчий трьохчастковий потенціал та пропонується його проста форма. Остаточо запропонований не-емпіричний короткодійчий потенціал (двохчастковий плюс трьохчастковий) добре узгоджується з кращими емпіричними потенціалами.

Ключові слова: кристали інертних газів, багаточасткова взаємодія, високий тиск, енергія кристала, короткодійче відштовхування, співвідношення Коші

Е.Р. Troitskaya, V.V. Chabanenko, I.V. Zhikharev, Іе.Іе. Gorbenko. К.О. Pylypenko

AB INITIO THEORY OF MANY-BODY INTERACTION IN SHORT-RANGE REPULSIVE POTENTIAL

The short-range many-body forces induced by the overlapping of electronic shells of the atoms are investigated. The requirement of the wave-function orthogonality for neighbour atoms of the crystal results in origination of potential-energy components dependent on the coordinates of three, four, etc., nearest atoms. An expression has been derived for the energy of electron subsystem within the Hartree–Fock approximation in the basis of atomic orbitals exactly orthogonalized at different sites of the crystal. The behavior of

contributions from the two-, three-atomic, etc., interactions to the energy of composed crystal is analyzed. The three-particle short-range potential is calculated from the first principles and here its simple form is proposed. As a result, the given nonempirical short-range potential (two-body plus three-body) agrees well with the best empirical potentials.

Keywords: rare-gas crystals, many-body interaction, high pressure, crystal's energy, short-range repulsion, Cauchy relation

Fig. Interatomic short-range potentials of Ne: 1 – paired potential $V_{sr}(S^2)$ calculated in our paper within the S^2 approximation; 2 – calculation of $V_{sr}(S^n)$ in view of the whole series with respect to S ; 3 – our three-body potential W_3 (37); 4 and 5 – compound action potentials $V_{sr}(S^2) + W_3$ and $V_{sr}(S^n) + W_3$, respectively; 6 – short-range part of paired Aziz–Slaman potential U_p [24,25]; 7 – short-range part of three-body Slater–Kirkwood $|U_{tr}| = A \exp[-\alpha_{tr}(3a\sqrt{2})] \left(1 + 3 \cos^3 \frac{\pi}{3}\right)$ [26]; 8 – compound action potential $U_p - |U_{tr}|$