

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

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

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

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 31 марта 2011 года

Построена динамика решеток кристаллов инертных газов (КИГ) на основе адиабатического приближения, когда учитывается деформация электронных оболочек атомов дипольного и квадрупольного типа в зависимости от смещений ядер и одновременно возникают силы Ван-дер-Ваальса. Наиболее дальнедействующими оказываются при этом диполь-дипольные силы. Полученные уравнения колебаний исследованы в длинноволновом приближении. Обсуждается роль трехчастичного взаимодействия и квадрупольной деформации электронных оболочек в нарушении соотношения Коши.

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

1. Введение

Понятие межатомного потенциала взаимодействия, играющее такую большую роль при изучении строения кристаллов, динамики решетки и ее термодинамических свойств, не является первичным как, например, понятие кулоновского взаимодействия зарядов. Его можно вводить и обосновывать лишь в определенном приближении и применять в определенных пределах, согласно специально оговоренным критериям.

Собственная энергия электронов, наряду с известным кулоновским потенциалом ядер, образует так называемый адиабатический потенциал ядерной системы. Его строгое обоснование для молекул было дано в 1927 г. в работе Борна и Оппенгеймера [1]. В монографии Борна и Хуанга [2]

развит последовательный метод адиабатического приближения для кристаллов.

Адиабатический потенциал U , необходимый для построения динамики кристаллических решеток, может быть рассчитан из первых принципов или аппроксимирован известной функцией расстояния (как, например, $-C/r^6 + B/r^{12}$ для КИГ [3]). Член отталкивания иногда берут в форме Борна–Майера $Be^{-\beta r}$ [2,4]. Кроме того, возможен вариант, в котором производные от U для равновесных расстояний считаются параметрами теории, определяющимися из сравнения с экспериментом. При рассмотрении гармонических колебаний последний прием оказывается наиболее практичным, так как достаточно знать лишь первую и вторую производные от $U(\mathbf{r})$ для ближайших соседей. По мере поступления новой информации о фононных спектрах кристаллов приходится уточнять теорию: 1) включая взаимодействие более далеких соседей (что приводит к появлению дополнительных параметров [5,6]), 2) учитывая дипольную [7,8] и квадрупольную [9,10] деформацию атомов или подразделяя атомы на остовы и оболочки [11,12], а также 3) вводя трехчастичное дальне- [13] и короткодействие [14–19]. Во всех этих случаях растет число параметров.

С другой стороны, все простые аппроксимации для короткодействующих сил отталкивания недостаточно обоснованы теоретически. Более благополучно обстоит дело с дальнедействующими силами Кулона и Ван-дер-Ваальса. Однако вычисление производных от быстроизменяющихся с изменением расстояния короткодействующих сил при их неправильной аналитической зависимости от r будет вносить существенные ошибки в окончательные результаты.

В этих условиях мы считаем целесообразным (имея ввиду в дальнейшем развитие количественной теории конденсированного состояния при больших давлениях) перейти к расчетам из первых принципов, по крайней мере, для определения вида функциональных зависимостей и оценки величин важнейших параметров.

В ходе исследования явлений, обусловленных динамикой кристаллической решетки и процессами возбуждения и поляризации атомов кристалла, у них видна общая основа: нижайший уровень энергии электронной подсистемы представляет собой адиабатический потенциал для движения ядер. Электронные процессы отвечают различным уровням возбуждения той же электронной подсистемы, которые можно рассматривать как квазичастицы, способные, в свою очередь, взаимодействовать и между собой, и с фононами, т.е. элементарными возбуждениями ядерной подсистемы. Однако в большинстве теоретических работ эта первичная связь игнорируется, а электрон-фононное (или экситон-фононное) взаимодействие вводится в дальнейшем феноменологически. Более того, возбужденные состояния электронной подсистемы необходимы для получения адиабатического потенциала, так как смещения ядер из равновесных состояний адиабатически из-

меняют состояния всех электронов кристалла. Это изменение наиболее естественно учитывать добавкой примеси возбужденных состояний к волновой функции основного состояния электронной подсистемы.

Именно таким путем в работах К.Б. Толпыго [7,8,20,21] было реализовано адиабатическое приближение. Впоследствии указанный метод был применен нами к атомарным криокристаллам (кристаллам инертных газов) [22], в частности, для изучения в них короткодействующих, нецентральных и трехчастичных сил [16,23,15]. Первоначально рассматривалась только «дипольная» деформация атомов, когда изменение состояния каждого атома характеризовалось всего тремя параметрами – составляющими дипольного момента его электронной оболочки \mathbf{P}_s^l . На этой основе изучены спектры многих кристаллов [24–26]. Для объяснения ряда особенностей фононного спектра у щелочно-галогидных кристаллов оказалось необходимым включить и квадрупольную деформацию атомов [10,27]. Такое рассмотрение было распространено на КИГ в [28]. Все эти работы по фононным спектрам можно было бы отнести к классу полупирических теорий, поскольку параметры адиабатического потенциала не вычислялись и могли быть найдены только из различных экспериментов (инфракрасной дисперсии света, упругих постоянных и т.д. [29,30]). Однако они имеют единую квантовомеханическую основу: предложен метод, реализующий адиабатическое приближение и дающий общую форму адиабатического потенциала, параметры которого выражаются через определенные матричные элементы гамильтониана электронной подсистемы на атомных функциях.

Данная серия работ посвящена изучению межатомного взаимодействия и динамической теории решетки. Исследование опирается на знание волновой функции основного состояния электронной подсистемы, которая, в свою очередь, конструируется из функции основного и возбужденного состояний атомов. При этом используются не сами волновые функции возбужденного состояния, а взятые от них интегралы. Это позволяет рассчитать ряд характеристик кристаллов из первых принципов в широком интервале давлений, сопоставить некоторые вычисленные параметры с параметрами, определенными ранее из опытов при $p = 0$. При этом также получено взаимодействие элементарных электронных возбуждений с колебаниями решетки (электрон-фононное взаимодействие в дипольном и квадрупольном приближениях).

Настоящая работа ставит своей задачей обобщить полученные результаты и подойти с единой точки зрения к широкому кругу вопросов, затрагивающих характеристики решеток атомарных криокристаллов, в частности их упругие свойства. Цель исследования – поиск общей формы адиабатического потенциала, вытекающей из первых принципов. При этом все параметры выражаются через матричные элементы гамильтониана на атомных волно-

вых функциях основного и возбужденных состояний электронной подсистемы. В последующих работах эти параметры будут непосредственно вычислены в функции межатомного расстояния.

2. Деформация атомных оболочек при колебаниях решетки.

Адиабатический потенциал

Как уже говорилось, для получения правильного адиабатического потенциала важно найти волновую функцию электронной подсистемы Ψ и ее энергию U в параметрической зависимости от смещений ядер. В работе [2] предполагалось, что это сделано точно. Мы же попытаемся фактически ввести указанную зависимость в некотором приближении. Оно будет состоять в следующем: определим основное состояние деформированного кристалла Ψ_0 в виде антисимметризованного произведения функций ψ^l отдельных атомов

$$\Psi_0 = \text{A.c.} \prod_l \psi^l(\mathbf{r}_1^l, \dots, \mathbf{r}_N^l), \quad (1)$$

где N – число электронов в каждом атоме; A.c. означает антисимметризацию произведения. Каждая из атомных функций предполагается мало отличающейся от функции ψ_0^l изолированного атома и будет представлена в виде разложения по нижайшим k возбужденным функциям ψ_i^l :

$$\psi^l = c_0^l \psi_0^l + \sum_{i=1}^k c_i^l \psi_i^l, \quad (2)$$

где

$$|c_0^l|^2 + \sum_{i=1}^k |c_i^l|^2 = 1 \quad \text{и} \quad |c_i^l| \ll 1. \quad (3)$$

Впервые этот метод предложен [7,21] для щелочно-галлоидных кристаллов и распространен на КИГ [22].

Для практических вычислений с функциями ψ^l , ψ_i^l необходимо, чтобы они были ортогонализированы друг к другу при различных l, l' . В силу малости c_i^l ограничимся членами не выше $|c_i^l|^2$. Этого можно достигнуть, считая, что малыми являются интегралы неортогональности

$$S^{ll'} = \int \psi_0^l \psi_0^{l'} d\tau; \quad \sigma_i^{ll'} = \int \psi_i^l \psi_0^{l'} d\tau. \quad (4)$$

Тогда сначала нужно ортогонализировать друг к другу все ψ_0^l , а затем ортогонализировать ψ_i^l к уже переопределенным функциям $\psi_0^{l'}$. При этом ψ_i^l перестает быть собственной функцией атомного гамильтониана. Кроме того, мы не станем требовать ортогональности ψ_i^l и $\psi_j^{l'}$ при $l \neq l'$, так как это даст ошибку высшего порядка малости. Заметим, что использование приближения сильной связи для кристаллов будет приводить к меньшей ошибке,

чем для ионных кристаллов, где функции анионов являются менее компактными, сильно перекрываются с функциями катионов, а их возбужденные состояния вообще не могут считаться локализованными.

Функция (1) с учетом (2) изображает состояние атомов кристалла, слегка искаженных (в сравнении с состоянием изолированных атомов) вследствие их объединения в решетку. Такое искажение можно интерпретировать как небольшие виртуальные нескоррелированные возбуждения всех атомов.

Однако это состояние не может обеспечить устойчивость кристалла, построенного из нейтральных атомов, поскольку отталкивание электронных оболочек оказывается больше, чем кулоновское и обменное взаимодействия. Кристалл связывается силами Ван-дер-Ваальса, возникающими вследствие виртуальных парных, скоррелированных возбуждений. В [22] мы описывали соответствующие состояния функцией

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \frac{1}{2} \sum_{ij} c_{ij}'' \Psi_{ij}'', \quad |c_{ij}''| \ll 1, \quad (5)$$

где Ψ_{ij}'' – функции, построенные из Ψ_0 (1) заменой двух множителей ψ^l и ψ^l функциями возбужденных состояний

$$\psi^l \rightarrow (\psi_i^l - c_i^l \psi_0^l); \quad \psi^l \rightarrow (\psi_j^l - c_j^l \psi_0^l). \quad (6)$$

Слагаемые $-c_i^l \psi_0^l$ и $-c_j^l \psi_0^l$ обеспечивают ортогональность Ψ_{ij}'' и Ψ_0 . В действительности, пользуясь методом [22], мы не имеем права ограничиться разложением (5), поскольку наряду с парными возбуждениями функция может содержать тройные, четвертные и т.д. возбуждения. Кроме того, если соответствующие коэффициенты c_{ijk}''' и c_{ijklm}'''' будут убывать как высшие степени отношения $M/\Delta E$ (где M – матричные элементы возмущения, а ΔE – соответствующая энергия возбуждения), то число членов будет возрастать как $\frac{N(N-1)(N-2)}{3!}$ и $\frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{4!}$ (где N – число атомов кристалла). В то же время, из этого рассуждения следует, что если бы мы продолжили разложение (5), то главный вклад в Ψ составила бы совокупность членов с большим числом возбуждений $n \rightarrow \infty$, но таким, что отношение $n/N \ll 1$, если только $M/\Delta E \ll 1$.

Отсюда можно прийти к выводу, что учет взаимодействия атомов приведет к поправке для энергий, имеющей вид суммы ван-дер-ваальсового взаимодействия для каждой пары атомов во втором порядке, суммы членов Аксилерода–Теллера – в третьем порядке и т.д. В самом деле, каждый член гамильтониана, содержащий не более чем двух-частичное взаимодействие, действуя на функцию Ψ , будет вызывать виртуальные возбуждения не более чем в двух атомах. Но так как по-

давливающая часть атомов не возбуждена¹, основной вклад в поправку

второго порядка дадут члены $\frac{\langle 00 | \hat{H}''_{ij} | 00 \rangle \langle 00 | \hat{H}''_{ij} | 00 \rangle}{E_i - E_j - 2E_0}$. Изложенные качествен-

ные соображения могут быть дополнены более строгим рассуждением, основанным на многочастичной теории возмущений [31], подобно тому, как это было сделано в работе [32].

Адиабатический потенциал был получен в виде [28]:

$$U = \min \bar{H} = \text{const} + \sum_l \left\{ \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \frac{1}{4\beta_{44}} \sum_{\alpha\beta}^{(9)} (Q'_{\alpha\beta})^2 + \boldsymbol{\beta}^l \mathbf{P}^l + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} D'_{\alpha\beta} Q'_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{l'} K(\mathbf{P}^l, Q'_{\alpha\beta}, \mathbf{P}^{l'}, Q'_{\alpha\beta}) + \frac{1}{2} \sum_{l'}^{nm} U_{sr}(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}) - \frac{1}{2} \sum_{l'} \left[\frac{C}{|\mathbf{r}^{l'}|^6} + \frac{C'}{|\mathbf{r}^{l'}|^8} + \frac{C''}{|\mathbf{r}^{l'}|^{10}} \right] \right\}. \quad (7)$$

Здесь $\sum_{\alpha\beta}^{(9)}$ означает, что нужно перебрать все 9 комбинаций индексов α, β (хотя из 9 компонентов $Q'_{\alpha\beta}$ независимыми являются только 5); $\sum_{l'}^{nm}$ – суммирование по ближайшим соседям;

$$\boldsymbol{\beta}^l = \frac{1}{\alpha} \sum_i \sum_{l'}^{nm} \frac{\langle 0 | \mathbf{P}^l | i \rangle \langle i 0 | \hat{H}''_{sr} | 00 \rangle + \text{к.с.}}{E_i - E_0},$$

$$D'_{\alpha\beta} = \frac{1}{\beta_{44}} \sum_i \sum_{l'}^{nm} \frac{\langle 0 | \hat{Q}'_{\alpha\beta} | i \rangle \langle i 0 | \hat{H}''_{sr} | 00 \rangle + \text{к.с.}}{E_i - E_0}$$
(8)

(где к.с. означает комплексное сопряжение).

Матричные элементы соответственно дипольных и квадрупольных моментов есть

$$\langle 0 | \hat{P}^l | i \rangle = \int \psi'_0 \hat{P}^l \psi'_i d\tau,$$

$$\langle 0 | \hat{Q}'_{\alpha\beta} | i \rangle = \int \psi'_0 \hat{Q}'_{\alpha\beta} \psi'_i d\tau.$$
(9)

В формуле (7) K – кулоновский интеграл взаимодействия всех дипольных и квадрупольных моментов, выраженных согласно (9) как

$$\mathbf{P}^l = \sum_i c'_i \langle 0 | \hat{P}^l | i \rangle + \text{к.с.}, \quad Q'_{\alpha\beta} = \sum_i c'_i \langle 0 | \hat{Q}'_{\alpha\beta} | i \rangle + \text{к.с.}; \quad (10)$$

¹ Точнее, каждый из атомов с подавляющей вероятностью является невозбужденным.

$$\frac{1}{2} \sum_{l''} K(\mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l, \mathbf{P}^{l'}, Q_{\alpha\beta}^{l'}) = \frac{1}{2} \sum_{l''} \left\{ \begin{aligned} & \frac{\mathbf{P}^l \mathbf{P}^{l'}}{|\mathbf{r}^{l''}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{P}^l \mathbf{r}^{l''})(\mathbf{P}^{l'} \mathbf{r}^{l''})}{|\mathbf{r}^{l''}|^5} - 2 \sum_{\alpha\beta} \frac{Q_{\alpha\beta}^l X_{\alpha}^{l''} P_{\beta}^{l'}}{|\mathbf{r}^{l''}|^5} + \\ & + 5 \sum_{\alpha\beta} \frac{Q_{\alpha\beta}^l X_{\alpha}^{l''} X_{\beta}^{l''} \mathbf{P}^{l'} \mathbf{r}^{l''}}{|\mathbf{r}^{l''}|^7} + \\ & + \frac{25}{6} \sum_{\alpha\beta} \frac{Q_{\alpha\beta}^l Q_{\alpha\beta}^{l'}}{|\mathbf{r}^{l''}|^5} - \frac{5}{3} \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{Q_{\alpha\beta}^l Q_{\beta\gamma}^{l'} X_{\alpha}^{l''} X_{\gamma}^{l''}}{|\mathbf{r}^{l''}|^7} + \\ & + \frac{35}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \frac{Q_{\alpha\beta}^l Q_{\gamma\delta}^{l'} X_{\alpha}^{l''} X_{\beta}^{l''} X_{\gamma}^{l''} X_{\delta}^{l''}}{|\mathbf{r}^{l''}|^9} \end{aligned} \right\}. \quad (11)$$

Гамильтониан взаимодействия l - и l' -атомов $\hat{H}_{sr}^{l''}$, из которого выделена дальнедействующая энергия, обязанная кулоновскому взаимодействию всех диполей и квадрупольей, включенных в K (11):

$$U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) = \langle 00 | \hat{H}_{sr}^{l''} | 00 \rangle + \alpha (\boldsymbol{\beta}^l)^2 + \sum_{\alpha\beta}^{(9)} \beta_{44} (D_{\alpha\beta}^l)^2 - 2 \left(\sum_i \frac{1}{E_i - E_0} \sum_{l'} \langle 0i | \hat{H}_{sr}^{l''} | 00 \rangle \right)^2. \quad (12)$$

Первое слагаемое в (12) представляет собой взаимодействие двух недеформированных атомов и оказывается центральным, если не учитывать требование ортогональности Ψ_0^l и $\Psi_0^{l'}$. Прочие же слагаемые, как видно из обозначений, явно содержат трехчастичные члены, зависящие от координат \mathbf{r}^l , $\mathbf{r}^{l'}$, $\mathbf{r}^{l''}$, где l' и l'' – ближайшие соседи узла l . Поэтому соответствующее взаимодействие получается нецентральным.

3. Уравнение колебаний кристаллов в гармоническом приближении

Полученный адиабатический потенциал (7) представляет не абсолютный, а только относительный минимум среднего гамильтониана. Он соответствует наименьшему с точки зрения вариационного принципа выбору функции электронов Ψ при дополнительных условиях, когда фиксированы произвольные значения дипольных и квадрупольных моментов всех атомов \mathbf{P}^l , $Q_{\alpha\beta}^l$ (10). Из уравнения (7) все коэффициенты c_i^l (а следовательно, и форма функции Ψ) выражаются через эти моменты. Поэтому можем рассматривать их как единственные, оставшиеся еще неопределенными, вариационные параметры, для нахождения которых нужно минимизировать выражение U (7) по \mathbf{P}^l , $Q_{\alpha\beta}^l$, что приводит к таким уравнениям:

$$\frac{\partial U}{\partial P_{\alpha}^l}, \quad \frac{\partial U}{\partial Q_{\alpha\beta}^l} = 0. \quad (13)$$

Во второй группе уравнений (13) необходимо учитывать, что из шести смешанных моментов $Q_{\alpha\beta}^l$ независимы только три типа $Q_{\alpha\beta}^l = Q_{\beta\alpha}^l$, а из трех диагональных моментов $Q_{\alpha\alpha}^l$ независимы только два, так как $\sum_{\alpha} Q_{\alpha\alpha}^l = 0$. На практике удобно дифференцировать U независимо по каждому из $Q_{11}^l, Q_{22}^l, Q_{33}^l$, но с учетом этого дополнительного условия. После исключения из (13) $P_{\alpha}^l, Q_{\alpha\beta}^l$ и подстановки их в U получаем истинный адиабатический потенциал, с помощью которого запишем уравнение движения

$$m\ddot{u}_{\alpha}^l = -\frac{\partial U}{\partial u_{\alpha}^l}. \quad (14)$$

Ввиду условия (13) при дифференцировании U по u_{α}^l достаточно учитывать только явную зависимость U от смещения. Тогда удобно рассматривать уравнения (13), (14) совместно, считая $\mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l$ дополнительными динамическими параметрами, которым, однако, отвечают нулевые массы².

Ограничимся здесь гармоническим приближением, когда оказывается возможным определить все параметры теории и получить собственные частоты и амплитуды колебаний решетки. Обращаясь к формуле (7), мы видим, что два первых слагаемых адиабатического потенциала квадратичны по $\mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l$ так же, как и кулоновское взаимодействие (11). Два следующих слагаемых линейны по $\mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l$. Поэтому их коэффициенты $\boldsymbol{\beta}^l, D_{\alpha\beta}^l$ должны быть представлены в линейном приближении по векторам смещений \mathbf{u}^l . Наконец, величину $U_{sr}(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'})$ и энергию Ван-дер-Ваальса нужно представить в квадратичном разложении по $\mathbf{u}^l, \mathbf{u}^{l'}$. Из выражения для $\boldsymbol{\beta}^l$ (8) видно, что это сумма по l' слагаемых $\boldsymbol{\beta}^{ll'}$, каждое из которых зависит только от разности координат $(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'})$. Поскольку это вектор, а единственным выделенным направлением является вектор $(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'})$, то очевидно, что $\boldsymbol{\beta}^{ll'} = \frac{(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'})}{|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|} |\boldsymbol{\beta}^{ll'}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|)|$, а скалярная величина $|\boldsymbol{\beta}^{ll'}|$ будет зависеть только от расстояния ближайших (смещенных) узлов.

Поэтому в линейном приближении по смещениям

$$\boldsymbol{\beta}^{ll'} = \frac{(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'})}{r_0} |\boldsymbol{\beta}^{ll'}(r_0)| + \frac{\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}}{r_0} |\boldsymbol{\beta}^{ll'}(r_0)| + \frac{(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'})}{r_0^2} (\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l'}) (\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}) \frac{d}{dr} \left[\frac{|\boldsymbol{\beta}^{ll'}(r)|}{r} \right]_{r_0}. \quad (15)$$

² Заметим, что систему (13), (14) в фурье-представлении можно решить в аналитической форме для трех симметричных направлений волнового вектора \mathbf{k} . Но для \mathbf{k} общего положения, когда приходится прибегать к машинному счету, оказывается удобным ввести в левые части (13) небольшие силы инерции $\mu\ddot{P}^l$ и $\nu\ddot{Q}_{\alpha\beta}^l$ с $\mu, \nu \ll m$, что позволяет использовать стандартные программы. В конечном результате нужно отбросить собственные колебания с большими частотами порядка $\mu^{-1/2}$ и $\nu^{-1/2}$.

Первый член после суммирования по l' исчезает вследствие центральной симметрии окружения. Аналогичные рассуждения применимы и к члену $D'_{\alpha\beta} Q'_{\alpha\beta}$. Согласно (8) $D^l_{\alpha\beta} = \sum_{l''}^m D^{l''}_{\alpha\beta}$. Каждое из слагаемых $D^{l''}_{\alpha\beta}$ определяется только расположением атомов l' и l'' . В системе координат $\xi \eta \zeta$, где за ось ξ выбрано направление $\mathbf{r}^{l'} + \mathbf{u}^{l'} - \mathbf{r}^{l''} - \mathbf{u}^{l''}$, ввиду осевой симметрии ясно, что смешанные компоненты этого тензора будут равны нулю, а $\sum_{\alpha=1}^3 D^l_{\alpha\alpha} = 0$, поскольку таким свойством обладают операторы $\hat{Q}^l_{\alpha\beta}$, входящие в определение величин $D^l_{\alpha\beta}$ (8). Поэтому существует единственная независимая компонента

$$D^{l''}_{\xi\xi} = -2D^{l''}_{\eta\eta} = -2D^{l''}_{\zeta\zeta}.$$

Инвариант $\sum_{\alpha\beta} D^{l''}_{\alpha\beta} Q^l_{\alpha\beta}$ записывается сначала в этой локальной системе координат. Затем разложим $D^{l''}_{\xi\xi}$ до членов, линейных по смещениям $\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l''}$,

$$D^{l''}_{\xi\xi} = D^{l''}_{\xi\xi}(r_0) + \frac{1}{r_0} \frac{dD^{l''}_{\xi\xi}}{dr} (\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l''}) \mathbf{r}^{l''} \quad (16)$$

и преобразуем все к общей кристаллической системе координат. В результате получается билинейная форма от величин $Q^l_{\alpha\beta} (u^l_{\gamma} - u^{l''}_{\gamma})$. Очевидно, что

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{l''} D^{l''}_{\alpha\beta} Q^l_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{l''} D^{l''}_{\xi\xi} \left[Q^l_{\xi\xi} - \frac{1}{2} (Q^l_{\eta\eta} + Q^l_{\zeta\zeta}) \right] = \\ & = \frac{3}{4} a \sum_{l''} D^{l''}_{\xi\xi} q^l_{\xi\xi} = \frac{3}{4} a \sum_{l''} \left[D^{l''}_{\xi\xi}(r_0) + \frac{1}{a\varepsilon\sqrt{2}} \frac{dD^{l''}_{\xi\xi}}{dr} \Big|_{r_0} (\mathbf{p}^l - \mathbf{p}^{l''}) \mathbf{r}^{l''} \right] q^l_{\xi\xi}. \quad (17) \end{aligned}$$

Здесь для удобства все переменные имеют размерность дипольных моментов $q^l_{\xi\xi} = \frac{1}{a} Q^l_{\xi\xi}$; $\mathbf{p}^l = e\mathbf{u}^l$; a – половина ребра кубической ячейки. Теперь совершим преобразование компоненты тензора

$$q^l_{\xi\xi} = \sum_{\alpha\beta} q^l_{\alpha\beta} \cos(\xi\alpha) \cos(\xi\beta). \quad (18)$$

Подставляя уравнение (18) в (17), мы можем в члене, содержащем малую величину $(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l''}) \mathbf{r}^{l''}$, взять $\cos(\xi\alpha) \cos(\xi\beta)$ в первом приближении как $r^l_{\alpha} r^{l''}_{\beta} / r_0^2$, а в члене нулевого порядка $D^{l''}_{\xi\xi}(r_0)$ необходимо брать их в первом порядке по смещениям

$$\cos(\xi\alpha) = \frac{(r^l_{\alpha} + u^l_{\alpha} - u^l_{\alpha})}{|\mathbf{r}^{l''} + \mathbf{u}^{l'} - \mathbf{u}^l|} = \frac{r^l_{\alpha}}{r_0} + \frac{u^l_{\alpha} - u^l_{\alpha}}{r_0} - \frac{(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^{l''}) \mathbf{r}^{l''} r^l_{\alpha}}{r_0^3}.$$

Следовательно,

$$\cos(\xi\alpha)\cos(\xi\beta) = \frac{r_\alpha'' r_\beta''}{r_0^2} + \frac{(u_\alpha' - u_\alpha'')r_\beta'' + (u_\beta' - u_\beta'')r_\alpha''}{r_0^2} - 2 \frac{(u' - u'')r_\alpha'' r_\beta''}{r_0^4}. \quad (19)$$

В результате линейный по квадруполям член в (7) приобретает вид

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}'' Q_{\alpha\beta}^l \rightarrow \frac{3a}{8e\sqrt{2}} \left. \frac{dD_{\xi\xi}''(r)}{dr} \right|_{r_0} \sum_{\alpha\beta} q_{\alpha\beta}^l \sum_{i=1}^6 e_{i\alpha} e_{i\beta} (\mathbf{p}^{l+e_i} - \mathbf{p}^{l-e_i}) \mathbf{e}_i + \\ & + \frac{3}{8e} D_{\xi\xi}''(r_0) \sum_{\alpha\beta} \sum_i q_{\alpha\beta}^l \left[(\mathbf{p}_\alpha^{l+e_i} - \mathbf{p}_\alpha^{l-e_i}) e_{i\beta} + (\mathbf{p}_\beta^{l+e_i} - \mathbf{p}_\beta^{l-e_i}) e_{i\alpha} - e_{i\alpha} e_{i\beta} (\mathbf{p}^{l+e_i} - \mathbf{p}^{l-e_i}) \mathbf{e}_i \right]. \quad (20) \end{aligned}$$

Здесь \mathbf{e}_i – безразмерные векторы, направленные от узла \mathbf{r}^l к шести ближайшим соседям \mathbf{r}^l :

$$\mathbf{e}_1 = \mathbf{i} + \mathbf{j}; \quad \mathbf{e}_2 = \mathbf{i} - \mathbf{j}; \quad \mathbf{e}_3 = \mathbf{i} + \mathbf{k}; \quad \mathbf{e}_4 = \mathbf{i} - \mathbf{k}; \quad \mathbf{e}_5 = \mathbf{j} + \mathbf{k}; \quad \mathbf{e}_6 = \mathbf{j} - \mathbf{k}.$$

Остальные шесть соседей определяют векторы \mathbf{e}_i и уже учтены явно в формуле (20).

Таким образом, теория содержит четыре параметра:

$$|\boldsymbol{\beta}''|; \quad \left. \frac{d}{dr} \left[\frac{1}{r_0} \boldsymbol{\beta}''(r_0) \right] \right|_{r_0}; \quad D_{\xi\xi}''(r_0); \quad \frac{1}{r_0} \left[\left. \frac{dD_{\xi\xi}''(r_0)}{dr} \right]_{r_0}.$$

Наконец, разложение члена U_{sr} по степеням смещений в квадратичном приближении (линейные члены зануляются из соображений симметрии) содержит только квадраты продольных \mathbf{u}_\parallel и поперечных \mathbf{u}_\perp (по отношению к линии $(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^l')$) разностей смещений $\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^l'$. Смешанный член $\mathbf{u}_\parallel \mathbf{u}_\perp$ исчезает, так как в отсутствие поперечного смещения $\mathbf{u}_\perp = 0$ должна отсутствовать и поперечная сила $\frac{\partial U}{\partial u_\perp}$.

Поэтому

$$U_{sr}(\mathbf{r}^l + \mathbf{u}^l - \mathbf{r}^l - \mathbf{u}^l) = \text{const} + \frac{f}{4} (\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^l')^2 + \frac{d}{4} \frac{[(\mathbf{u}^l - \mathbf{u}^l') \mathbf{r}^l]'^2}{r_0^2}, \quad (21)$$

где f и d – параметры теории. В случае центральных короткодействующих сил они выражаются через первую и вторую производные от $U_{sr}(\mathbf{r})$:

$$f = \left. \frac{1}{r_0} \frac{dU_{sr}}{dr} \right|_{r_0}, \quad d = \left. \frac{d^2 U_{sr}}{dr^2} \right|_{r_0} - \frac{1}{r_0} \left. \frac{dU_{sr}}{dr} \right|_{r_0}. \quad (22)$$

Тогда адиабатический потенциал имеет вид квадратичной формы от $\mathbf{p}^l, \mathbf{P}^l, q_{\alpha\beta}^l$, разделенной на куб длины, и мы имеем

$$U = \frac{1}{a^3} \sum_l \left\{ \begin{aligned} & \left[\frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2A} + \sum_{l'}^{(12)} \left[\frac{h}{4} (\mathbf{p}^l - \mathbf{p}^{l'}) \mathbf{P}^l + \frac{1}{2r_0^2} g \mathbf{P}^l \mathbf{r}^{l''} (\mathbf{p}^l - \mathbf{p}^{l'}) \mathbf{r}^{l''} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{H}{16} (\mathbf{p}^l - \mathbf{p}^{l'})^2 + \frac{G}{8r_0^2} \langle (\mathbf{p}^l - \mathbf{p}^{l'}) \mathbf{r}^{l''} \rangle^2 \right] + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2b} \left[\sum_{\alpha} (q_{\alpha\alpha}^l)^2 + \sum_{\alpha \neq \beta}^{(6)} (q_{\alpha\beta}^l)^2 \right] + \frac{1}{4} \sum_l \sum_{i=1}^6 \sum_{\alpha\beta}^{(9)} q_{\alpha\beta}^l \left[w e_{i\alpha} e_{i\beta} (\mathbf{p}^{l+e_i} - \mathbf{p}^{l-e_i}) \mathbf{e}_i + \right. \right. \\ & \left. \left. + v (p_{\alpha}^{l+e_i} - p_{\alpha}^{l-e_i}) e_{i\beta} \right] + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \sum_{l'} \left\langle \frac{(\mathbf{p}^l - \mathbf{p}^{l'})^2}{2} \left[B \left(\frac{a}{|\mathbf{r}^{l''}|} \right)^8 + R \left(\frac{a}{|\mathbf{r}^{l''}|} \right)^{10} + S \left(\frac{a}{|\mathbf{r}^{l''}|} \right)^{12} \right] - \right. \\ & \left. \frac{[(\mathbf{p}^l - \mathbf{p}^{l'}) \mathbf{r}^{l''}]^2}{r_0^2} \times \right. \\ & \left. \times \left[4B \left(\frac{a}{|\mathbf{r}^{l''}|} \right)^8 + 5R \left(\frac{a}{|\mathbf{r}^{l''}|} \right)^{10} + 6S \left(\frac{a}{|\mathbf{r}^{l''}|} \right)^{12} \right] \right\rangle + \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

$$\left. \begin{aligned} & \left[\frac{\mathbf{P}^l \mathbf{P}^{l''}}{|\mathbf{r}^{l''}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{P}^l \mathbf{r}^{l''})(\mathbf{P}^{l''} \mathbf{r}^{l''})}{|\mathbf{r}^{l''}|^5} - 2a \sum_{\alpha\beta} q_{\alpha\beta}^l \frac{X_{\alpha}^{l''} X_{\beta}^{l''}}{|\mathbf{r}^{l''}|^5} + \right. \\ & \left. + 5a \sum_{\alpha\beta\gamma} q_{\alpha\beta}^l \frac{X_{\alpha}^{l''} X_{\beta}^{l''} X_{\gamma}^{l''}}{|\mathbf{r}^{l''}|^7} + \right. \\ & \left. + \frac{25}{6} a^2 \sum_{\alpha\beta} q_{\alpha\beta}^l q_{\alpha\beta}^{l'} - \frac{5}{3} a^2 \sum_{\alpha\beta\gamma} q_{\alpha\beta}^l q_{\beta\gamma}^{l'} \frac{X_{\alpha}^{l''} X_{\gamma}^{l''}}{|\mathbf{r}^{l''}|^7} + \right. \\ & \left. + \frac{35}{6} a^2 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} q_{\alpha\beta}^l q_{\gamma\delta}^{l'} \frac{X_{\alpha}^{l''} X_{\beta}^{l''} X_{\gamma}^{l''} X_{\delta}^{l''}}{|\mathbf{r}^{l''}|^9} \right] \end{aligned} \right\}$$

При этом все параметры оказываются безразмерными:

$$G = \frac{2da^3}{e^2}; \quad H = \frac{4fa^3}{e^2}; \quad B = \frac{6C}{a^5 e^2}; \quad R = \frac{8C'}{a^7 e^2}; \quad S = \frac{10C''}{a^9 e^2};$$

$$h = \frac{2\sqrt{2}\beta(r_0)a^2}{e}; \quad g = \frac{2a^3}{e} \left[\frac{d\beta(r)}{dr} \right]_{r_0} - \frac{h}{2}; \quad A = \frac{\alpha}{a^3}; \quad b = \frac{2\beta_{44}}{a^5}; \quad (24)$$

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

Пользуясь выражением (20), напомним уравнения движения (13), (14), решение которых ищем в форме плоских волн. При дифференцировании по $q_{\alpha\alpha}^l$ учитываем связь $\sum_{\alpha} q_{\alpha\alpha}^l = 0$ и вводим множители Лагранжа, фурье-

компоненты, которые обозначим через λ . Кроме того, ввиду симметрии $q_{\alpha\beta}^l = q_{\beta\alpha}^l$ результат дифференцирования по $q_{\alpha\beta}^l$ при $\alpha \neq \beta$ делим пополам. Пусть

$$p_\alpha^l = p_\alpha e^{-i\omega t + i\mathbf{K}\mathbf{r}^l}; \quad P_\alpha^l = P_\alpha e^{-i\omega t + i\mathbf{K}\mathbf{r}^l}; \quad q_{\alpha\beta}^l = q_{\alpha\beta} e^{-i\omega t + i\mathbf{K}\mathbf{r}^l}. \quad (25)$$

Тогда для амплитуды $p_\alpha, P_\alpha, q_{\alpha\beta}$ получаем систему

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

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

$$0 = \frac{1}{b} q_{\alpha\alpha} + i(w+v)p_\alpha \sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) + iw \sum_\beta p_\beta \sigma_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) + \sum_\gamma \eta^{\alpha\alpha\gamma}(\mathbf{k}) P_\gamma - \sum_{\beta\gamma} \zeta^{\alpha\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k}) q_{\beta\gamma} + \lambda; \quad (26)$$

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

Здесь введены безразмерные частоты $\Omega = \omega \sqrt{\frac{ma^3}{e^2}}$ и следующие функции безразмерного волнового вектора $\mathbf{k} = a\mathbf{K}$:

$$\begin{aligned} \mu(\mathbf{k}) = & 3 - \sum_{\gamma < \beta} \cos k_\gamma \cos k_\beta; \quad v_\alpha(\mathbf{k}) = 2 - \cos k_\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} \cos k_\beta; \\ \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = & \sin k_\alpha \sin k_\beta; \quad \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sin k_\alpha \cos k_\beta; \quad \sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) = \sin k_\alpha \sum_{\alpha \neq \beta} \cos k_\beta. \end{aligned} \quad (27)$$

Они возникают при суммировании по ближайшим соседям. Сравнительно дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса после суммирования по решетке дают функции $\chi_{\alpha\beta}^{(6)}(\mathbf{k}), \chi_{\alpha\beta}^{(8)}(\mathbf{k}), \chi_{\alpha\beta}^{(10)}(\mathbf{k})$, определяемые формулой

$$\chi_{\alpha\beta}^{(n)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{n} \left\{ \frac{\partial^2 F_n(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho}) e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}}}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta} - \frac{\partial^2 F_n(0, \boldsymbol{\rho})}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta} \right\}_{\boldsymbol{\rho}=0}, \quad (28)$$

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, дальнедействующие кулоновские силы после суммирования по решетке дадут функции $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, $\eta^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k})$, $\zeta^{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{k})$, представляющие вторую, третью и четвертую производные от функции

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

соответственно с множителями 1, $1/3!$ и $1/(3!)^2$. Функции $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ выведены в исходной работе К.Б. Толпыго [7], а рассчитанные по Эвальду их значения для 28 точек $1/48$ зоны Бриллюэна даны в [24]. Функции $\chi_{\alpha\beta}^{(6)}(\mathbf{k})$ рассчитаны в [33] путем преобразования сумм $F_6(\mathbf{k}, \boldsymbol{\rho})$ по формуле Эмерслебена [34]. Аналогично рассчитаны функции $\chi_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{k})$ и $\chi_{\alpha\beta}^{(10)}(\mathbf{k})$, их значения для симметричных направлений \mathbf{k} приведены в работе [28]. Функции $\eta^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k})$ для 8 точек в \mathbf{k} -пространстве (для направлений $[100]$ и $[111]$) приведены в [35], а функции $\zeta^{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{k})$ для трех направлений – в [36]. Система (26) представляет совокупность 12 уравнений для трех составляющих p_α , трех P_α и шести $q_{\alpha\beta}$. Условие $\sum_l q_{\alpha\alpha} = 0$ позволяет исключить дополнительную переменную λ .

4. Исследование длинноволновых колебаний решетки

Рассматривая уравнение (26) в приближении $k \ll 1$, разложим все функции (27), (28) по степеням k до члена $\sim k^2$ включительно. При этом получится

$$\begin{aligned} \mu(\mathbf{k}) &= k^2, \quad \nu_\alpha(\mathbf{k}) = \frac{k^2}{2} + \frac{k_\alpha^2}{2}, \\ \sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) &= 2k_\alpha, \quad \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = k_\alpha, \quad \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = k_\alpha k_\beta. \end{aligned} \quad (29)$$

$$\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{2\pi}{3} \delta_{\alpha\beta} - 2\pi \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} - 0.2371k^2 \delta_{\alpha\beta} + 0.28999k_\alpha k_\beta + 0.42128k_\alpha^2 \delta_{\alpha\beta}, \quad (30)$$

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

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

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

$$\zeta^{\alpha\alpha\alpha\alpha}(\mathbf{k}) = -0.1565 + \frac{\pi k_\alpha^4}{18 k^2},$$

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

Для других комбинаций значков

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

Далее получаем

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\alpha}^{(6)}(\mathbf{k}) &= -0.26247k^2 - 0.71820k_\alpha^2, \\ \chi_{\alpha\beta}^{(6)}(\mathbf{k}) &= -1.12718k_\alpha k_\beta, \quad \alpha \neq \beta; \\ \chi_{\alpha\alpha}^{(8)}(\mathbf{k}) &= -0.18951k^2 - 0.36463k_\alpha^2, \\ \chi_{\alpha\beta}^{(8)}(\mathbf{k}) &= -0.64568k_\alpha k_\beta, \quad \alpha \neq \beta; \\ \chi_{\alpha\alpha}^{(10)}(\mathbf{k}) &= -0.12523k^2 - 0.20133k_\alpha^2, \\ \chi_{\alpha\beta}^{(10)}(\mathbf{k}) &= -0.37870k_\alpha k_\beta, \quad \alpha \neq \beta. \end{aligned} \quad (31)$$

Подставляя выражения (31) в (26), мы видим, что величина P_α по отношению к p_α имеет порядок k^2 , а $q_{\alpha\beta}$ – порядок k . Так как P_α входит в первую группу уравнений (26) помноженным на k^2 , ими в этом приближении можно пренебречь. Исключая $q_{\alpha\alpha}$ и $q_{\alpha\beta}$ из последней группы уравнений (26) и подставляя их в первую, придем к уравнениям, имеющим характер уравнений теории упругости:

$$\begin{aligned} p_\alpha \Omega^2 &= p_\alpha k^2 \left[H + \frac{1}{2} G - 0.26247B - 0.18951R - 0.125235S - \frac{(w+v)^2}{1/b+0.15649} \right] + \\ &+ (\mathbf{pk}) k_\lambda \left[G - 1.12718B - 0.64568R - 0.37870S - \frac{(w+v)^2}{1/b+0.15649} + \frac{1}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b+0.23474} \right] + \\ &+ p_\alpha k_\alpha^2 \left[-\frac{1}{2} G + 0.40898B + 0.28085R + 0.17737S + \frac{2(w+v)^2}{1/b+0.15649} - \frac{(w+2v)^2}{1/b+0.23474} \right]. \end{aligned} \quad (32)$$

Сравнивая это выражение с уравнениями макроскопической теории упругости, имеющими при нулевом давлении вид

$$\rho p_\alpha \omega^2 = C_{44} p_\alpha k^2 + (C_{12} + C_{44}) (\mathbf{pk}) k_\alpha + (C_{11} - C_{12} - 2C_{44}) p_\alpha k_\alpha^2, \quad (33)$$

и вводя в (32) размерные величины ω и \mathbf{k} , получаем следующие выражения для модулей упругостей типа Браггера³:

$$\begin{aligned} C_{44} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[H + \frac{1}{2} G - 0.26247B - 0.18951R - 0.125235S - \frac{(w+v)^2}{1/b+0.15649} \right], \\ C_{12} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2} G - H - 0.86471B - 0.45617R - 0.25347S + \frac{1}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b-0.23474} \right], \\ C_{11} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[G + H - 0.98067B - 0.55434R - 0.32656S - \frac{2}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b-0.23474} \right]. \end{aligned} \quad (34)$$

³ При выводе формул (32) и (34) мы также предполагаем, что давление равно нулю. Это накладывает определенное условие на параметры теории. Оно будет сформулировано и использовано ниже (см. (36)) для частного случая центральных сил.

В приближении центральных сил параметр H может быть выражен через все прочие параметры из того условия, что при опытном значении постоянной решетки ее энергия имеет минимум. При равномерном сжатии или растяжении кристалла все P_α , $q_{\alpha\beta}$ зануляются, и энергия, рассчитанная на одну ячейку, есть

$$U = 6U_{sr}(a\sqrt{2}) - \frac{1}{2a^6} \left[F_6(0.0)C + \frac{1}{a^2} F_8(0.0)C' + \frac{1}{a^4} F_{10}(0.0)C'' \right], \quad (35)$$

где $F_6(0.0)$, $F_8(0.0)$, $F_{10}(0.0)$ согласно определению (28) представляют решеточные суммы от $1/r^6$, $1/r^8$, $1/r^{10}$ соответственно и равны 1.80674, 0.80001, 0.38472.

Дифференцируя U по a и приравнявая нулю, получаем согласно определению величин f (22) и d (24), что

$$H = -\frac{1}{6} [BF_6(0.0) + RF_8(0.0) + SF_{10}(0.0)]. \quad (36)$$

Если подставить это значение в (34) и упростить формулы, имеем

$$\begin{aligned} C_{44} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G - 0.56359B - 0.32284R - 0.18935S - \frac{(w+v)^2}{1/b + 0.15649} \right], \\ C_{12} &= C_{44} + \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{(w+v)^2}{1/b + 0.15649} + \frac{1}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} \right], \\ C_{11} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[G - 1.2818B - 0.68768R - 0.39074S - \frac{2}{3} \frac{(w+2v)^2}{1/b - 0.23474} \right]. \end{aligned} \quad (37)$$

Отсюда видно, что соотношение Коши $C_{12} = C_{44}$ при центральных короткодействующих силах получается только в пренебрежении квадрупольной деформацией атомов. Если же последнее существенно, то, как видно из (37), $C_{12} > C_{44}$. Это неравенство действительно имеет место для тяжелых КИГ при $p = 0$. Для Ag и Ne разные авторы приводят различные значения упругих модулей, и по одним данным при $p = 0$ $C_{12} > C_{44}$, а по другим – $C_{12} < C_{44}$. По нашему мнению, обратное неравенство связано с нецентральностью U_{sr} (когда формула (36) перестанет быть справедливой) и наличием трехчастичных сил. Подробнее этот вопрос рассмотрен в работах [27,36] и в следующем разделе.

5. Отклонение от соотношения Коши в тяжелых КИГ

Ряд наших работ [37–42] был посвящен теории упругих свойств КИГ под давлением на основе неэмпирического расчета короткодействующего потенциала отталкивания U_{sr} – парного (с учетом первых и вторых соседей), а также трехчастичного. В работах [40–42] исследуются короткодействующие многочастичные силы, обязанные перекрыванию электронных оболочек атомов, в рамках модели К.Б. Толпыго без учета

деформации электронных оболочек. Учет трехчастичного взаимодействия в гармоническом приближении изменяет двухчастичное взаимодействие, делая его нецентральным, и обуславливает наличие в уравнениях колебания кристалла «трехчастичных» слагаемых. Трехчастичные силы, возникающие из-за ортогонализации волновых функций, изменяют ход дисперсионных кривых при всех \mathbf{k} , в частности нарушая соотношение Коши. Было получено хорошее согласие теоретического и экспериментального отклонений от соотношения Коши для Ag в широком интервале давлений.

В случае тяжелых КИГ следует учитывать квадрупольную деформацию электронных оболочек. Тогда отклонение от соотношения Коши, записанное через модули Бирча, примет вид:

$$\delta = C_{12} - C_{44} = B_{12} - B_{44} - 2p = \frac{e^2}{2a^4} \left[2\delta H - V_0 + \frac{1}{2}T + \frac{1}{3}V - 4R_t \right]. \quad (38)$$

Параметры трехчастичного взаимодействия получены в [41]. Они выражаются через интеграл перекрытия $S = S_{zz}''$ и его производные S_i, f_i , что дает возможность рассчитать эти параметры индивидуально для каждого кристалла ряда Ne–Xe:

$$\delta H = -64a^3 S(r_1) [2S_2(r_1)f(r_2) + 3S(r_1)f_2(r_2) - 2S_1(r_1)f_1(r_2)]; \quad (39)$$

$$\delta G = -64a^3 [2S(r_1)S_3(r_1)f(r_2) + S_1^2(r_1)f(r_2) + 4S(r_1)S_1(r_1)f_1(r_2) + 9S^2(r_1)f_3(r_2)], \quad (40)$$

где $r_1 = a\sqrt{2}$ – расстояние между ближайшими соседями, а $r_2 = a\sqrt{6}/2$, $f = S(r_2)/r_2$;

$$V_0 = 128 \frac{a^3}{e^2} \left[S(r) \frac{a}{r} \frac{dS(r)}{dr} \right]_{r=a\sqrt{2}} \left[\frac{a}{R} \frac{df\left(\frac{R}{2}\right)}{dR} \right]_{R=a\sqrt{6}}; \quad (41)$$

$$R_t = -\frac{a^2}{6e^2} \frac{dU_t(a)}{da} > 0. \quad (42)$$

Параметры T и V выражаются через параметры квадрупольной деформации w и v (24).

Наши расчеты [39] упругих свойств Xe были проведены на основе парного неэмпирического потенциала V_{sr} , рассчитанного с точностью до S^2 в приближении ближайших (первых) и вторых соседей (см. подробнее в [37] и [39]). Однако на тот момент не было эксперимента для сравнения с нашими результатами. На рис. 1 представлены результаты эксперимента 2009 г. [43] и наши расчеты модулей Бирча B_{ij} [37,39]. Как видно, согласие хорошее, учет вторых соседей вносит заметный вклад и необходим при больших давлениях.

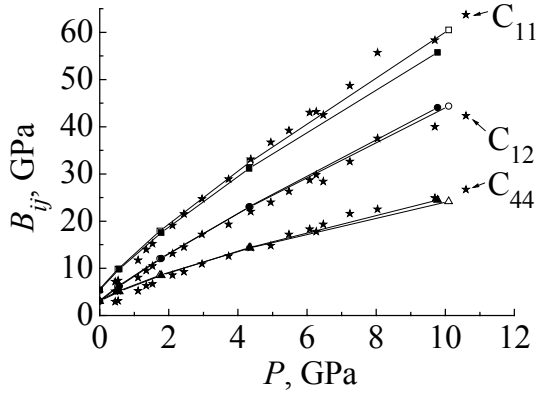


Рис. 1. Зависимость модулей упругости Бирча B_{ij} для Хе от давления: расчет в модели МЗ: $\blacksquare, \bullet, \blacktriangle$ – соответственно B_{11}, B_{12} и B_{44} с учетом первых (зачерненные символы) и вторых соседей (светлые) [39]; \star – эксперимент [43]

Как бы хорошо теория на основе парного потенциала ни описывала уравнение состояния и модули упругости, она всегда дает $C_{12} = C_{44}$ и не может описать значительное отклонение от соотношения Коши, наблюдаемое в эксперименте для всех кристаллов, независимо от типа химической связи при нулевом и ненулевом давлении.

Рассчитаем для Хе параметры трехчастичного взаимодействия аналогично работе [41] по формулам (39)–(42) и оценим параметры квадрупольного взаимодействия. Как видно из (8), зависимость $D_{\alpha\beta}^{II}$ от сжатия может быть получена после расчета матричного элемента $\langle i0 | H_{sr}^{III} | 00 \rangle$. Для оценки положим [23]:

$$\langle i0 | H_{sr}^{III} | 00 \rangle \approx \langle 00 | H_{sr}^{III} | 00 \rangle = V_{sr}^{III} \approx A \frac{S^2}{R}, \quad (43)$$

где R – расстояние между атомами l и l' (для ближайших соседей $R = r_1$), A – некий коэффициент. Кроме того, положим $T \approx 8V$ [27,28].

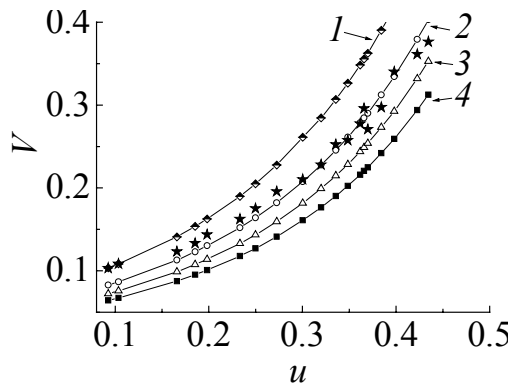


Рис. 2. Зависимость квадрупольного параметра V для Хе от сжатия: кривые 1, 2, 3 и 4 соответствуют коэффициентам $A = 1, 0.8, 0.75$ и 0.62 (см. формулу (43)); \star – расчет V по формуле (38) при $\delta = \delta_{\text{exp}}$ [43]

На рис. 2 показана зависимость искомого параметра V от сжатия $u = \Delta V/V_0$ ($\Delta V = V_0 - V(p)$, V_0 – объем при $p = 0$) при разных коэффициентах A . Видно, что лучший результат получается при $A = 0.8$. В таблице приведены трехчастичные и квадрупольные параметры, а также вклад в δ за счет трехчастичного взаимодействия δ_t и квадрупольного δ_q и δ_{exp} [43].

Как видно на рис. 3 [19,44], отклонение от соотношения Коши для Хе только за счет трехчастичного взаимодействия совершенно не согласуется с экспериментальным δ_{exp} в отличие от Ag [41,42]. Наш расчет $\delta_{\text{theor}} = \delta_t + \delta_q$ с учетом квадрупольной

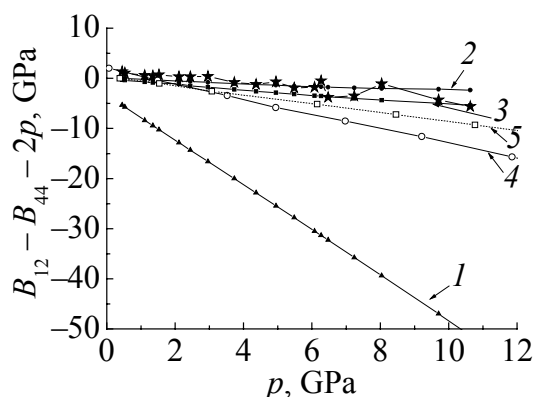


Рис. 3. Зависимость отклонения от соотношения Коши δ (38) для Хе от давления: 1 – наш расчет с учетом только трехчастичного взаимодействия δ_t ($V = T = 0$); 2 и 3 – наш расчет $\delta_{\text{theor}} = \delta_t + \delta_q$ с учетом квадрупольного взаимодействия δ_q (V соответствует кривым 2 и 3 на рис. 2); 4 – расчет в DFT [44]; 5 – расчет в многочастичной модели с эмпирическими потенциалами [19]; ★ – эксперимент [43]

деформации δ_q описывает отклонение от соотношения Коши в хорошем согласии с экспериментом. *Ab initio* расчеты в теории функционала плотности (DFT) [44] согласуются с экспериментом только вблизи $p = 0$. С ростом давления расхождение становится все заметнее. Та же тенденция просматривается в результатах [19], где расчеты выполнены на основе эмпирических потенциалов в многочастичной модели.

Заключение

В серии работ «Элементарные колебания в кристаллах инертных газов. 1–3» [45–47] были рассмотрены неадиабатические эффекты, т.е. электрон-фононные взаимодействия, обусловленные деформацией электронных оболочек в дипольном приближении. Это соответствует учету низших членов по параметру неадиабатичности. Как известно [48], они не вносят вклад в модули упругости. Следующий порядок, т.е. рассмотрение электрон-фононного взаимодействия, обусловленное деформацией электронных оболочек в квадрупольном приближении, приводит к появлению соответствующих слагаемых в выражениях для модулей упругости (34). Они дают меньший вклад по сравнению с парным потенциалом, но сравнимы с вкладом трехчастичного взаимодействия (параметры $|V_0|$ и V – одного порядка). Особенно это проявляется при анализе отклонения от соотношения Коши δ_{exp} , во всяком случае для тяжелых КИГ. Заметим, что *ab initio* расчеты в теории функционала плотности не воспроизводят δ_{exp} в случае Кг и Хе [43].

Таким образом, показано, что при высоких давлениях квадрупольное взаимодействие играет существенную роль в упругих свойствах КИГ и его следует учитывать наряду с трехчастичным.

1. M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. **84**, 427 (1927).
2. M. Born, K. Huang, Dynamic Theory of Crystals Lattices, Oxford (1954).
3. G.K. Horton, Amer. J. Phys. **36**, 93 (1968).
4. М. Борн, М. Генперт-Майер, Теория твердого тела, ОНТИ, Москва-Ленинград (1938).

5. *F. Herman*, J. Phys. Chem. Sol. **8**, 405 (1959).
6. *H. Cole, E. Kinike*, Phys. Rev. Lett. **1**, 360 (1958).
7. *К.Б. Толыго*, ЖЭТФ **20**, 497 (1950).
8. *К.Б. Толыго*, УФЖ **4**, 72 (1959).
9. *M. Lax*, Phys. Rev. Lett. **1**, 133 (1958).
10. *К.В. Толпыго*, Phys. Status Solidi **B56**, 591 (1973).
11. *B.G. Dick, A.W. Overhauser*, Phys. Rev. **112**, 90 (1958).
12. *W. Cochran*, Proc. Roy. Soc. (London) **A253**, 260 (1959).
13. *В.М. Axilrod, E. Teller*, J. Chem. Phys. **11**, 299 (1943).
14. *L. Jansen*, Phys. Rev. **135**, A1292 (1964).
15. *К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая*, УФЖ **19**, 428 (1974).
16. *К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **16**, 795 (1974).
17. *P. Loubeyre*, Phys. Rev. Lett. **58**, 1857 (1987).
18. *P. Loubeyre*, Phys. Rev. **B37**, 5432 (1988).
19. *E. Pechenic, I. Kelson*, Phys. Rev. **B78**, 134109 (2008).
20. *К.Б. Толыго*, ФТТ **3**, 943 (1961).
21. *К.Б. Толыго*, УФЖ **2**, 242 (1957).
22. *К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **13**, 1135 (1971).
23. *К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **17**, 102 (1975).
24. *И.Г. Заславская, К.Б. Толыго*, УФЖ **1**, 226 (1956).
25. *З.А. Демиденко, Т.И. Кучер, К.Б. Толыго*, ФТТ **3**, 2482 (1961).
26. *З.А. Демиденко, К.Б. Толыго*, ФТТ **3**, 3435 (1961).
27. *О.Н. Болонин, К.Б. Толыго*, ФТТ **15**, 1674 (1973).
28. *О.Н. Болонин*, Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук, Донецк (1977).
29. *К.Б. Толыго*, Труды ин-та физики АН УССР № 5, 28 (1954).
30. *К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **14**, 2867 (1972).
31. *Н. Марч, У. Янг, С. Сам Пантхар*, Проблема многих тел в квантовой механике, Мир, Москва (1969).
32. *В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **23**, 1581 (1981).
33. *М.А. Белоголовский, К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **13**, 2109 (1971).
34. *O. Emersleben*, Zs. Phys. **24**, 73 (1923).
35. *О.Н. Болонин, К.Б. Толыго*, ФТТ **18**, 776 (1976).
36. *Е.В. Зароченцев, В.И. Орехов, Е.П. Троицкая*, ФТТ **16**, 2249 (1974).
37. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко*, ФТВД **11**, № 4, 7 (2001).
38. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко*, ФТТ **46**, 245 (2004).
39. *E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko*, Phys. Status Solidi **B243**, 2672 (2006).
40. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **20**, № 2, 15 (2010).
41. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой*, ФТВД **20**, № 3, 19 (2010).
42. *Е.Е. Горбенко, И.В. Жихарев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Н.В. Кузовой*, ФНТ **37**, 558 (2011).
43. *S. Sasaki, N. Wada, T. Kumi, and H. Shimizu*, J. Raman Spectroscopy **40**, 121 (2009).
44. *N. Tsuchiya and K. Kawamura*, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
45. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко*, ФТВД **13**, № 4, 7 (2003).

46. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **14**, № 3, 7 (2004).
47. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **15**, № 3, 7 (2005).
48. В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов, Наукова думка, Киев (1990).

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

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

Побудовано динаміку ґратки кристалів інертних газів на основі адіабатичного наближення, коли враховується деформація електронних оболонок атомів дипольного та квадрупольного типу в залежності від зміщення ядер і одночасно виникають сили Ван-дер-Ваальса. Найбільш далекодіючими виявляються при цьому дипольні сили. Отримані рівняння коливань досліджено в довгохвильовому наближенні. Обговорюється роль трьохчасткової взаємодії та квадрупольної деформації оболонки в порушенні співвідношення Коші.

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

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

QUADRUPOLE INTERACTION IN LATTICE DYNAMICS OF COMPRESSED RARE-GAS CRYSTALS IN MODELS OF DEFORMABLE ATOMS. I. GENERAL THEORY

The lattice dynamics of rare-gas crystals is based on the adiabatic approximation taking into account the deformation of electron shells of atoms of dipole and quadrupole types depending on the nuclear displacements and at the same time there are Van-der-Waals forces. The dipole forces turn to be the most long-range ones. The obtained wave's equations are investigated in long-wave approximation. The role of three-body interaction and quadrupole deformation of the shell in the violation of Cauchy relation is discussed.

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

Fig. 1. Pressure dependence of the Birch modules B_{ij} for Xe. Calculation is done in the M3 model accounting first neighbors (full symbols) and next-to-nearest neighbors (empty symbols) [39], \blacksquare , \bullet , \blacktriangle are related to B_{11} , B_{12} and B_{44} , respectively; \star – experiment [43]

Fig. 2. Pressure dependence of the quadrupole parameter V for the Xe. Curves 1, 2, 3, and 4 are the coefficients $A = 1, 0.8, 0.75,$ and 0.62 (see formula (43)), respectively; ★ – calculation V by formula (38) at $\delta = \delta_{\text{exp}}$ [43]

Fig. 3. Pressure dependence of deviation from the Cauchy relation δ (38) for Xe. Curve 1 is our calculation δ_t , taking into account the three-body interaction only ($V = T = 0$); 2 and 3 are our calculation $\delta_{\text{theor}} = \delta_t + \delta_q$, taking into account the quadrupole interaction V (see curves 2 and 3 in Fig. 2); 4 is calculation in the DFT [44]; 5 is calculation of the many-body model with empirical potentials [19]; ★ – experiment [43]