

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

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

## ВЛИЯНИЕ ТРЕХЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ДЕФОРМАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ НА ЭНЕРГИЮ НУЛЕВЫХ КОЛЕБАНИЙ СЖАТЫХ КРИСТАЛЛОВ Ar, Kr И Xe

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>2</sup>Луганский национальный аграрный университет

Статья поступила в редакцию 2020 года

*В модели деформируемых и поляризуемых атомов построена динамическая матрица кристаллов инертных газов (КИГ) на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания с учетом трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях. Проведены ab initio расчеты энергии фононов для сжатых КИГ в двух и десяти точках главного значения метода Чади–Козна в широком интервале давлений. Вклад деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях различен для разных точек главного значения и увеличивается с ростом давления. Показано, что в фононных частотах и энергии нулевых колебаний, рассчитанной методом Чади–Козна, вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек соседних атомов мал на фоне парного взаимодействия даже при высоком давлении и наиболее заметен в Хе. Проведено сравнение рассчитанной энергии нулевых колебаний в кристаллах ряда Ar–Xe с имеющимися экспериментальными данными при  $p = 0$  и результатами других авторов.*

**Ключевые слова:** кристаллы инертных газов, трехчастичное взаимодействие, деформация электронных оболочек, фононные частоты, энергия нулевых колебаний, высокое давление

### Введение

Кристаллы инертных газов являются простейшими молекулярными кристаллами, которые состоят из слабозаимодействующих атомов с полностью заполненными оболочками. Как показывает эксперимент, все КИГ (кроме Ne) при нормальном давлении кристаллизуются в гранцентрированную кубическую (ГЦК) структуру [1]. В отличие от Ne, который сохраняет ГЦК-структуру вплоть до давления металлизации, в более тяжелых кристаллах Ar, Kr и Xe под давлением происходят структурные ГЦК–ГПУ-переходы. Однако ранние теоретические исследования на базе парных потенциалов, таких как потенциал Леннард-Джонса, однозначно предсказывают гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру для всех КИГ [2,3], что приводит к хорошо известной «проблеме структуры КИГ» [4,5]. Трудность этой

проблемы обусловлена незначительными различиями в энергиях между ГЦК- и ГПУ-структурами (около 0.01% энергии связи) [6]. Использование в расчетах более точных потенциалов все равно приводит к предпочтению ГПУ-структуры даже после учета трехчастичного взаимодействия, и только включение эффектов нулевых колебаний изменяет ситуацию в пользу ГЦК-структуры [7–10].

Не намного лучше получается результат в *ab initio* расчетах на основе теории функционала плотности (density functional theory – DFT), хотя некоторые из них показали энергетическую выгодность ГЦК-структуры при нормальном давлении [11–13]. В большинстве теоретических исследований (в том числе и в DFT) используется модель жестких сферических атомов. Несмотря на то, что поляризуемость КИГ достаточно мала, эти кристаллы не могут быть адекватно описаны в рамках модели сферических атомов, поскольку основные сдерживающие их силы – дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса – есть результат взаимного деформирующего и поляризующего действия атомов. В настоящее время DFT не в состоянии учесть оба типа дисперсных взаимодействий, таких как дальнедействующее взаимодействие Ван-дер-Ваальса (потенциал притяжения) и эффекты перекрытия электронных оболочек атома в короткодействующем потенциале отталкивания. По мнению авторов [14,15], квантово-теоретический метод обеспечивает описание обоих типов взаимодействия с достаточно высокой точностью. На основе этого метода в работе [16] было получено уравнение состояния (equation of state – EOS) кристаллического Ag в хорошем согласии с экспериментом с учетом двух-, трех- и четырехчастичных сил, решеточных колебаний в ангармоническом приближении и температурных эффектов в модели Эйнштейна. Наиболее значительные поправки в EOS Ag вносят энергия нулевых колебаний в гармоническом приближении при низких давлениях и многочастичное взаимодействие при высоких давлениях [16].

В недавних работах [17,18] формирование структуры твердого тела из атомов и молекул в газовой или жидкой фазе изучалось на основе потенциала Леннарда-Джонса. Наиболее реалистичный расширенный потенциал Леннарда-Джонса, выбранный из расчетов связанных кластеров для димера инертного газа, приводит к повышению числа неизоморфных кластеров, хотя потенциальная кривая при этом очень похожа на кривую (6, 12) данного потенциала. Авторы [17,18] придерживаются мнения, что между теорией и экспериментом все еще большое расхождение, несмотря на все достижения в кластерной физике.

В связи с этим важно рассчитать энергию нулевых колебаний из первых принципов в едином подходе, позволяющем получить как многочастичное взаимодействие в короткодействующем потенциале отталкивания, так и дальнедействующее взаимодействие Ван-дер-Ваальса (потенциал притяжения), которое представляет собой результат взаимного деформирующего и поляризующего действия атомов.

В предыдущей работе [19] на основе неэмпирической версии квантово-механической модели деформируемых и поляризуемых атомов (модель Толпыго, см. [20] и ссылки там) нами построена динамическая матрица с учетом обоих видов трехчастичных взаимодействий за счет как перекрытия электронных оболочек, так и их деформации. Это позволило рассчитать для кристаллического Ne фононные частоты в нужных точках зоны Бриллюэна и, используя метод Чади–Коэна, энергию нулевых колебаний в широком интервале давлений.

Цель настоящей работы – исследовать влияние трехчастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале отталкивания и деформации электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях на фононы и энергию нулевых колебаний кристаллических Ag, Kr и Xe при низких и высоких давлениях.

### 1. Динамическая матрица кристаллов инертных газов

В используемой модели Толпыго потенциальная энергия решетки  $U$  получена путем нахождения минимума среднего гамильтониана электронной подсистемы  $\bar{H}$  по вариационным параметрам  $c_i^l$  и  $c_{ij}^{l'}$ , описывающим слабую деформацию электронной волновой функции, при произвольных фиксированных смещениях ядер  $\mathbf{u}^l$  и произвольных дипольных моментах  $\mathbf{P}^l$  (см. [20] и ссылки там):

$$U = \min \bar{H} = \text{const} + \sum_l \left\{ \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \beta^l \mathbf{P}^l - \frac{1}{2} \sum_{l'} \frac{C}{|\mathbf{r}^{ll'}|^6} + \frac{1}{2} \sum_{l'} K(\mathbf{P}^l, \mathbf{P}^{l'}) + \frac{1}{2} \sum_{l'}^{n.n.} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) \right\}. \quad (1)$$

Здесь первые два члена описывают деформацию электронных оболочек в дипольном приближении ( $\alpha$  – коэффициент дипольной поляризуемости); следующий член дает силы Ван-дер-Ваальса;  $K$  – кулоновское (в классическом смысле) взаимодействие всех диполей  $\mathbf{P}^l$  между собой; последнее слагаемое – короткодействующее отталкивание  $E_{sr}$ , которое наряду с парным взаимодействием содержит трехчастичные силы за счет деформации электронных оболочек атомов и их перекрытия [21].

Тогда уравнения колебаний запишутся как

$$m_e \ddot{u}_\alpha^l = - \frac{\partial U}{\partial u_\alpha^l}, \quad \frac{\partial U}{\partial P_\alpha^l} = 0, \quad (2)$$

где  $m_e$  – масса электрона. Выполняя дифференцирование в уравнениях (2), подставляя все переменные  $\mathbf{p}^l = e\mathbf{u}^l$ ,  $\mathbf{P}^l$  в виде плоских волн  $\exp\{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t\}$  и суммируя по  $l'l''$ , можно получить уравнения для амплитуд  $p_\alpha$ ,  $P_\alpha$  с учетом трехчастичного взаимодействия.

Для определения собственных частот  $\omega_{\lambda\mathbf{k}}$  две группы уравнений (2) удобнее записать как

$$M\omega_{\lambda\mathbf{k}}^2 P_\alpha = \sum_{\beta} (A_{\alpha\beta} P_\beta + B_{\alpha\beta} P_\beta), \quad (3)$$

$$m\omega_{\lambda\mathbf{k}}^2 P_\alpha = \sum_{\beta} (B_{\beta\alpha}^* P_\beta + C_{\alpha\beta} P_\beta), \quad (4)$$

где  $M$  – масса атома;  $m$  – некоторая «фиктивная» масса порядка массы электронной оболочки, введенная исключительно для удобства расчетов, поскольку диагонализация матрицы  $6 \times 6$  технически более проста, чем процедура исключения всех  $P$  из второй группы уравнений при  $m = 0$ , как этого требует адиабатическое приближение. Таким образом, удобно ввести матрицу

$$D = \begin{pmatrix} D^{(1)} & D^{(2)} \\ D^{(2)} & D^{(3)} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

каждый элемент которой представляет собой матрицу  $3 \times 3$ :

$$D^{(1)} = \begin{pmatrix} A_{11}(\mathbf{k}) & A_{12}(\mathbf{k}) & A_{13}(\mathbf{k}) \\ A_{21}(\mathbf{k}) & A_{22}(\mathbf{k}) & A_{23}(\mathbf{k}) \\ A_{31}(\mathbf{k}) & A_{32}(\mathbf{k}) & A_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Аналогичное построение осуществляем для матриц  $D^{(2)}(B_{\alpha\beta}(\mathbf{k}))$  и  $D^{(3)}(C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}))$  (см. подробнее [19]).

Для примера приведем элементы матрицы  $D^{(1)}$ , в которой учтены трехчастичные силы в короткодействующем потенциале отталкивания, обусловленные перекрытием электронных оболочек атомов. Диагональные элементы матрицы имеют вид

$$A_{11}(\mathbf{k}) = A_{xx}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} [(H_0 + \delta H)\mu(\mathbf{k}) + (G_0 + \delta G)v_x(\mathbf{k}) + F\xi(\mathbf{k}) + E\zeta_x(\mathbf{k}) + V_t \vartheta_x(\mathbf{k}) + B\chi_{xx}(\mathbf{k})]. \quad (7)$$

Для остальных элементов матрицы учитываем, что  $1 \rightarrow x$ ,  $2 \rightarrow y$  и  $3 \rightarrow z$ ,  $4 \rightarrow x$  и т.д. Недиagonальные элементы представим в виде

$$\begin{aligned} A_{12}(\mathbf{k}) = A_{21}(\mathbf{k}) = A_{xy}(\mathbf{k}) &= \frac{e^2}{a^3} [(G_0 + \delta G)\tau_{xy}(\mathbf{k}) + B\chi_{xy}(\mathbf{k})], \\ A_{13}(\mathbf{k}) = A_{31}(\mathbf{k}) = A_{xz}(\mathbf{k}) &= \frac{e^2}{a^3} [(G_0 + \delta G)\tau_{xz}(\mathbf{k}) + B\chi_{xz}(\mathbf{k})], \\ A_{23}(\mathbf{k}) = A_{32}(\mathbf{k}) = A_{yz}(\mathbf{k}) &= \frac{e^2}{a^3} [(G_0 + \delta G)\tau_{yz}(\mathbf{k}) + B\chi_{yz}(\mathbf{k})]; \end{aligned} \quad (8)$$

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

Здесь  $\mathbf{k}$  – безразмерный волновой вектор;  $H_0(a\sqrt{2})$  и  $G_0(a\sqrt{2})$  – соответственно первая и вторая производные короткодействующего парного потенциала отталкивания для равновесных расстояний первых соседей; аналогично для вторых соседей  $F = H_0(2a)$  и  $E = G_0(2a)$ ; параметры  $\delta G$ ,  $\delta H$  и  $V_t$  описывают трехчастичные короткодействующие силы, обусловленные перекрытием электронных оболочек (недеформированных) атомов (см. [20] и ссылки там);  $B$  определяет взаимодействие Ван-дер-Ваальса;  $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  – функции  $\mathbf{k}$ , происходящие от ван-дер-ваальсовых сил.

Деформация электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях описывается элементами матрицы  $D^{(2)}$ . Таким образом, диагонализация динамической матрицы  $D$  даст нам фононные частоты в любой точке зоны Бриллюэна, например в точках главного значения метода Чади–Коэна [22].

## 2. Энергия фононов в точках главного значения

Все параметры короткодействия (как парные, так и трехчастичные) рассчитываются точно. При нахождении константы Ван-дер-Ваальса необходимо учитывать условие равновесия

$$H_0 + \delta H + 2F - 2R_t = 0.30112B, \quad (9)$$

где  $R_t = -\frac{a}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da}$ ;  $W_3(a) = -24S^2(a\sqrt{2})f\left(\frac{\sqrt{6}}{2}a\right)$ ;  $S$  – интеграл перекрытия.

Для кристаллов ряда Ag–Xe в приложении приведены значения рассчитанных параметров парного короткодействия  $G_0$ ,  $H_0$ ,  $E$ ,  $F$ , трехчастичного взаимодействия  $\delta H$ ,  $\delta G$ ,  $V_t$ , дипольной деформации  $h$ ,  $g$ , а также параметр Ван-дер-Ваальса  $B$  при различных сжатиях  $u = \Delta V / V_0$  ( $\Delta V = V_0 - V(p)$ , где  $V_0$  – объем при  $p = 0$ ).

Суммы  $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  и  $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  представляют собой вклад в динамическую матрицу дальнедействующих кулоновских (матрица  $D^{(3)}$ ) и ван-дер-ваальсовых (матрица  $D^{(1)}$ ) сил и рассчитываются точно. Они не зависят от конкретных параметров кристалла и одинаковы для всех веществ, имеющих одинаковый тип решетки. Точно рассчитанные значения сумм  $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  и  $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  для двух и десяти точек главного значения приведены в [23].

Безразмерные параметры парного короткодействия  $H_0$ ,  $G_0$ ,  $F$ ,  $E$ , трехчастичного  $\delta H$ ,  $\delta G$ ,  $V_t$  взаимодействия и дипольной деформации  $h$ ,  $g$  в зависимости от сжатия  $u$  для кристаллов ряда Ag–Xe

$u$	$p$ , GPa	$H_0$	$G_0$	$F$	$E$	$\delta G$	$\delta H$	$V_t$	$B$	$g$	$h$	$A$
		$\times 10^2$										
<b>Ar</b>												
0	0.204	-4.700	38.580	-0.030	0.420	1.012	-0.503	-0.564	16.031	-16.212	5.032	0.087
0.1	0.270	-7.360	57.600	-0.070	0.820	1.633	-0.823	-0.907	19.102	-24.204	7.880	0.097
0.2	1.460	-11.810	88.130	-0.150	1.650	2.692	-1.384	-1.491	23.251	-37.033	12.644	0.109
0.3	4.398	-19.540	139.190	-0.320	3.390	4.528	-2.385	-2.498	29.044	-58.489	20.921	0.124
0.4	11.926	-33.790	229.370	-0.750	7.380	7.763	-4.226	-4.270	37.557	-96.384	36.177	0.145
0.5	32.716	-61.980	400.800	-1.880	17.290	13.490	-7.680	-7.402	50.888	-168.420	66.359	0.174
0.6	97.978	-123.97	762.540	-5.300	45.130	23.397	-14.217	-12.819	73.810	-320.427	132.728	0.217
0.7	351.101	-284.20	1659.02	-17.793	140.01	38.778	-26.128	-21.254	119.245	-697.137	304.279	0.289
0.71	405.195	-312.13	1812.3	-20.367	158.98	40.541	-27.681	-22.209	126.177	-761.547	334.182	0.300
<b>Kr</b>												
0	0.036	-6.700	55.500	-0.004	0.320	2.616	-1.297	-1.437	22.740	-22.589	6.365	0.108
0.1	0.648	-10.500	80.840	-0.030	0.760	4.064	-2.063	-2.234	27.100	-32.902	9.975	0.120
0.2	2.209	-16.640	119.350	-0.110	1.710	6.387	-3.336	-3.512	32.749	-48.575	15.808	0.136
0.3	5.771	-26.830	179.630	-0.300	3.770	10.154	-5.484	-5.582	41.202	-73.109	25.489	0.155
0.4	14.136	-44.420	277.880	-0.790	8.400	14.549	-9.136	-8.913	53.268	-113.097	42.199	0.181
0.5	35.205	-76.560	447.440	-2.080	19.036	26.125	-15.562	-14.388	72.191	-182.108	72.732	0.217
0.6	93.4547	-140.40	766.380	-5.790	47.560	40.886	-26.341	-22.546	104.714	-311.917	133.380	0.271
0.68	222.9945	-244.75	1265.5	-14.177	105.56	53.452	-38.696	-30.12	151.883	-515.059	232.513	0.339
<b>Xe</b>												
0	0.187	-9.690	82.620	-0.130	0.490	6.155	-3.051	-3.300	33.872	-20.106	6.273	0.138
0.1	1.109	-15.300	118.300	-0.140	0.160	9.072	-4.767	-5.042	40.374	-28.789	9.905	0.153
0.2	3.056	-24.100	169.400	-0.110	0.810	13.801	-7.433	-7.628	49.130	-41.225	15.602	0.172
0.3	7.215	-38.100	243.110	-0.050	3.370	21.103	-11.744	-11.611	61.377	-59.163	24.666	0.197
0.4	16.257	-60.490	349.730	-0.600	9.760	32.117	-18.717	-17.656	79.350	-85.110	39.161	0.230
0.5	36.603	-97.140	505.280	-2.3400	26.010	47.859	-29.790	-26.377	107.535	-122.965	62.888	0.276
0.6	84.43	-158.80	737.480	-7.7600	69.540	67.202	-45.939	-37.010	155.979	-179.473	102.807	0.344

Примечание:  $B$  – безразмерная константа Ван-дер-Ваальса,  $A$  – безразмерная поляризуемость атома.

Таблица 1

Частоты  $\hbar\omega_{\lambda k}$  [meV] в моделях  $MT_0$ ,  $MT_2$  и относительный вклад эффектов деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях  $\gamma_1$  [%] при различных степенях сжатия для кристаллического Ag

Теория	$\hbar\omega_{\lambda k}$ в модели $MT_0$				$\hbar\omega_{\lambda k}$ в модели $MT_2$				$\gamma_1$				
	$u$	0	0.3	0.6	0.71	0	0.3	0.6	0.71	0	0.3	0.6	0.71
$k, \lambda$	$p, \text{ GPa}$	0	4.4	97.92	405.2	0	4.4	97.92	405.2	0	4.4	97.92	405.2
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
$k_1[7/8;3/8;1/8]$	5.30	12.83	40.66	74.48	5.29	12.80	40.42	54.41	0.12	0.27	0.59	26.95	
	6.62	16.39	52.16	94.75	6.59	16.17	47.85	71.15	0.40	1.30	8.27	24.90	
	7.71	19.41	62.36	113.46	7.66	18.97	52.74	74.78	0.66	2.24	15.41	34.09	
$k_2[7/8;1/8;1/8]$	5.46	13.14	41.06	74.39	5.45	13.09	40.57	45.17	0.15	0.37	1.20	39.28	
	5.91	14.42	45.49	82.55	5.90	14.32	43.82	73.04	0.24	0.72	3.66	11.52	
	8.16	20.65	66.54	121.14	8.10	20.12	54.76	75.10	0.76	2.58	17.71	38.00	
$k_3[5/8;5/8;1/8]$	4.53	10.76	33.82	62.15	4.53	10.75	33.67	50.68	0.03	0.02	0.44	18.46	
	6.33	15.71	50.07	90.96	6.31	15.53	46.24	58.80	0.36	1.19	7.65	35.36	
	7.76	19.69	63.77	116.56	7.71	19.22	53.44	72.20	0.71	2.39	16.20	38.06	
$k_4[5/8;3/8;3/8]$	4.14	9.78	30.63	56.21	4.14	9.78	30.34	33.63	0.02	0.00	0.94	40.16	
	4.57	11.01	34.82	63.81	4.56	10.99	34.81	51.13	0.06	0.11	0.03	19.88	
	8.25	21.18	69.02	126.37	8.18	20.57	55.46	63.67	0.86	2.88	19.65	49.62	
$k_5[5/8;3/8;1/8]$	4.49	10.46	32.60	59.80	4.49	10.46	32.49	57.33	0.04	0.03	0.32	4.12	
	5.63	13.65	42.88	77.56	5.62	13.55	41.05	57.78	0.23	0.72	4.28	25.50	
	7.92	19.71	63.50	116.06	7.88	19.28	53.98	70.46	0.62	2.21	14.99	39.29	
$k_6[5/8;1/8;1/8]$	4.61	11.18	34.80	62.84	4.65	11.15	34.53	62.13	0.79	0.26	0.80	1.13	
	4.81	11.77	36.97	67.00	4.85	11.73	36.35	63.37	0.79	0.38	1.68	5.41	
	7.04	18.29	59.67	109.44	7.09	17.93	52.19	69.56	0.65	1.95	12.53	36.44	

Продолжение таблицы 1

$k_7[5/8;3/8;1/8]$	3.52	8.25	25.86	47.72	3.52	8.25	25.23	38.49	0.00	0.02	2.43	19.34
	3.52	8.25	25.86	47.72	3.52	8.25	25.23	38.49	0.00	0.02	2.43	19.34
	7.80	20.13	65.84	120.67	7.74	19.61	54.38	50.23	0.79	2.61	17.41	58.38
$k_8[5/8;1/8;1/8]$	3.01	7.01	22.20	41.62	3.01	7.00	21.15	26.74	0.00	0.10	4.75	35.75
	4.22	10.24	32.05	57.85	4.22	10.21	31.59	55.32	0.11	0.30	1.41	4.37
	6.68	17.27	56.56	103.83	6.39	16.94	49.78	67.27	0.57	1.86	11.98	35.22
$k_9[3/8;1/8;1/8]$	3.01	7.21	22.70	41.50	3.01	7.21	22.69	41.18	0.02	0.03	0.05	0.77
	3.20	7.64	23.68	42.65	3.20	7.64	23.64	42.62	0.04	0.09	0.17	0.06
	5.31	13.83	45.53	83.86	5.30	13.67	42.26	66.91	0.36	1.15	7.18	20.21
$k_{10}[1/8;1/8;1/8]$	1.46	3.42	10.72	19.77	1.46	3.42	10.67	19.08	0.01	0.00	0.45	3.53
	1.46	3.42	10.72	19.77	1.46	3.42	10.67	19.08	0.01	0.00	0.45	3.53
	3.16	8.27	27.18	49.87	3.16	8.24	26.46	1012.3	0.14	0.44	2.65	6.98
Средние значения									0.44	0.87	5.92	23.19

Примечание:  $\gamma_1 = [|\omega(MT_0) - \omega(MT_2)|/\omega(MT_0)] \cdot 100\%$ .



Таблица 2

Частоты  $\hbar\omega_{\lambda k}$  [meV], рассчитанные по двухточечной схеме Чади–Коэна в моделях МЗ, МЗа, МТ<sub>0</sub>, МТ<sub>2</sub>, и относительные вклады трехчастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях  $\gamma_i$  [%] при различных степенях сжатия для ряда Ar–Xe

u	k, $\lambda$	$\hbar\omega_{\lambda k}$				$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$
		МТ <sub>0</sub>	МТ <sub>2</sub>	МЗ	МЗа			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Ar</b>								
0	k <sub>1</sub>	4.839	4.835	4.940	4.937	0.076	2.057	2.076
		5.767	5.753	5.811	5.801	0.244	0.762	0.824
		7.868	7.810	7.828	7.784	0.731	0.503	0.329
	k <sub>2</sub>	2.692	2.692	2.775	2.775	0.004	3.016	3.016
		2.692	2.692	2.775	2.775	0.004	3.016	3.016
		5.902	5.875	5.859	5.838	0.459	0.736	0.630
Средние значения						0.253	1.682	1.649
0.3	k <sub>1</sub>	11.575	11.560	11.849	11.837	0.136	2.306	2.344
		14.193	14.087	14.300	14.220	0.744	0.748	0.939
		20.008	19.516	19.880	19.506	2.461	0.643	0.047
	k <sub>2</sub>	6.311	6.310	6.546	6.546	0.011	3.596	3.599
		6.311	6.310	6.546	6.546	0.011	3.596	3.599
		15.343	15.112	15.208	15.032	1.507	0.888	0.532
Средние значения						0.812	1.963	1.843
0.71	k <sub>1</sub>	65.920	51.211	67.393	67.331	22.313	2.186	23.941
		82.288	65.836	83.025	73.000	19.993	0.888	9.814
		118.288	73.855	118.030	76.819	37.564	0.219	3.859
	k <sub>2</sub>	36.510	32.249	37.734	34.675	11.671	3.244	6.995
		36.510	32.249	37.734	34.675	11.671	3.244	6.995
		92.242	67.029	91.857	73.493	27.334	0.419	8.795
Средние значения						21.758	1.7	10.067
<b>Kr</b>								
0	k <sub>1</sub>	3.615	3.607	3.749	3.745	0.210	3.590	3.672
		4.357	4.335	4.413	4.399	0.519	1.273	1.468
		6.009	5.933	5.951	5.902	1.260	0.976	0.529
	k <sub>2</sub>	1.985	1.985	2.098	2.098	0.015	5.376	5.382
		1.985	1.985	2.098	2.098	0.015	5.376	5.382
		4.517	4.483	4.455	4.432	0.759	1.403	1.137
Средние значения						0.463	2.999	2.928
0.3	k <sub>1</sub>	7.882	7.858	8.247	8.233	0.307	4.430	4.553
		9.855	9.724	10.003	9.920	1.334	1.476	1.981
		14.128	13.598	13.975	13.634	3.754	1.097	0.266
	k <sub>2</sub>	4.199	4.199	4.518	4.518	0.007	7.054	7.057
		4.199	4.199	4.518	4.518	0.007	7.054	7.057
		10.860	10.621	10.695	10.540	2.199	1.546	0.769
Средние значения						1.268	3.776	3.614

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.68	$k_1$	29.860	29.671	31.527	31.412	0.635	5.286	5.544
		38.544	35.559	39.407	37.682	7.745	2.189	5.635
		56.931	36.614	56.770	44.697	35.686	0.283	18.084
	$k_2$	15.896	13.020	17.306	15.693	18.094	8.145	17.031
		15.896	13.020	17.306	15.693	18.094	8.145	17.031
		44.580	36.218	44.262	39.073	18.757	0.719	7.306
Средние значения						16.502	4.128	11.772
<b>Xe</b>								
0	$k_1$	3.076	3.073	3.252	3.251	0.098	5.421	5.464
		3.756	3.745	3.824	3.818	0.288	1.781	1.902
		5.240	5.202	5.149	5.126	0.727	1.764	1.475
	$k_2$	1.663	1.662	1.814	1.814	0.006	8.362	8.362
		1.663	1.662	1.814	1.814	0.006	8.362	8.362
		3.944	3.926	3.849	3.838	0.436	2.466	2.295
Средние значения						0.26	4.692	4.643
0.3	$k_1$	6.102	6.102	6.604	6.603	0.005	7.588	7.590
		7.839	7.805	8.045	8.025	0.436	2.555	2.743
		11.749	11.277	11.287	11.166	4.017	4.089	0.990
	$k_2$	3.136	3.129	3.582	3.579	0.204	12.457	52.613
		3.136	3.129	3.582	3.579	0.204	12.457	61.101
		8.846	8.751	8.635	8.578	1.077	2.439	22.474
Средние значения						0.991	6.931	6.409
0.6	$k_1$	12.126	11.159	13.936	13.449	7.980	12.985	17.030
		16.801	16.800	17.662	17.662	0.004	4.877	4.879
		25.996	24.878	25.737	25.074	4.300	1.006	0.783
	$k_2$	6.106	4.460	7.684	6.982	26.956	20.528	36.116
		6.106	4.460	7.684	6.982	26.956	20.528	36.116
		20.526	19.918	20.130	19.766	2.960	1.965	0.772
Средние значения						11.526	10.315	15.949

Примечание:

$\gamma_1 = \left[ \frac{|\omega(MT_0) - \omega(MT_2)|}{\omega(MT_0)} \right] \cdot 100\%$  – вклад деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях;

$\gamma_2 = \left[ \frac{|\omega(M3) - \omega(MT_0)|}{\omega(M3)} \right] \cdot 100\%$  – вклад трехчастичных сил, связанных с перекрытием электронных оболочек;

$\gamma_3 = \left[ \frac{|\omega(M3a) - \omega(MT_2)|}{\omega(M3a)} \right] \cdot 100\%$  – вклад обоих видов трехчастичных сил, связанных как перекрытию, так и деформации электронных оболочек.

В табл. 1 представлены фононные частоты  $\hbar\omega_\lambda(\mathbf{k}_i)$  для Ag, рассчитанные для десяти точек главного значения метода Чади–Коэна в моделях  $MT_0$  (учитывается трехчастичное взаимодействие за счет перекрытия электронных оболочек и не учитывается деформация электронных оболочек атома) и  $MT_2$  (учитываются трехчастичные силы за счет перекрытия электронных оболочек и деформация электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях) при сжатиях  $u$  от 0 до 0.71. Помимо

того, в таблице показан относительный вклад деформации электронных оболочек  $\gamma_1$ . Видно, что фононные частоты достаточно чувствительны к добавлению этого вклада в парном и трехчастичном приближениях. В зависимости от точки зоны Бриллюэна он варьируется от 0.06 до 58.38% при сжатии  $u = 0.71$ , однако его средняя величина составляет 23.2%. Аналогичная тенденция наблюдается для остальных КИГ. Для тяжелых КИГ средняя величина  $\gamma_1$  падает и составляет 16.50% при  $u = 0.68$  для Кг и 11.53% при  $u = 0.6$  для Хе (табл. 2).

Кроме расчетов в моделях  $MT_0$  и  $MT_2$ , мы провели для всех КИГ исследования фононных частот для двух точек главного значения в моделях МЗ (парное взаимодействие в короткодействующем потенциале отталкивания без учета деформации электронных оболочек атома) и МЗа (парное взаимодействие и учет деформации электронных оболочек атома в парном приближении). Такое количество различных моделей необходимо для того, чтобы рассчитать вклады всех трехчастичных сил в фононные частоты. Из сравнения результатов расчета фононных частот в моделях МЗ и  $MT_0$  (табл. 2) видно, что относительный вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек  $\gamma_2$  по сравнению с парным достаточно мал (для Аг среднее значение  $\gamma_1$  равно 1.68% при  $u = 0$  и 1.7% при  $u = 0.71$ ; для Кг – 3.0% при  $u = 0$  и 4.13% при  $u = 0.68$ ; для Хе – 4.69% при  $u = 0$  и 10.32% при  $u = 0.6$ ). Сравнение МЗа и  $MT_2$  показывает, что учет деформации электронных оболочек дипольного типа в трехчастичном приближении наряду с трехчастичными силами за счет перекрытия электронных оболочек приводит к увеличению вклада обоих видов трехчастичных сил в короткодействующем потенциале отталкивания при больших сжатиях (для Аг  $\gamma_3 \approx 10.07\%$  при  $u = 0.71$ , для Кг  $\gamma_3 \approx 11.77\%$  при  $u = 0.68$ , для Хе  $\gamma_3 \approx 15.95\%$  при  $u = 0.6$ ). При  $p = 0$  среднее значение  $\gamma_3$  близко к среднему значению  $\gamma_2$  для всех КИГ. Отметим, что относительные вклады трехчастичного взаимодействия увеличиваются в ряду Аг–Хе. Ограничение сжатием  $u_i = 0.71, 0.68, 0.6$  связано с абсолютной неустойчивостью ГЦК-решетки для Аг, Кг и Хе соответственно [24].

### 3. Энергия нулевых колебаний

В гармоническом приближении энергия связи  $E_{\text{coh}}$  задается известной формулой

$$E_{\text{coh}} = E_{zp} + E^* = \frac{N_A \Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3k \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}) \left[ \frac{1}{2} + n_{\lambda}(\mathbf{k}) \right]. \quad (10)$$

Здесь  $E_{zp}$  – энергия нулевых колебаний (ей соответствует слагаемое  $1/2$  в скобках в (10));  $N_A$  – число Авогадро;  $\Omega = 2a^3$  – объем элементарной ячейки для КИГ в ГЦК-фазе;  $a$  – параметр решетки, равный половине ребра куба;  $n_{\lambda}(\mathbf{k}) = [\exp(\hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}) / k_B T) - 1]^{-1}$ ;  $k_B = 1.3806662 \cdot 10^{-23}$  J/K – постоянная Больцмана.

Для вычисления интегралов по зоне Бриллюэна будем использовать метод Чади–Козна [22]. Сущность данного метода состоит в замене интеграла по зоне Бриллюэна суммой значений подынтегральной функции с соответствующими весами в особых точках (точках главного значения), найденных теоретико-групповыми методами [25].

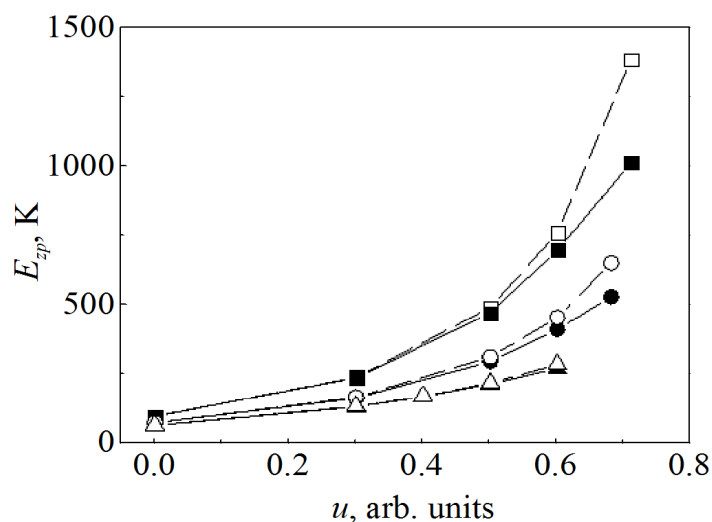
В работе [22] авторы предложили метод генерирования этих точек на основе двух точек главного значения  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  для определения искомой функции  $f(\mathbf{k})$  в кристалле:

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{4}[3f(\mathbf{k}_1) + f(\mathbf{k}_2)], \quad \mathbf{k}_1 = \left[\frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4}\right], \quad \mathbf{k}_2 = \left[\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4}\right]. \quad (11)$$

Тогда энергия нулевых колебаний, рассчитанная методом Чади–Козна с использованием 2-точечной схемы (11), будет иметь вид

$$E_{zp} = \frac{1}{2} \left[ \frac{3}{4} \sum_{\lambda} \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}_1) + \frac{1}{4} \sum_{\lambda} \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}_2) \right]. \quad (12)$$

На рисунке представлена энергия нулевых колебаний  $E_{zp}$  кристаллов ряда Ag–Xe, рассчитанная по 2-точечной схеме Чади–Козна (12) в моделях МТ<sub>2</sub> и МТ<sub>0</sub> при различных степенях сжатия. Видно, что наибольшее различие между моделями наблюдается для кристаллического Ag и проявляется при  $u > 0.5$



**Рис.** Энергия нулевых колебаний  $E_{zp}$  в зависимости от сжатия  $u$  для Ag (■), Kr (●) и Xe (▲). Светлые символы –  $E_{zp}$ , рассчитанная в модели МТ<sub>0</sub> (учитывается трехчастичное взаимодействие за счет перекрытия электронных оболочек и не учитывается деформация электронных оболочек атома); зачерненные символы –  $E_{zp}$  в модели МТ<sub>2</sub> (учитываются трехчастичные силы за счет перекрытия электронных оболочек и деформация электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях)

для Ar и Kr. Для Xe оно незначительно на всем интервале сжатий. Более детально вклады трехчастичных сил и деформации электронных оболочек в энергию нулевых колебаний показаны в табл. 3. Видно, что с ростом давления (сжатия) наблюдается увеличение вклада деформации электронных оболочек дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях  $\gamma_1$  в энергию нулевых колебаний. Из сравнения результатов расчета в моделях M3, MT<sub>0</sub> ( $\gamma_2$ ) и M3a, MT<sub>2</sub> ( $\gamma_3$ ) видно, что относительные вклады трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек  $\gamma_2$  малы и незначительно увеличиваются с ростом давления только для Kr и Xe. Влияние обоих видов трехчастичного взаимодействия на  $E_{zp}$  более значительно ( $\gamma_3 > \gamma_2$ ) для всего интервала сжатий, зависимость  $\gamma_3(u)$  аналогична  $\gamma_1(u)$ . Для  $E_{zp}$  сжатых КИГ тенденции поведения  $\gamma_i$  ожидаемо близки к поведению средних значений  $\gamma_i$ , полученных при расчете энергии фононных частот.

Таблица 3

**Энергия нулевых колебаний  $E_{zp}$  [К], рассчитанная по двухточечной схеме Чади–Козна в моделях M3, M3a, MT<sub>0</sub>, MT<sub>2</sub>, и относительные вклады трехчастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях  $\gamma_i$  [%] при различных степенях сжатия для ряда Ar–Xe**

$u$	$E_{zp}$				$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$
	MT <sub>0</sub>	MT <sub>2</sub>	M3	M3a			
<b>Ar</b>							
0	96.758	96.39	97.401	97.122	0.380	0.661	0.754
0.3	239.766	236.757	241.35	239.073	1.255	0.657	0.969
0.5	493.283	474.079	497.186	482.733	3.893	0.785	1.793
0.6	766.364	703.433	772.878	726.082	8.212	0.843	3.119
0.71	1399.43	1021.53	1410.92	1152.17	27.004	0.814	11.339
<b>Kr</b>							
0	73.152	72.641	73.967	73.639	0.699	1.101	1.355
0.3	166.604	163.271	168.854	166.722	2.001	1.333	2.070
0.5	313.05	296.977	318.69	308.519	5.134	1.770	3.741
0.6	457.506	413.889	466.756	439.682	9.534	1.982	5.866
0.68	656.201	533.5	670.137	597.387	18.699	2.079	10.694
<b>Xe</b>							
0	63.074	62.823	64.045	63.895	0.398	1.516	1.678
0.3	133.725	131.364	135.78	135.074	1.766	1.514	2.747
0.4	169.86	167.74	174.988	173.734	1.248	2.930	3.450
0.5	218.946	214.531	227.526	224.997	2.017	3.771	4.651
0.6	286.495	271.761	300.993	293.426	5.143	4.817	7.384

В настоящее время нам известны экспериментальные значения энергии нулевых колебаний  $E_{zp}$  только для Ar и Kr при  $p = 0$  ( $E_{zp} = 86.1 \pm 2.5$  К для Ar,  $E_{zp} = 67.4 \pm 3$  К для Kr) [26]. Сравнение рассчитанных нами величин  $E_{zp}$

в модели  $MT_2$  (табл. 3) с экспериментальными данными показало, что погрешность наших расчетов  $\gamma = 11.95\%$  для Ag [26] и  $\gamma = 7.77\%$  для Kг. Как видно, рассчитанная нами величина  $E_{zp}$  хуже всего согласуется с экспериментом для Ag, хотя нужно отметить, что погрешность эксперимента составляет 3% для Ag и 4% для Kг. Авторами работы [9] была рассчитана энергия нулевых колебаний для всего ряда Ne–Xe в модели Дебая по формуле  $(9/8)k_B T_{\text{Debye}}$  [27] (температура Дебая была взята из работы [28]) при  $p = 0$ . Погрешность с экспериментальными данными для Ag ( $E_{zp} = 328 \mu\text{Hartree}$  ( $\mu\text{H}$ ) = 103.6 K ( $1 \text{ H} = 2 \text{ Ry} = 31.5777 \cdot 10^4 \text{ K}$ )) и Kг ( $E_{zp} = 257 \mu\text{H} = 81.16 \text{ K}$ )  $\gamma \approx 20\%$ , т.е. гораздо хуже согласуется с экспериментом, чем наши значения.

Отметим, что наилучшие значения  $E_{zp}$  получены нами в модели  $MT_2$ , в которой учтены трехчастичное взаимодействие и деформация электронных оболочек атома дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях.

### Заключение

Авторы работы [16], используя квантово-теоретический метод, проводили исследования влияния многочастичных сил, эффектов энергии нулевых колебаний и ангармонизма на уравнение состояния сжатого Ag. Динамическую часть рассчитывали в приближении Дебая и Эйнштейна. Количественный анализ показал, что наибольшее влияние, независимо от давления, имеют парные силы. Было также выявлено, что при давлении до 20 GPa достаточно учесть вклад трехчастичных сил, чтобы получить хорошее согласие с экспериментом. В то же время при высоком давлении ситуация иная. При давлении 20–100 GPa наблюдается существенное расхождение теоретических и экспериментальных данных, что, возможно, свидетельствует о необходимости включения четырех-, пяти- и более частичных сил. Это противоречит предыдущим результатам авторов, полученных при расчете EOS Ne [29], где для хорошего согласия с экспериментальными данными достаточно ограничиться рассмотрением парных и трехчастичных сил. Кроме этого, результаты [29] также подтверждают быструю сходимость разложения многочастичных сил для Ne даже при высоких давлениях. Поляризация Ag больше, чем у Ne, поэтому учет многочастичных сил становится более важным, сходимость  $n$ -частичного разложения несколько замедляется. Для получения хорошего согласия с экспериментом в расчет EOS Ag требуется включение по крайней мере четырехчастичных сил [16].

В работе [10] изучалось влияние на энергию нулевых колебаний трехчастичных сил и ангармонических эффектов в модели Эйнштейна для всего ряда КИГ при  $p = 0$ . Рассматривалось 6 вариантов расчета для ГЦК- и ГПУ-структур. Авторы не проводили сравнение с экспериментом. По нашему мнению, для ГЦК-структур Ag и Kг лучшей моделью оказалась самая простая, в которой точно учитываются только двухчастичные силы ( $\gamma = 5.7\%$  для Ag и 0.6% для Kг). Учет трехчастичных сил и ангармонических эффектов приводит к увеличению погрешности для Ag до 13%, а для Kг – до 6%.

В предыдущей работе [19] нами рассчитывалась энергия нулевых колебаний методом Чади–Козна в широком интервале давлений для сжатого кристаллического Ne. Было показано, что вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек мал по сравнению с парным взаимодействием как при низком, так и при высоком давлении. Вклад деформации электронных оболочек в энергию нулевых колебаний несколько больше и составляет 22% при  $u = 0.76$ . Энергия нулевых колебаний, рассчитанная в модели  $MT_2$ , включающей в себя эти поправки, лучше всего согласуется с имеющимися экспериментальными данными при нулевом давлении, погрешность составляет  $\gamma = 1.4\%$ .

В настоящей работе мы исследовали фоновые частоты в двух и десяти точках главного значения и влияние на них всех трехчастичных сил для сжатых кристаллов ряда Ar–Xe. Как и ранее, вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек  $\gamma_2$  оказался мал на фоне парного взаимодействия даже при большом давлении, а эффекты деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях  $\gamma_1$  различны в разных точках главного значения. Как видно из табл. 1, в сжатом Ar вклад деформации электронных оболочек при сжатии  $u = p = 0$  варьируется от 0 до 0.86%, а при  $u = 0.71$  изменяется от 0.06 до 58.4%. При этом средняя величина вклада увеличивается с ростом давления от 0.44 до 23.9%. Для энергии нулевых колебаний, представляющей собой интегральную функцию фоновых частот, вклад деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях ожидаемо близок к средней величине вклада в фоновых частотах. Для Ar, например,  $\gamma_1$  изменяется от 0.38% при  $p = 0$  до 27% при  $u = 0.71$  (табл. 3).

В классической версии модели Толпыго [30], параметры которой определялись из минимума среднеквадратичного отклонения для  $\omega_{лк}$ , при  $p = 0$  для Ar  $E_{zp} = 91.4$  К и для Kr  $E_{zp} = 69.5$  К, при этом погрешность с экспериментальными значениями  $\gamma = 6.16$  и 3.1% соответственно. Сравнение с нашими результатами в модели  $MT_2$  дает следующие погрешности: для Ar  $\gamma = 5.4\%$ , для Kr  $\gamma = 4.5\%$  и для Xe  $\gamma = 0.12\%$ .

В заключение отметим, что влияние деформации электронных оболочек на энергию нулевых колебаний не столь ярко проявляется, как, например, при размягчении фоновых частот в «критических» точках зоны Бриллюэна [24]. Однако учет деформации электронных оболочек принципиально важен для корректного описания потенциала притяжения Ван-дер-Ваальса.

Таким образом, полученные нами результаты расчета  $E_{zp}$  с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях удовлетворительно согласуются с экспериментом и очень близки к результатам расчета в классической версии модели Толпыго.

1. *T. Kihara, S. Koba*, J. Phys. Soc. Jpn. **7**, 348 (1952).
2. *M. Born*, Proc. Cambridge Philos. Soc. **40**, 262 (1944).
3. *J.A. Prins, J.M. Dumore, L.T. Tjoan*, Physica (Amsterdam) **18**, 307 (1952).
4. *G.L. Pollack*, Rev. Mod. Phys. **36**, 748 (1964).
5. *B.W. van de Waal*, Phys. Rev. Lett. **67**, 3263 (1991).
6. *J.A. Venables*, in: Rare Gas Solids, M.L. Klein, J.A. Venables (Eds.), Academic Press, London (1976).
7. *N.V. Krainyukova, R.E. Boltnev, E.P. Bernard, V.V. Khmelenko, D.M. Lee, V. Kiryukhin*, Phys. Rev. Lett. **109**, 245505 (2012).
8. *K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll*, Phys. Rev. **B62**, 5482 (2000).
9. *K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll*, Phys. Rev. **B60**, 7905 (1999).
10. *K. Rosciszewski, B. Paulus*, Phys. Rev. **B66**, 092102 (2002).
11. *E. Kim, M. Nicol*, Phys. Rev. Lett. **96**, 035504 (2006).
12. *I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier*, Phys. Rev. **B52**, 15165 (1995).
13. *J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson*, Phys. Rev. Lett. **88**, 075504 (2002).
14. *N. Gasto, P. Schwerdtfeger*, Phys. Rev. **B74**, 024105 (2006).
15. *F.O. Kannemann, A.D. Becke*, J. Chem. Theory Comput. **5**, 719 (2009).
16. *P. Schwerdtfeger, K.G. Steenbergen, E. Pahl*, Phys. Rev. **B95**, 214116 (2017).
17. *L. Trombach, R.S. Hoy, D.J. Wales, P. Schwerdtfeger*, Phys. Rev. **E97**, 043309 (2018).
18. *L. Trombach, P. Schwerdtfeger*, Phys. Rev. **E98**, 033311 (2018).
19. *Е.А. Пилипенко, Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **29**, № 1, 64 (2019).
20. *Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФНТ **42**, 26 (2016).
21. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТТ **57**, 114 (2015).
22. *D.J. Chadi, M.L. Cohen*, Phys. Rev. **B8**, 5747 (1973).
23. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой*, ФТВД **17**, № 3, 14 (2007).
24. *Е.П. Троицкая, Е.А. Пилипенко, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **61**, 154 (2019).
25. *A. Baldereschi*, Phys. Rev. **B7**, 5212 (1973).
26. *R.H. Beaumont, H. Chihara, J.A. Morrison*, Proc. Phys. Soc. **78**, 1462 (1961).
27. *B. Farid, R.W. Godby*, Phys. Rev. **B43**, 14248 (1991).
28. *Data compiled by N. Pearlman*, in: American Institute of Physics Handbook, Dwight E. Gray (Ed.), McGraw-Hill, New York (1965).
29. *P. Schwerdtfeger, A. Hermann*, Phys. Rev. **B80**, 064106 (2009).
30. *Е.В. Зароченцев, К.Б. Толтыго, Е.П. Троицкая*, ФНТ **5**, 1324, (1979).

Е.П. Троицкая, Е.А. Пилипенко, Е.Е. Горбенко

## EFFECT OF THREE-BODY INTERACTION AND DEFORMATION OF THE ELECTRON SHELLS OF ATOMS ON THE ZERO-POINT ENERGY OF COMPRESSED Ar, Kr AND Xe CRYSTALS

Within the model of deformable and polarizable atoms, a dynamic matrix of rare-gas crystals (RGC) is constructed on the basis of a nonempirical short-range repulsion potential with taking into account the three-body interaction and dipole-type deformation of the electron shells of atoms in the two- and three-body approximations. *Ab initio* calculations of the phonon energy for compressed RGC were performed at two and ten mean-value points of the Chadi–Cohen method in a wide pressure range. The contribution of the deformation of the electron shells in the two- and three-body approximations is different for



the different mean-value points and increases with increasing pressure. It is shown that the contribution of three-body forces associated with the overlap of the electron shells of the nearest-neighbor atoms at the phonon frequencies and the zero-point energy is small against the background of pair interaction, even at high pressure and it is the most noticeable in Xe. Comparison of the zero-point energy calculated by the Chadi–Cohen method for compressed crystals of the Ar–Xe series was performed with the available experiment at  $p = 0$  and the results of other authors.

**Keywords:** rare-gas crystals, three-body interaction, deformation of electron shells, phonon frequencies, zero-point energy, high pressure

**Fig.** Energy of the zero-point oscillations  $E_{zp}$  with respect to compression  $u$  for Ar (■), Kr (●) and Xe (▲). Light symbols –  $E_{zp}$  calculated in  $MT_0$  (with account of three-body interaction due to electron shell overlap without electron shell deformation); black symbols –  $E_{zp}$  calculated in  $MT_2$  (with account of three-body forces due to electron shell overlap and dipole-type deformation of electron shells in the two- and three-body approximations)