

10,11

## Модели трехчастичных взаимодействий и теория нелинейных деформаций кристаллов

© А.Ю. Гуфан, О.В. Кукин, Ю.М. Гуфан, А.Ю. Смолин

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,  
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: Gufan\_gufan@mail.ru

(Поступила в Редакцию 12 сентября 2011 г.)

Предложен метод учета симметрии энергии взаимодействия  $N$  одинаковых атомов в теории модулей жесткости. Группа симметрии энергии кластера  $G_N = O(3) \otimes P_N$ . Показано, что расчет эластических характеристик кристаллов, основанный на рассмотрении потенциалов взаимодействия атомов с учетом симметрии, конкурентоспособен по отношению к методам расчета в рамках моделей квантовой механики. Рассмотрено девять моделей, зависящих от трех параметров. В рамках каждой модели проведен расчет модулей жесткости третьего порядка для монокристаллов золота, алюминия и меди с учетом взаимодействий троек атомов. Зависимость энергии моделей от инвариантов, составляющих целый рациональный базис группы  $G_3$ , имеет вид  $\varepsilon(i, k, l|j) = \sum_{i,k,l} [-A_1 r_{ik}^{-6} + A_2 r_{ik}^{-12} + Q_j I_j^{-n}]$ , где  $I_j$  — инвариант номер  $j$  ( $j = 1, 2, \dots, 9$ ). Параметры моделей фиксировались модулями жесткости второго порядка. Лучшее согласие с экспериментом достигнуто для Cu при  $n = 2$ ,  $j = 4$ ; для Au при  $n = 1$ ,  $j = 74$ ; для Al при  $n = 1$ ,  $j = 9$ . Показано, что для вычисления всех независимых значений модулей жесткости второго, третьего, четвертого и пятого порядков в теории необходимо и достаточно включить взаимодействия кластеров, содержащих четверки атомов.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (гранты № 10-02-00862а и № 10-05-00258а).

### 1. Введение

Важнейшими характеристиками кристаллов с точки зрения из возможного использования являются модули жесткости как второго, так и более высоких порядков. Измерение модулей жесткости высокого порядка процесс достаточно трудоемкий. Поэтому разработка моделей, позволяющих адекватно описывать и предсказывать нелинейные механические свойства металлов, приобретает все возрастающее значение. Наиболее проблематичным при построении микроскопической теории эластических характеристик кристаллов является выбор модели потенциала межатомных взаимодействий [1]. Существует уверенность, что потенциалы взаимодействий между атомами в принципе могут быть вычислены в рамках квантово-механических моделей. Однако известно, что даже в кластерах с малым числом атомов, кроме случая двух атомов водорода [2], потенциалы взаимодействия не поддаются точному вычислению даже в адиабатическом приближении [3]. Тем более они неизвестны для конденсированных сред. Поэтому на практике используются десятки разных эффективных потенциалов взаимодействия между атомами, которые подбираются на основе правдоподобных полуэмпирических соображений [4–7]. В большинстве работ по микроскопической теории модулей жесткости используются потенциалы, учитывающие только парные (центральные) взаимодействия [1, 7–8].

Хорошо известно, что учета потенциалов парных взаимодействий недостаточно для построения даже линей-

ной теории упругости кристаллов [9–11]. Так, учет в теории только парных взаимодействий с необходимостью приводит к ряду ошибочных утверждений относительно макроскопических характеристик кристаллов, таких как поверхностная энергия, энергия вакансий, энергия когезии и т.д. Причиной непригодности парных потенциалов для описания свойств конденсированного состояния является тот факт, что взаимодействия между атомами формируются за счет перекрытия волновых функций электронов и кулоновских взаимодействий электронов и атомных остовов. Плотность вероятности распределения электронов вокруг данного узла кристаллической решетки определяется не только атомом, расположенным на данном узле, но и всеми атомами, составляющими окружение этого узла, т.е. расположенными в нескольких ближайших к этому атому координационных сферах. Количественные расчеты показывают, что в металлах существенное влияние на состояние электронного облака атомов оказывают соседи, расположенные даже на расстоянии, равном семи расстояниям между ближайшими соседями [12]. Имеется доказательство, что для непротиворечивого описания изменения симметрии при некоторых фазовых переходах типа упорядочения, например тех, которые наблюдаются в сложных окислах со структурой перовскита [13], необходимо учитывать взаимодействия между атомами, как минимум, в одиннадцати координационных сферах [14]. Следовательно, взаимодействия между атомами в конденсированных средах по своей природе зависят от координат большого числа частиц. Поэтому, согласно теории возмущений,

полная энергия взаимодействия между атомами часто записывается, в виде суммы энергий взаимодействия мысленно выделенных кластеров, состоящих из двух, трех, четырех и даже большего числа атомов [9,15]. При этом предполагается, что в энергию взаимодействия троек атомов включаются только слагаемые полной энергии, которые не сводятся к сумме энергий пар атомов, входящих в эту тройку. В энергию взаимодействия четверок включаются слагаемые, которые не сводятся к взаимодействию пар и троек и т.д. Однако аналитическая зависимость энергии от координат атомов в таком подходе, как и в случае учета только парных взаимодействий, по-прежнему остается неизвестной.

Для аналитической записи энергии взаимодействия, зависящей от координат более чем пары атомов, в теорию с эмпирически подобранным парным потенциалом, зависящим от нескольких феноменологических параметров, добавляют еще несколько достаточно произвольно подобранных функций координат трех и/или большего числа атомов со своими феноменологическими параметрами [6]. Параметры потенциалов определяются путем сопоставления вычисляемых значений нескольких модулей жесткости с их значениями, установленными экспериментально. Полученные феноменологические параметры потенциала используются для предсказания остальных модулей жесткости. При этом оказывается, что параметры потенциалов, описывающих парные взаимодействия, зависят от предполагаемого вида взаимодействия между тройками атомов, а также существенно изменяются при дальнейших попытках уточнения теории с помощью учета дополнительных слагаемых энергии парных взаимодействий [7].

Положение не изменяется при использовании для расчета модулей жесткости квантово-механических моделей, позволяющих вычислять структуру спектра энергий электронов. Основываясь на знании энергетического спектра, можно рассчитывать механические и термодинамические характеристики, в частности модули жесткости [16–20]. Однако во всех моделях, применяемых для расчета электронных спектров, остается та же проблема выбора аналитического вида потенциальной энергии взаимодействия между атомами, что и в классических моделях. Более того, в теорию добавляются дополнительные феноменологические параметры, связанные с приближенными методами построения волновых функций атомов, и другие упрощения, принимаемые при решении задач квантовой механики многих тел.

Так, в [16] в рамках модели псевдопотенциала вычисляются упругие постоянные третьего порядка  $C_{ij}$  и  $A_{ij}$ , при этом используется пять подгоночных параметров, установленных сравнением расчетных и экспериментально измеренных значений энергии связи, межатомных расстояний и трех констант жесткости второго порядка. Кроме того, авторами сделан ряд неявных предположений, например, о виде поверхности

Ферми, степени перекрытия электронных плотностей соседних атомов, характере и степени экранирования. При расчете характеристик простых металлов модифицированным методом погруженного атома для того, чтобы приблизить ответы теории к результатам эксперимента, в [21] потребовалось 14 феноменологических параметров.

Большое число трудноизмеримых подгоночных параметров является неотъемлемой составляющей квантово-механических моделей, применяемых для описания макроскопических свойств. Это снижает предсказательные возможности теории и заставляет искать регулярные пути построения реалистичных, но более простых моделей. В настоящей работе предложен метод построения моделей нелинейных эластических характеристик кристаллов на основе теории симметрии. Предлагаемая форма записи энергии моделей позволяет разделять влияние на деформационные характеристики кристаллов их структуры, известной из независимых экспериментов, и параметров, определяющих значения энергии взаимодействия между атомами. Рассмотрена модель кристалла, состоящего из одинаковых атомов, предполагается, что температура равна  $T = 0$  К, и учитываются кластеры, содержащие только пары и тройки атомов.

Работа построена следующим образом. В разделе 2 обсуждается связь между эластическими характеристиками кристаллов и симметрией взаимодействий между атомами. В разделе 3 устанавливается вид полиномов, составляющих целый рациональный базис векторных инвариантов группы симметрии тройки взаимодействующих атомов:  $O \otimes P_3$ . Инварианты, входящие в базис, рассматриваются как функции векторов  $\mathbf{r}_{ik}$ , соединяющих пары атомов в тройке. В разделе 4 обсуждается способ, который позволяет установить иерархию взаимодействий троек атомов в структуре, характерной для кристаллов благородных металлов (Au, Ag, Pt) и меди. В разделе 5 выдвигается простейшая гипотеза возможной зависимости полной энергии взаимодействия пар и троек атомов в структуре  $A_1$ : предполагается, что зависимость потенциала взаимодействия от инвариантов определяется тремя феноменологическими параметрами. Эти параметры определяются из изотермических значений модулей жесткости второго порядка в разделе 6. В том же разделе по полученным значениям параметров потенциала вычисляются зависимости полной энергии от смещений атомов при деформациях и модули жесткости, предсказываемые на основе девяти рассматриваемых модельных потенциалов, каждый из которых представляет собой сумму энергий взаимодействия пар и троек атомов. В разделе 7 проведено сравнение полученных результатов с опубликованными ранее результатами вычислений и экспериментов и обсуждается конкурентоспособность предложенных моделей.

## 2. Связь макроскопических эластических характеристик кристаллов с симметрией взаимодействий между атомами; соотношения Коши при учете трехчастичных взаимодействий

Подчеркнем, что при включении аппарата теории симметрии в теорию свойств кристаллов, состоящих из одинаковых атомов, необходимо учитывать вклад в полную энергию энергии, описываемой модулями жесткости не менее чем четвертого порядка.

Для доказательства прежде всего заметим, что в кристаллах, симметрия которых характеризуется кристаллическим классом, обладающим плоскостью симметрии (или инверсией), энергия  $E$ , зависящая от сдвиговых деформаций  $u_{\alpha\beta}$  в этой плоскости, является четной функцией  $u_{\alpha\beta}$ :  $E = (C_{\alpha\beta, \alpha\beta}/2)u_{\alpha\beta}^2 + (C_{\alpha\beta, \alpha\beta, \alpha\beta, \alpha\beta}/24)u_{\alpha\beta}^4$ . Поэтому нелинейные эластические характеристики таких кристаллов относительно сдвиговых деформаций в соответствующей плоскости определяются модулями жесткости не ниже четвертого порядка. Здесь индексы  $i, k, l \dots$  у векторов  $\mathbf{r}_{ik}$ ,  $\mathbf{r}_{kl}$  и  $\mathbf{r}_{li}$  характеризуют номера частиц, которые соединяют векторы  $\mathbf{r}_{ik}$ . Греческие индексы у тензоров деформаций и модулей жесткости соответствуют декартовым координатам  $x, y, z$ . Латинские индексы у тензоров соответствуют обозначениям Фойгта:  $(xx) = 1$ ,  $(yy) = 2$ ,  $(zz) = 3$ ,  $(xy) = 6$ ,  $(xz) = 5$ ,  $(yz) = 4$ .

При описании сегнетоэластических фазовых переходов в рамках теории Ландау также необходим учет модулей жесткости четвертого порядка [2,22], а в недавней работе [23] показано, что объемный модуль жесткости четвертого порядка необходимо учитывать в теории всех переходов, у которых ведущий параметр порядка пропорционален линейным комбинациям смещений атомов. Кроме того, как показано далее, теория, не учитывающая взаимодействий четверок атомов, с необходимостью приводит к выводу, противоречащему термодинамике: не все симметричные независимые модули жесткости третьего и более высоких порядков являются независимыми величинами.

Далее заметим, что в гамильтонианы всех квантово-механических моделей, используемых для вычисления модулей жесткости, в том числе в гамильтонианы всех разновидностей модели псевдопотенциала, моделей погруженного атома, моделей молекулярной динамики, теории функционала электронной плотности (DFT), с необходимостью входят потенциалы парных взаимодействий между атомами. Эти потенциалы по определению являются эффективными и используются для приближенного учета кулоновских и обменных взаимодействий между электронами атомов.<sup>1</sup> Явный аналитический вид

<sup>1</sup> Энергия обменных взаимодействий системы  $n$  одинаковых частиц по сути является приближенным учетом части полной кулоновской энергии системы [2]. Эту часть энергии удается выделить в отдельное слагаемое, так как она зависит от полного спина системы. При

потенциалов парных взаимодействий подбирают исходя из возможного вида взаимодействия между двумя атомами, образующими изолированную пару [2,3]. В ряде работ вычисляется асимптотический вид парных взаимодействий на больших расстояниях [9].

Уже это указывает на возникающую в подобных моделях неопределенность значения энергии когезии. Эта неопределенность усиливается из-за того, что кроме парных взаимодействий в энергию когезии вносят аддитивный вклад взаимодействия троек, четверок и больших групп атомов, которые нельзя свести к взаимодействиям пар. Аналитический вид ни одного из этих типов взаимодействий нельзя установить корректно, основываясь на более глубокой микроскопической теории. Известна только симметрия зависимости этих взаимодействий от координат атомов.

Об эффективном парном взаимодействии двух одинаковых точечных частиц, расположенных на определенных узлах кристаллической решетки, априори известно только то, что оно обладает осевой симметрией, т.е. зависит только от одной переменной: суммы квадратов разностей координат этих частиц. Уже этого достаточно, чтобы сделать ряд точных утверждений о свойствах веществ, между атомами которых существуют только эффективные парные взаимодействия. Во-первых, парные взаимодействия в принимаемом смысле всегда центральные. Во-вторых, энергия когезии атомов в этих кристаллах равна по величине энергии образования точечного дефекта типа вакансии, но имеет противоположный знак. В этом утверждении не явно присутствует дополнительная гипотеза о малости энергии релаксации кристаллической решетки вблизи дефекта. В-третьих, у кристаллов, между атомами которых действуют только парные центральные силы, симметрично независимые модули жесткости всех порядков не являются независимыми величинами. Так, модули жесткости второго порядка подчиняются соотношению Коши [9–11], которое для кубических кристаллов принимает вид

$$C_{12} = C_{44}. \quad (1)$$

Модули жесткости третьего порядка подчиняются соотношениям Миллера, которые для кубических кристаллов принимают вид

$$\begin{cases} C_{112} = C_{166}, \\ C_{123} = C_{144} = C_{456}. \end{cases} \quad (2)$$

Симметрия парных взаимодействий также накладывает ограничения на модули жесткости четвертого порядка

$$\begin{cases} C_{1112} = C_{1166}, \\ C_{1122} = C_{1266} = C_{4444}, \\ C_{1123} = C_{1144} = C_{1244} = C_{1456} = C_{4466}. \end{cases} \quad (3)$$

обсуждениях моделей эта часть кулоновской энергии традиционно упоминается как независимая.

Для устранения из теории „нефизических“ соотношений (1)–(3) в потенциальную энергию включают эмпирические потенциалы взаимодействия кластеров, содержащих  $n$  атомов ( $n > 2$ ), не сводимые к потенциалам взаимодействия пар. Первое приближение в разложении полной энергии по энергиям кластеров учитывает только парные взаимодействия атомов. Следующее приближение учитывает энергии взаимодействия троек атомов и т.д. Учет в полной потенциальной энергии кристалла энергий взаимодействия трех и/или большего числа атомов позволяет установить зависимость энергии взаимодействия между атомами любой пары от расположения атомов пары в кристаллической решетке. При этом симметрия эффективной энергии взаимодействия пары атомов оказывается ниже, чем осевая, что и приводит к нарушению соотношений (1)–(3).

По ряду (в основном „технических“) причин при построении микроскопической теории нелинейных эластических характеристик кристаллов обычно ограничиваются учетом кластеров, содержащих не более трех атомов. Однако взаимодействия троек атомов, не сводимые к взаимодействию пар, также обладают дополнительной симметрией, не характерной для кристаллических решеток: при любом расположении тройки точечных атомов в кристалле эти взаимодействия инвариантны относительно отражения в плоскости, проходящей через взаимодействующие атомы. Поэтому трехчастичные взаимодействия, нарушая соотношения Коши для модулей жесткости второго порядка (1), оставляют определенное соотношение между константами жесткости третьего порядка, которое не следует ни из внутренней симметрии модулей жесткости, ни из кристаллической симметрии. Для кубических кристаллов оставшееся соотношение между модулями жесткости третьего порядка имеет вид

$$C_{123} - 3C_{144} + 2C_{456} = 0. \quad (4)$$

Соотношение (4) было получено ранее в [24] для частного вида потенциала трехчастичных взаимодействий, не учитывающего инвариантность относительно перестановки частиц. Кроме того, в [24] предполагается, что потенциал зависит только от модулей  $r_{ik}$ . Соотношение (4) для кристаллов произвольной симметрии без дополнительных ограничений на вид потенциала можно получить, воспользовавшись целым рациональным базисом инвариантов (ЦРБИ) группы  $O(3) \otimes P_3$ , построенным на векторах  $r_{ik}$ , соединяющих атомы в тройках [11,25].

Учет в общей эластической энергии неприводимых взаимодействий в кластерах, состоящих не более чем из трех атомов, оставляет не соответствующие симметрии соотношения и между модулями жесткости четвертого порядка. Для кубических кристаллов эти соотношения сводятся к тождеству

$$C_{1123} + 2C_{1456} - C_{1144} - 2C_{1244} = 0. \quad (5)$$

Из отмеченного выше ясно, что без учета взаимодействия четверок частиц принципиально нельзя вычислить все независимые модули жесткости третьего и четвертого порядков. Легко получить, что учет энергии кластеров, содержащих четверки атомов, нарушает соотношения (4)–(5). Для целей настоящей работы, посвященной построению последовательной теории, учет взаимодействия четверок атомов не является принципиальным. Некоторые следствия учета в теории более крупных кластеров приведены в Приложении. В квантово-механических теориях эластических характеристик с целью устранения соотношений (1)–(4) используются модели потенциалов, нелинейно зависящие от объема, приходящегося на один атом. Необходимым приближением, характерным для всех расчетов свойств многоэлектронных систем в рамках квантовой механики, является приближение самосогласованного поля. В этом приближении нелинейная, например ван-дер-ваальсовская или экспоненциальная, зависимость энергии от изменения объема [4,7] формально эквивалентна учету в теории энергий взаимодействия кластеров, содержащих три, четыре или еще большее количество атомов [26]. В частности, с целью устранения из теории соотношений (1)–(4) используют различные варианты полуэмпирического „метода погруженного атома“, основанные на теории функционала электронной плотности. В работах [27,28] была показана эквивалентность различных моделей погруженного атома с нелинейной зависимостью функции погружения от объема моделям классической теории, учитывающей энергии взаимодействия многоатомных кластеров. Аналогичные доказательства можно привести и для других вариантов вычислений энергии в рамках квантовой механики, таких как различные методы теории возмущений с использованием псевдопотенциала.

### 3. Целый рациональный базис векторных инвариантов группы симметрии троек одинаковых атомов

Метод расчета модулей жесткости чистых металлов и неупорядоченных сплавов, используемый далее, основан на представлении эластической энергии кристалла в виде суммы энергий кластеров  $\epsilon_N$  [9,15], где  $N$  — число частиц в кластере. Потенциальная энергия кластеров  $\epsilon_N$  является функцией векторов  $r_{ik}$ , которые соединяют атомы кластера, и может быть представлена в виде функции полиномов, составляющих ЦРБИ группы  $G_N = O(3) \otimes P_N$ . Группа  $O(3)$  соответствует тому, что энергия взаимодействия, например, троек атомов без учета взаимодействия с атомами, не входящими в тройку, не зависит от положения рассматриваемой тройки в кристаллической решетке. Таким образом,  $\epsilon_N$  сохраняется при свободном вращении кластера в пространстве.  $P_N$  — группа перестановок номеров атомов

в кластере. Так, при  $N = 2$   $G_2 = O(3) \otimes P_2 \equiv C_{\infty v}$ , при  $N = 3$   $G_3 = O(3) \otimes P_3$  и т.д.

В настоящей работе приводится пример расчета модулей жесткости второго и третьего порядков меди, алюминия и золота при низких (нулевых) температурах. Полная энергия вычисляется в виде суммы энергий взаимодействия атомов в кластерах, содержащих только пары и тройки атомов. Учет энергии взаимодействия в кластерах, содержащих четверки атомов, как показано в Приложении, необходим, но слишком громоздок и не существенно влияет на выводы этой работы. Примеры вычисления модулей жесткости высокого порядка с учетом энергий взаимодействия в кластерах, содержащих четверки атомов, будет опубликован отдельно. Вопросы, связанные с возможностью и необходимостью опираться на рациональные зависимости  $\varepsilon_N(r_{ik})$ , также вынесены в отдельную публикацию.<sup>2</sup>

Не приводя ранее опубликованных вычислений [11,25], выпишем ЦРБИ группы  $O(3) \otimes P_3$ , построенный на основе компонент векторов  $\mathbf{r}_{ik}$ , соединяющих атомы в кластере, содержащем три атома, номера которых  $i, k$  и  $l$ ,

$$\begin{aligned} I_1 &= \mathbf{r}_{ik}^2 + \mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{li}^2, & I_2 &= \mathbf{r}_{ik}\mathbf{r}_{kl} + \mathbf{r}_{kl}\mathbf{r}_{li} + \mathbf{r}_{li}\mathbf{r}_{ik}, \\ I_3 &= \mathbf{r}_{ik}^2\mathbf{r}_{kl}^2 + \mathbf{r}_{kl}^2\mathbf{r}_{li}^2 + \mathbf{r}_{li}^2\mathbf{r}_{ik}^2, \\ I_4 &= (\mathbf{r}_{ik}\mathbf{r}_{kl})(\mathbf{r}_{kl}\mathbf{r}_{li}) + (\mathbf{r}_{kl}\mathbf{r}_{li})(\mathbf{r}_{li}\mathbf{r}_{ik}) + (\mathbf{r}_{li}\mathbf{r}_{ik})(\mathbf{r}_{ik}\mathbf{r}_{kl}), \\ I_5 &= \mathbf{r}_{ik}^2[(\mathbf{r}_{ik}\mathbf{r}_{kl}) + (\mathbf{r}_{li}\mathbf{r}_{ik})] + \mathbf{r}_{kl}^2[(\mathbf{r}_{ik}\mathbf{r}_{kl}) + (\mathbf{r}_{kl}\mathbf{r}_{li})] \\ &\quad + \mathbf{r}_{li}^2[(\mathbf{r}_{li}\mathbf{r}_{ik}) + (\mathbf{r}_{kl}\mathbf{r}_{li})], \\ I_6 &= \mathbf{r}_{ik}^2\mathbf{r}_{kl}^2\mathbf{r}_{li}^2, & I_7 &= (\mathbf{r}_{ik}\mathbf{r}_{kl})(\mathbf{r}_{kl}\mathbf{r}_{li})(\mathbf{r}_{li}\mathbf{r}_{ik}), \\ I_8 &= (\mathbf{r}_{ik}^2)^2[(\mathbf{r}_{ik}\mathbf{r}_{kl}) + (\mathbf{r}_{li}\mathbf{r}_{ik})] + (\mathbf{r}_{kl}^2)^2[(\mathbf{r}_{ik}\mathbf{r}_{kl}) + (\mathbf{r}_{kl}\mathbf{r}_{li})] \\ &\quad + (\mathbf{r}_{li}^2)^2[(\mathbf{r}_{li}\mathbf{r}_{ik}) + (\mathbf{r}_{kl}\mathbf{r}_{li})], \\ I_9 &= \mathbf{r}_{ik}^2[(\mathbf{r}_{ik}\mathbf{r}_{kl})^2 + (\mathbf{r}_{li}\mathbf{r}_{ik})^2] + \mathbf{r}_{kl}^2[(\mathbf{r}_{ik}\mathbf{r}_{kl})^2 + (\mathbf{r}_{kl}\mathbf{r}_{li})^2] \\ &\quad + \mathbf{r}_{li}^2[(\mathbf{r}_{li}\mathbf{r}_{ik})^2 + (\mathbf{r}_{kl}\mathbf{r}_{li})^2], \end{aligned} \quad (6)$$

#### 4. Иерархия взаимодействия троек частиц в структуре

Кристаллическая структура благородных металлов (Au, Ag, Pt) и меди —  $A1$ , группа симметрии  $O_h^5$ , элементарная ячейка содержит четыре примитивные. Для получения зависимости неравновесного потенциала от базисных инвариантов (6) необходимо предположить вид зависимости энергии взаимодействия между частицами от их расположения в кристаллической решетке. Эффективные парные взаимодействия между точечными частицами могут зависеть только от

<sup>2</sup> Легко видеть, что энергия взаимодействия троек атомов можно записать в виде функций только расстояний между атомами тройки. Однако при этом не получает объяснения изменение знака кривизны в зависимости энергии от плотности заряда, наблюдаемое, например, в сплавах Cr [29].

модулей  $r_{ik}$  в силу их инвариантности относительно группы  $C_{\infty v}$  [2]. В качестве модели потенциала парных взаимодействий произвольно возьмем потенциал Леннарда–Джонса:  $\varepsilon_2(r_{ik}) = -A_1 r_{ik}^{-6} + A_2 r_{ik}^{-12}$ , где  $A_1$  и  $A_2$  — параметры модели, которые могут быть вычислены из сравнения численных значений модулей жесткости второго порядка, полученных в рамках модели, и установленных эмпирически.

Подчеркнем, что в [6] приведены значения параметров потенциала Леннарда–Джонса для всех металлов. Эти значения получены с помощью сравнения тепловых и эластических характеристик кристаллов различных элементов Периодической системы, вычисленных с использованием только  $\varepsilon_2$ , со значениями этих же величин, установленными экспериментально. Поскольку в наших расчетах будет фигурировать более полное выражение для энергии взаимодействия между частицами, учитывающее вклад от взаимодействия троек частиц, для установления параметров потенциала парного взаимодействия необходимо производить вычисление значений  $A_1$  и  $A_2$  отдельно для каждого вида потенциала взаимодействия троек частиц. Заметим, что вместо потенциала Леннарда–Джонса можно использовать потенциал Ван-дер-Ваальса, Ридберга или Морзе, и, как показано в [30–31], это не может сильно влиять на окончательные результаты вычислений.

Избыточная по отношению к сумме энергий взаимодействия пар атомов энергия кластера, содержащего тройку атомов, в общем случае сложная функция полиномов (6). В этой работе примем простейший вариант такой зависимости:  $\varepsilon_3 = Q_j I_j^{-n}$ , где  $Q_j$  — феноменологический параметр, аналогичный параметрам  $A_1$  и  $A_2$  в модели потенциала парных взаимодействий Леннарда–Джонса. Параметр  $n$  выбирается так, чтобы энергия взаимодействия спадала с расстоянием между любой парой атомов из взаимодействующей тройки атомов так же или быстрее, чем спадает энергия парных взаимодействий ( $r_{ik}^{-6}$ ), т.е.  $n \geq 6$ . Требование  $n \geq 6$  следует из того факта, что если один из атомов тройки находится на достаточно большом расстоянии от двух других, то потенциальная энергия такой тройки примерно равна энергии взаимодействия той пары, в которую входят наиболее близко расположенные атомы. Для вычисления значений инвариантов (6) на узлах структуры  $A_1$  [25] необходимо ввести иерархию величин взаимодействия троек атомов, аналогичную иерархии парных взаимодействий. В феноменологической теории иерархия парных взаимодействий устанавливается методом вычисления номеров координационных сфер, в которых атомы находятся по отношению друг к другу в кристаллической решетке. Для троек атомов такая классификация невозможна. Поэтому предлагается следующее обобщение классификации по координационным сферам.

Рассмотрим кристаллическую решетку. Точки равновесного расположения атомов, входящих во взаимо-

**Таблица 1.** Значения инвариантов  $I_1, \dots, I_9$  (6), соответствующие разным типам взаимодействующих троек частиц, размещенных на узлах решетки  $A_1$

№ п/п	Номера атомов в тройке	Количество троек	$I_1$	$I_2$	$I_3$	$I_4$	$I_5$	$I_6$	$I_7$	$I_8$	$I_9$
1	1, 2, 3	24	6	-3	12	3	-12	8	-1	-24	12
2	1, 2, 4	36	8	-4	20	4	-24	16	0	-80	48
3	1, 3, 5	72	10	-5	28	3	-44	24	9	-232	148
4	1, 2, 6	18	12	-6	36	0	-72	32	32	-528	336
5	1, 2, 7	72	12	-6	44	8	-56	48	0	-288	192
6	1, 5, 7	72	14	-7	60	11	-76	72	-5	-440	316
7	1, 5, 8	72	16	-8	84	20	-88	144	-16	-496	272
8	1, 2, 9	96	16	-8	76	12	-104	96	0	-736	544
9	1, 6, 8	36	16	-8	80	16	-96	128	0	-640	384
10	1, 5, 10	24	18	-9	108	27	-108	216	-27	-648	324
11	1, 6, 7	36	20	-10	132	32	-136	288	-32	-944	496
12	1, 6, 9	24	24	-12	192	48	-192	512	-64	-1536	768

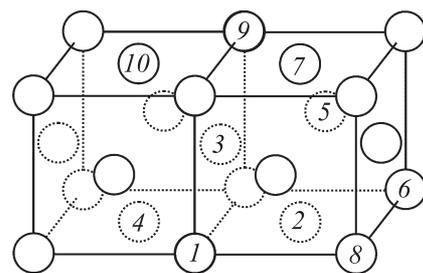
действующую тройку, примем за вершины треугольника. В качестве критерия, позволяющего расположить тройки взаимодействующих атомов в порядке убывания модулей избыточных энергий троек (т.е. энергий троек, дополнительных к суммам энергий взаимодействия пар атомов, входящих в тройку), можно принять следующий факт. Сравним энергии взаимодействия атомов, образующих вершины двух треугольников. Пусть одна из сторон первого треугольника имеет ту же длину, что и сторона второго треугольника. В качестве первого приближения примем, что меньшая неприводимая избыточная энергия взаимодействия отвечает той тройке атомов, которой соответствует треугольник, одна из сторон которого больше, чем любая из сторон другого треугольника.

Для вычисления полной энергии взаимодействия троек атомов мысленно объединим тройки атомов в классы. Всем тройкам атомов, входящим в один класс, соответствуют идентичные треугольники, по-разному расположенные в решетке. Если принять, что взаимодействие между атомами распространяется не более чем на четыре координационные сферы, то каждой тройке соответствует треугольник, эквивалентный одному из треугольников, перечисленных во втором столбце табл. 1. Для вычисления полной энергии каждой группы нужно учесть значения феноменологических параметров, определяющих зависимость энергии от инвариантов, и число одинаковых треугольников, которые в данной структуре вносят вклад в величину инвариантов (6), от которых зависит энергия троек. Такой порядок действий позволяет построить приближенную иерархию взаимодействия троек атомов, которые в соответствии с теорией возмущений последовательно учитываются в полной энергии кристалла, с заданной структурой. Иерархия энергий взаимодействия троек частиц может существенно уточняться для каждой конкретной структуры в ходе количественных расчетов.

### 5. Модельные потенциалы взаимодействия троек частиц в структуре $A_1$ , учитывающие симметрию

Пример построения иерархии трехчастичных взаимодействий в случае троек атомов, расположенных на узлах кристаллической решетки структуры  $A_1$ , приведен в табл. 1. Предварительно заметим, что в структуре  $A_1$ , согласно сделанному предположению, минимальная потенциальная энергия неприводимого взаимодействия троек атомов будет соответствовать тем тройкам, которые можно совместить с атомами, пронумерованными 1, 2 и 3 на рисунке путем гипотетических перемещений всей тройки в пространстве. Таким тройкам соответствуют равносторонние треугольники, стороны которых равны  $\sqrt{2}\tau$ . Здесь  $\tau$  обозначает половину длины ребра элементарной ячейки. Количество таких треугольников, одна из вершин которых расположена на узле 1 (см. рисунок), равно 24. Это позволяет понять структуру табл. 1.

В первом столбце указаны порядковые номера неэквивалентных классов троек атомов, расположенных в порядке убывания потенциальных энергий каждой отдельно взятой тройки. Во втором столбце приведены



Условное изображение структуры  $A_1$  с указанием номеров атомов в соответствии с табл. 1.

**Таблица 2.** Значения феноменологических параметров для девяти моделей, учитывающих трехчастичные взаимодействия  $A'_1 = \frac{A_1}{2r_9}$ ,  $A'_2 = \frac{A_2}{2r_{15}}$ ,  $Q'_j = \frac{Q_j}{2r_9}$  для моделей  $j = 1, 2, 6, \dots, 9$ ,  $Q'_j = \frac{Q_j}{2r_{11}}$  для моделей  $j = 3, 4, 5$

$j$	Cu			Au			Al		
	$A'_1$	$A'_2$	$Q'_j$	$A'_1$	$A'_2$	$Q'_j$	$A'_1$	$A'_2$	$Q'_j$
1	0.292	0.969	0.376	0.352	0.813	1.08	$-5.77 \cdot 10^{-2}$	$-9.14 \cdot 10^{-2}$	0.264
2	0.292	0.969	$-4.8 \cdot 10^{-2}$	0.352	0.813	-0.138	$-5.77 \cdot 10^{-2}$	$-9.14 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$
3	0.258	0.90	0.149	0.254	0.611	0.429	$-8.14 \cdot 10^{-2}$	-0.141	0.104
4	0.181	0.731	$3.63 \cdot 10^{-3}$	$3.21 \cdot 10^{-2}$	0.128	$1.05 \cdot 10^{-2}$	-0.136	-0.258	$2.55 \cdot 10^{-3}$
5	0.31	1.02	0.223	0.403	0.96	0.643	$-4.53 \cdot 10^{-2}$	$-5.58 \cdot 10^{-2}$	0.157
6	0.244	0.863	$6.61 \cdot 10^{-3}$	0.212	0.509	$1.91 \cdot 10^{-2}$	$-9.18 \cdot 10^{-2}$	-0.166	$4.65 \cdot 10^{-3}$
7	0.199	0.824	$-1.44 \cdot 10^{-3}$	$8.4 \cdot 10^{-2}$	0.396	$-4.15 \cdot 10^{-3}$	-0.123	-0.193	$-1.01 \cdot 10^{-3}$
8	0.377	1.15	$-4.58 \cdot 10^{-2}$	0.596	1.34	-0.132	$1.83 \cdot 10^{-3}$	$3.79 \cdot 10^{-2}$	$-3.22 \cdot 10^{-2}$
9	0.428	1.27	$2.83 \cdot 10^{-2}$	0.74	1.68	$8.13 \cdot 10^{-2}$	$3.76 \cdot 10^{-2}$	0.119	$2.0 \cdot 10^{-2}$

Примечание. Параметры вычислены по известным из [36] модулям упругости второго порядка монокристаллов Cu:  $C_{11}^{\text{exp}} = 1.762 \cdot 10^4$  GPa,  $C_{12}^{\text{exp}} = 1.249 \cdot 10^4$  GPa,  $C_{44}^{\text{exp}} = 0.818 \cdot 10^4$  GPa; Au:  $C_{11}^{\text{exp}} = 2.016 \cdot 10^4$  GPa,  $C_{12}^{\text{exp}} = 1.697 \cdot 10^4$  GPa,  $C_{44}^{\text{exp}} = 0.782 \cdot 10^4$  GPa; Al:  $C_{11}^{\text{exp}} = 1.143 \cdot 10^4$  GPa,  $C_{12}^{\text{exp}} = 0.619 \cdot 10^4$  GPa,  $C_{44}^{\text{exp}} = 0.316 \cdot 10^4$  GPa.

номера атомов, входящих в одну из эквивалентных троек данного класса. Номера атомов во втором столбце табл. 1 соответствуют рисунку, который дает наглядное представление о взаимных расположениях атомов, входящих в определенный класс троек в структуре  $A_1$ . Из приведенного описания ясен смысл чисел, размещенных в первых трех столбцах первой строки табл. 1. Остальные числа в этой строке представляют собой значения инвариантов  $1, 2, \dots, 9$  (6), построенных на основе векторов  $\mathbf{r}_{12}$ ,  $\mathbf{r}_{23}$  и  $\mathbf{r}_{31}$ . Аналогичный смысл имеют числа в других строках табл. 1. Число строк в табл. 1 определено ограничением на величину максимальной стороны треугольников, учитываемых в той или иной конкретной модели потенциальной энергии взаимодействия атомов. Мы ограничились учетом взаимодействия троек атомов, у которых максимальное расстояние между двумя атомами достигает  $(2)^{3/2}\tau$ . Легко оценить, что в структуре  $A_1$  такое ограничение может приводить к относительной ошибке порядка  $2^{-(3p+4)/2}$  при вычислении модулей жесткости второго порядка и  $2^{-(3p+6)/2}$  для модулей жесткости третьего порядка. Здесь  $p = nm$ , где  $m$  характеризует суммарную степень зависимости инварианта номер  $j$  от  $\mathbf{r}_{ik}$ , а  $n$  — модуль показателя степени, с которой инвариант номер  $j$  входит в  $\varepsilon_{3j}$ .

Общий метод расчета численных значений инвариантов приведен в [25]. Значения инвариантов, приведенные в столбцах 4–12, привязаны к структуре  $A_1$ . В случае принятого в этой работе вида потенциала взаимодействия атомов  $\varepsilon(i, k, l|j) = \varepsilon_2 + \varepsilon_{3j} = \sum_{i,k,l} [-A_1 r_{ik}^{-6} + A_2 r_{ik}^{-12} + Q_j I_j^{-n}]$ , где  $i, k, l$  пробегает значения, соответствующие номерам атомов, входящих в тройку. В каждой из девяти моделей ( $j = 1, \dots, 9$ ) энергия слагаемых разложения полной энергии  $E$  по суммам энергий одинаковых кластеров  $\varepsilon(i, k, l|j)$  зависит от трех феноменологических параметров:  $A_1$ ,  $A_2$  и  $Q_j$ . Эти параметры, как обычно [16–18], можно вычислить,

опираясь на полученные экспериментально значения упругих модулей второго порядка:  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$  [32–35]. Поскольку для каждой из моделей феноменологические параметры различаются, все дальнейшие вычисления требуют конкретизации рассматриваемого вещества.

Вопрос о том, что позволяет ограничить вычисления учетом взаимодействия троек частиц, максимальное расстояние между которыми составляет  $(2)^{3/2}\tau$ , можно обсуждать только после установления численных значений феноменологических параметров теории.

## 6. Значения модулей жесткости третьего порядка монокристаллов Cu, Au и Al, предсказываемые в рамках феноменологических моделей

В табл. 2 приведены значения феноменологических параметров  $A_{1j}$ ,  $A_{2j}$  и  $Q_j$  моделей  $j = 1, \dots, 9$ , определенные по экспериментально установленным значениям модулей жесткости второго порядка  $C_{11}^{\text{exp}}$ ,  $C_{12}^{\text{exp}}$  и  $C_{44}^{\text{exp}}$  для Cu, Au и Al, полученным в [36] при низких температурах.

Для выбора наиболее подходящей модели межатомных взаимодействий в Cu, Au и Al необходимо сравнить значения модулей жесткости третьего порядка, полученные экспериментально, и значения этих же модулей, вычисленные в рамках разных моделей, каждая из которых определена своими феноменологическими параметрами, приведенными в табл. 2.

Необходимые для такого сравнения результаты вычислений для Cu, Au и Al приведены в строках 1–9 табл. 3–5 соответственно. В строках 10–13 табл. 3 представлены экспериментальные значения модулей жесткости третьего порядка, полученные в работах [32–34]

**Таблица 3.** Значения модулей жесткости третьего порядка для Cu (в GPa), вычисленные по феноменологическим параметрам, представленным для каждой из моделей в табл. 2 (для сравнения приведены модули жесткости третьего порядка Cu, измеренные в [32–34] и рассчитанные в различных приближениях моделей квантовой механики в [16–18,35]).

Cu	$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{166}$	$C_{123}$	$C_{144}$	$C_{456}$
$\varepsilon(i, k, l 1)$	-22.2	-13.3	-11.6	-1.23	-0.24	0.25
$\varepsilon(i, k, l 2)$	-22.2	-13.3	-11.6	-1.23	-0.24	0.25
$\varepsilon(i, k, l 3)$	-23.7	-14.1	-11.5	-2.14	-0.50	0.31
$\varepsilon(i, k, l 4)$	-19.8	-12.5	-9.99	-2.27	-0.43	0.49
$\varepsilon(i, k, l 5)$	-26.6	-15.0	-12.5	-2.42	-0.58	0.34
$\varepsilon(i, k, l 6)$	-23.7	-14.3	-11.3	-2.37	-0.60	0.29
$\varepsilon(i, k, l 7)$	-20.4	-13.5	-10.6	-1.92	0.11	1.13
$\varepsilon(i, k, l 8)$	-32.0	-16.8	-14.0	-3.07	-0.95	0.11
$\varepsilon(i, k, l 9)$	-35.2	-17.7	-15.0	-3.35	-0.99	0.19
Эксп. [32], 295 К	$-12.7 \pm 0.22$	$-8.14 \pm 0.09$	$-7.8 \pm 0.05$	$-0.5 \pm 0.18$	$-0.03 \pm 0.09$	$-0.95 \pm 0.87$
Эксп. [33], 295 К	$-15.0 \pm 1.5$	$-8.5 \pm 1.0$	$-6.45 \pm 0.1$	$-2.5 \pm 1.0$	$-1.35 \pm 0.15$	$-0.16 \pm 0.1$
Эксп. [34], 295 К	$-13.7 \pm 0.73$	$-8.19 \pm 0.23$	$-7.24 \pm 0.2$	$-1.59 \pm 1.14$	$-0.64 \pm 0.62$	$-0.11 \pm 0.88$
Эксп. [33,35], 4.2 К	$-20 \pm 2$	$-12.2 \pm 1.5$	$-7.05 \pm 0.25$	$-5 \pm 1.5$	$-1.32 \pm 0.2$	$0.25 \pm 0.08$
Расчет [16], LPP	-17.0	-9.65	-8.32	-0.10	0.34	0.12
Расчет [17], LPP	-11.9	-6.46	-8	2.19	0.17	0.01
Расчет [18], DFT	-15.07	-9.65	-9.01	-0.71	-0.07	0.45

**Таблица 4.** Значения модулей жесткости третьего порядка для Au (в GPa), вычисленные по феноменологическим параметрам, представленным для каждой из моделей в табл. 2 (для сравнения приведены модули жесткости третьего порядка Au, измеренные в [32,34] и рассчитанные в различных моделях в [18,39,40]).

Au	$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{166}$	$C_{123}$	$C_{144}$	$C_{456}$
$\varepsilon(i, k, l 1)$	-20.6	-12.8	-8.04	-4.14	-1.28	0.14
$\varepsilon(i, k, l 2)$	-20.6	-12.8	-8.04	-4.14	-1.28	0.14
$\varepsilon(i, k, l 3)$	-25.0	-15.3	-7.75	-6.75	-2.04	0.32
$\varepsilon(i, k, l 4)$	-13.9	-10.7	-3.37	-7.13	-1.82	0.84
$\varepsilon(i, k, l 5)$	-33.4	-17.9	-10.6	-7.58	-2.26	0.40
$\varepsilon(i, k, l 6)$	-25.0	-15.9	-7.3	-7.43	-2.31	0.25
$\varepsilon(i, k, l 7)$	-15.5	-13.4	-5.17	-6.11	-0.26	2.66
$\varepsilon(i, k, l 8)$	-48.9	-23.1	-14.9	-9.44	-3.32	-0.26
$\varepsilon(i, k, l 9)$	-58.0	-25.7	-17.9	-10.2	-3.44	-0.03
Эксп. [32], 295 К	$-17.29 \pm 0.21$	$-9.22 \pm 0.12$	$-6.48 \pm 0.17$	$-2.33 \pm 0.49$	$-0.13 \pm 0.32$	$-0.12 \pm 0.16$
Эксп. [34], 295 К	$-17.4 \pm 0.81$	$-10.35 \pm 0.31$	$-7.0 \pm 0.26$	$-3.25 \pm 1.14$	$-0.07 \pm 0.66$	$-0.07 \pm 1.01$
Расчет [18], DFT	-20.23	-12.66	-9.3	-2.63	-0.63	0.54
Расчет [39], MP	-14.83	-11.34	-9.69	-0.83	0.83	1.66
Расчет [40], LPP	-14.909	-7.396	-6.083	1.0	-1.224	-1.561

для Cu. Аналогично построены табл. 4 и 5, в которых в строках 10, 11 и 10–12 приведены экспериментальные значения модулей жесткости третьего порядка монокристаллов Au и Al, полученные в [32,34] и [34,37,38] соответственно. В табл. 3–5 для сравнения также представлены данные, полученные в различных моделях квантовой механики.

### 7. Обсуждение результатов вычислений

Обсуждения результатов начнем с анализа данных, используемых для сравнения с предсказаниями теорий. Существует несколько методов измерения модулей

жесткости третьего порядка. Например, для этих целей подходит измерение зависимости  $\nu(p)$  при постоянной температуре. Этот метод измерения подвержен сильному влиянию строения микроскопических дефектов, всегда присутствующих в кристаллах, но позволяет сразу получать изотермические модули жесткости, вычисляемые в теории.

Более точным считается метод, основанный на измерении изменения скоростей ультразвука под действием внешних напряжений. Не вдаваясь в технические сложности, обратим внимание на то, что получаемые в таких измерениях модули жесткости третьего порядка являются „смешанными“: адиабатическими по двум индексам и изотермическими по направлению действия статических напряжений. Соответствующие поправки

**Таблица 5.** Значения модулей жесткости третьего порядка для Al (в GPa), вычисленные по феноменологическим параметрам, представленным для каждой из моделей в табл. 2 (для сравнения приведены модули жесткости третьего порядка Al, измеренные в [34,37,38], и рассчитанные в различных приближениях моделей квантовой механики в [18,41]).

Al	$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{166}$	$C_{123}$	$C_{144}$	$C_{456}$
$\varepsilon(i, k, l 1)$	-4.82	-1.71	-0.55	-1.20	-0.50	-0.15
$\varepsilon(i, k, l 2)$	-4.82	-1.71	-0.55	-1.20	-0.50	-0.15
$\varepsilon(i, k, l 3)$	-6.00	-2.39	-0.55	-1.82	-0.67	-0.1
$\varepsilon(i, k, l 4)$	-3.29	-1.25	0.52	-1.92	-0.62	0.03
$\varepsilon(i, k, l 5)$	-8.07	-3.02	-1.25	-2.02	-0.73	-0.08
$\varepsilon(i, k, l 6)$	-6.0	-2.54	-0.44	-1.99	-0.74	-0.12
$\varepsilon(i, k, l 7)$	-3.68	-1.93	0.08	-1.67	-0.24	0.47
$\varepsilon(i, k, l 8)$	-11.8	-4.28	-2.30	-2.48	-0.99	-0.24
$\varepsilon(i, k, l 9)$	-14.0	-4.93	-3.03	-2.68	-1.02	-0.19
Эксп. [38], 295 K	$-10.76 \pm 0.30$	$-3.15 \pm 0.10$	$-3.40 \pm 0.10$	$0.36 \pm 0.15$	$-0.23 \pm 0.05$	$-0.30 \pm 0.30$
Эксп. [34], 295 K	$-11.65 \pm 0.64$	$-3.08 \pm 0.32$	$-3.49 \pm 0.29$	$0.01 \pm 0.66$	$-0.23 \pm 0.58$	$-0.88 \pm 0.79$
Эксп. [37], 80 K	-14.27	-4.08	-3.96	0.32	-0.85	-0.42
Расчет [41], LPP	-6.86	-3.22	-3.47	1.42	0.49	0.92
Расчет [41], LPP	-7.66	-4.19	-4.54	1.45	0.58	0.73
Расчет [18], DFT	-12.53	-4.26	-4.93	1.53	-0.12	-0.21

при переходе к значениям изотермических модулей  $C_{111}$  и  $C_{112}$  для жестких материалов относительно малы. Однако для сдвиговых модулей ( $C_{144}$ ,  $C_{456}$ ) рассмотренных пластичных металлов (Cu, Al и Au) поправки, определяемые отличием адиабатических модулей от изотермических, могут оказаться превышающими ошибку измерений [34]. Кроме этого, „смешанный“ характер получаемых в эксперименте модулей приводит к „кажущемуся“ нарушению „внешней“ симметрии. Например, для кубических кристаллов измеренные по изменению скоростей звука под влиянием одноосного давления значения  $C_{144} \neq C_{441}$ .

Прежде всего отметим, что специфические особенности акустических контактов приводят к тому, что модули  $C_{111}$ ,  $C_{112}$  и  $C_{123}$  измеряются с большей точностью, чем модули жесткости третьего порядка, содержащие сдвиговые индексы 4, 5 и 6. Наиболее точно измеряется компонента тензора модулей жесткости третьего порядка  $C_{111}$ . Поэтому точность теории правильнее всего проверять, сравнивая в первую очередь вычисленные и экспериментально установленные значения именно этого модуля. Кроме того, при сравнении наших результатов, приведенных в табл. 3–5, с экспериментом следует учитывать, что модули жесткости  $C_{123}$ ,  $C_{144}$  и  $C_{456}$  в моделях, не учитывающих взаимодействия четверок атомов, оказываются связанными между собой соотношением (4). Таким образом, сравнение модулей жесткости  $C_{123}$ ,  $C_{144}$  и  $C_{456}$ , вычисленных в рамках рассмотренных моделей, с экспериментом требует определенной осторожности.

Экспериментальные исследования ультразвуковыми методами проводились в [32–34,37,38]. В [32] с этой целью были использованы чувствительные к малому изменению скорости ультразвука интерференционные методы. Для вычисления по данным интерференции модулей жесткости третьего порядка определялись из-

менения скоростей под влиянием как одноосного, так и гидростатического давления. Для определения шести модулей жесткости решались 14 уравнений теории упругости, определяющих скорости звука с разными поляризациями и направлениями распространения вдоль осей симметрии кубического кристалла при разных геометриях приложенных внешних напряжений. Измерения проводились при комнатной температуре. В [33] измерения проводились при температурах 295, 77 и 4.2 K. Результаты обеих работ показывают значительное отклонение от соотношений Милдера. В [34] результаты работ [32,33] были подвергнуты тщательной проверке при 295 K, которая подтвердила их достоверность в пределах указанной в них ошибки. Наши вычисления соответствуют 0 K, т.е. должны сопоставляться с данными при 4.2 K. Заметим, что данные [33] при 4.2 K принимались как наиболее достоверные и в [35], где они использовались для вычисления феноменологических параметров квантово-механической модели в приближении погруженного атома.

Имеет смысл также сравнить значения модулей жесткости третьего порядка, полученные в результате расчетов, проведенных на основе феноменологических моделей 1–9, и найденные на основе модельных („полуэмпирических“) гамильтонианов, используемых в современных приближенных методах расчетов в рамках квантовой механики. Для металлической меди расчеты модулей жесткости третьего порядка в рамках моделей квантовой механики проводились в [16–18]. Результаты квантово-механических расчетов модулей упругости третьего порядка золота и алюминия опубликованы в [18,39,40] и [18,41] соответственно. Сравним результаты различных методов расчета модулей жесткости третьего порядка, приведенные в настоящей работе и в [16–18], с результатами, полученными путем измерения изменения скоростей поляризованного ультразвука при различных

геометриях его распространения и направлениях приложенных одноосных напряжений [32–34].

В [16] модули жесткости третьего порядка определялись как производные плотности энергии по компонентам тензора однородных деформаций полной энергии, которая включала четыре составляющие: энергию свободных электронов, электростатическую энергию, энергию перекрытия оболочек ионных остовов и энергию зонной структуры. Энергия зонной структуры выражалась в терминах локального псевдопотенциала (LPP). Энергия перекрытия электронных оболочек аппроксимировалась потенциалом Борна–Майера. Полная энергия с учетом того, что в [16] был принят частный вид локального псевдопотенциала, определялась пятью подгоночными параметрами, которые находились по экспериментально установленным значениям энергии связи, межатомным расстояниям и трем модулям жесткости второго порядка. В соответствии с полученными таким образом значениями подгоночных параметров выяснилось, что основной вклад в значения модулей жесткости третьего порядка вносит энергия перекрытия электронных оболочек атомных остовов. Вклады остальных слагаемых полной энергии не малы, но в значительной степени компенсируют друг друга. В [16] были проведены аналогичные вычисления в том же самом приближении в случае, когда рассчитывались модули жесткости как третьего, так и четвертого порядка. В более поздней работе Ванг и Ли [18] использовали метод расчета из первых принципов в приближении функционала электронной плотности. В этой работе основное внимание уделено сходимости результатов расчета значений внутренней энергии и модулей жесткости при уменьшении размера ячеек сетки точек в  $k$ -пространстве. Данные для определения феноменологических параметров функционала электронной плотности в [18] были взяты из [35].

В [39] для вычисления упругих модулей третьего порядка и температурной зависимости коэффициента теплового расширения монокристаллов золота был использован предложенный авторами феноменологический потенциал межатомных взаимодействий (MP). Потенциал учитывает взаимодействия пар и троек атомов. Модель содержит шесть феноменологических параметров, описывающих парные центральные взаимодействия, и один феноменологический параметр, описывающий взаимодействия троек атомов. Модель учитывает взаимодействия только наиболее плотно упакованных троек атомов, в которых каждый из атомов является ближайшим соседом двух других атомов тройки. В табл. 1 этому типу троек атомов соответствует первая строка. Феноменологические параметры в [40] определялись путем подгонки к экспериментальным значениям модулей упругости второго порядка и значениям частот нормальных колебаний в симметричных точках зоны Бриллюэна.

Заметим, что ошибка вычислений модулей жесткости третьего порядка на основе квантово-механических моделей даже для кристаллов элементов Периодической

системы составляет 20–30%. Так, значение наиболее удобного для измерений модуля  $C_{111}$  кристаллов Cu, вычисленного при  $T = 0$  К, в случае приближения псевдопотенциала составляет 15% [16] и 45% в [17], а в приближении функционала плотности [18] — 25%.

Подчеркнем, что в каждой из девяти моделей, рассмотренных в настоящей работе, использовано по три подгоночных (феноменологических) параметра. При расчетах „из первых принципов“, например, в методе псевдопотенциала [16,17,40] используется минимум пять подгоночных параметров, два из которых определяют произвольно выбранный потенциал парных взаимодействий, например Борна–Майера [16,17,40]. В методе „погруженного атома“ число подгоночных параметров иногда (за счет уточнения вида межатомных взаимодействий) превышает десяток [21].

Численные значения компонент тензора модулей жесткости меди, вычисленные на основе моделей предложенного вида  $\varepsilon(i, k, l|j) = \sum_{i,k,l} [-A_1 r_{ik}^{-6} + A_2 r_{ik}^{-12} + Q_j I_j^{-n}]$ , кроме  $j = 8, 9$ , неплохо согласуются с результатами измерений [33]. Как видно из сравнения численных результатов, наиболее близкие к данным эксперимента значения модулей получаются в модели 4. Результаты расчетов в рамках моделей, использующих аппарат квантовой механики, не приводят к лучшему согласованию вычисленных и экспериментально установленных значений, хотя и используют большее число феноменологических („подгоночных“) параметров.

## 8. Заключение

Приведенные вычисления с самого начала рассматривались нами как пример, иллюстрирующий возможности предлагаемого подхода, основанного на использовании ЦРБИ. Как известно, ЦРБИ наиболее полно отражает свойства взаимодействий, определенные симметрией задачи. Иллюстративный характер приводимых вычислений следует из того, что в работе не учтены неприводимые взаимодействия четверок атомов, не сводимые к взаимодействиям пар или троек. Из этого, согласно (4), следует, что не все вычисленные нами модули жесткости третьего порядка независимы.

Как видно из приведенных значений, параметры, определяющие потенциал Леннарда–Джонса и значение потенциала взаимодействия троек частиц, для разных моделей (разных  $j$ ) сильно различаются. Такой результат показывает, что введенные феноменологические параметры энергии взаимодействий являются условными характеристиками вещества. В частности, значения параметров, определяющих значение энергии Леннарда–Джонса, сильно коррелируют с предполагаемым видом взаимодействия троек частиц. Этот факт никогда не оговаривается в работах, в которых приводятся значения параметров, определяющих парные взаимодействия в кристаллах различных элементов Периодической системы, например в [1,6,36]. Таким образом,

значения параметров потенциалов, описывающих взаимодействие между атомами, не являются объективными („трансферабельными“) характеристиками вещества, так как в разных моделях этим параметрам приходится приписывать разные значения. Объективными результаты вычислений становятся тогда, когда по этим параметрам вычисляются измеримые характеристики. Так, разные значения параметров  $A_{1j}$ ,  $A_{2j}$  и  $Q_j$ , полученные для каждой из рассматриваемых моделей, соответствуют одинаковым значениям  $C_{11}^{\text{exp}}$ ,  $C_{12}^{\text{exp}}$  и  $C_{44}^{\text{exp}}$  для Cu, Au и Al.

Заметим, что предлагаемый подход ограничивает набор видов зависимости полной потенциальной энергии кристалла от инвариантов, характеризующих энергию кластеров, т.е. зависимость энергии от межатомных расстояний в заданной структуре (вне зависимости от химического состава). При этом влияние структуры может быть определено с заранее заданной точностью путем суммирования конечных рядов решеточных сумм. Параметры, определяющие численные значения энергии взаимодействия между атомами, как и во всех предыдущих работах, относящихся к микроскопической теории свойств конденсированного состояния, в принципе могут быть вычислены методами квантовой механики на основе подходящих моделей или рассматриваться как феноменологические параметры. При этом число феноменологических параметров в предлагаемых моделях существенно меньше, чем в моделях, рассматривавшихся в предыдущих работах, а достигнутая точность в предсказании значений модулей жесткости третьего порядка кристаллов Cu, Au и Al оказалась выше.

### Приложение. Роль взаимодействий четверок атомов в формировании независимых модулей жесткости высокого порядка

Тривиально, что среди различных четверок атомов, расположенных на узлах кристаллической решетки, есть такие, группа симметрии которых состоит из единичного элемента. Новым является утверждение, что учет в полной энергии взаимодействий таких четверок полностью нарушает соотношения Коши и аналогичные им соотношения между модулями жесткости высоких порядков, которые следуют из микроскопических теорий, учитывающих взаимодействия только пар и троек атомов. Общее доказательство этого утверждения можно привести, используя предложенное в работе выражение полной потенциальной энергии через проекции шести векторов, соединяющих атомы в „несимметричных“ кластерах, состоящих из четырех атомов. В этой работе мы приведем только иллюстрацию строгого доказательства, ограничив себя рассмотрением структуры  $A_1$ , характерной для исследованных металлов, и предполагая, что энергия зависит только от одного из инвариантов группы  $Q(3) \otimes P_4$ , составленного из компонент шести векторов, соединяющих атомы в четверках с нарушенной симметрией.

Предположим, что часть упругой энергии, определяемая кластерами, содержащими четверки атомов,  $\varepsilon_4(Y_1)$  зависит только от инвариантов вида

$$Y_1 = r_{ik}^2 + r_{il}^2 + r_{kl}^2 + r_{km}^2 + r_{lm}^2. \quad (\text{П1})$$

Учтем вклад в энергию инвариантов вида  $Y_1$ , вычисленных на четверках атомов, эквивалентных четверке (1,2,3,4) на рисунке. Обозначим

$$l_\alpha = \frac{r_{ik}^\alpha}{\tau}, \quad m_\alpha = \frac{r_{il}^\alpha}{\tau}, \quad n_\alpha = \frac{r_{im}^\alpha}{\tau}, \quad p_\alpha = \frac{r_{kl}^\alpha}{\tau}, \\ q_\alpha = \frac{r_{km}^\alpha}{\tau}, \quad s_\alpha = \frac{r_{lm}^\alpha}{\tau}, \quad (\text{П2})$$

где  $\tau$  — половина длины ребра элементарной ячейки структуры  $A_1$ . Пусть  $(i, k) = (1, 4)$ , тогда  $l_x = -1$ ,  $l_y = 1$ ,  $l_z = 0$ ; если  $(i, k) = (2, 4)$ , то  $q_x = 0$ ,  $q_y = -2$ ,  $q_z = 0$  и т.д. В результате  $Y_1(1, 2, 3, 4) = 14$ . Также можно вычислить слагаемые модулей жесткости третьего порядка, определяемые взаимодействием четверки атомов (1,2,3,4). Так, зависимость  $C_{456}(\varepsilon_4)$  от  $l_\alpha, m_\alpha, \dots, s_\alpha$  определяется соотношением

$$C_{456}(\varepsilon_4) = \frac{8}{V_a} \frac{\partial^3 \varepsilon_4(Y_1)}{\partial Y_1^3} \Big|_{Y_1(r_0)} (l_y l_z + m_y m_z + n_y n_z + p_y p_z \\ + q_y q_z + s_y s_z)(l_x l_z + m_x m_z + n_x n_z + p_x p_z + q_x q_z + s_x s_z) \\ \times (l_y l_x + m_y m_x + n_y n_x + p_y p_x + q_y q_x + s_y s_x). \quad (\text{П3})$$

Аналогично вычисляются  $C_{123}(\varepsilon_4)$  и  $C_{144}(\varepsilon_4)$ . В результате получаем

$$\delta_1(1, 2, 3, 4) = C_{123}(\varepsilon_4(1, 2, 3, 4)) - 3C_{144}(\varepsilon_4(1, 2, 3, 4)) \\ + 2C_{456}(\varepsilon_4(1, 2, 3, 4)) = \frac{512}{V_a} \frac{\partial^3 \varepsilon_4(Y_1)}{\partial Y_1^3} \Big|_{Y_1=14} \neq 0. \quad (\text{П4})$$

Таким образом, учет в полной потенциальной энергии четырехчастичных взаимодействий приводит к нарушению соотношения (4) между модулями жесткости третьего порядка, которое необходимо присутствует в теории, учитывающей взаимодействия только пар и троек атомов.

Как отмечалось выше, если в теории учитываются взаимодействия только пар и троек атомов, то между вычисленными в такой теории модулями жесткости четвертого порядка существуют соотношения (5) и, согласно такой теории, их нельзя считать независимыми. Если же в теорию включить взаимодействия между четверками атомов, например (1,2,3,4), то

$$\delta_2(1, 2, 3, 4) = C_{1123}(\varepsilon_4(1, 2, 3, 4)) + 2C_{1456}(\varepsilon_4(1, 2, 3, 4)) \\ - C_{1144}(\varepsilon_4(1, 2, 3, 4)) - 2C_{1244}(\varepsilon_4(1, 2, 3, 4)) \\ = \frac{14336}{3V_a} \frac{\partial^4 \varepsilon_4(Y_1)}{\partial Y_1^4} \Big|_{Y_1=14} \neq 0. \quad (\text{П5})$$

Таким образом, все модули жесткости четвертого порядка, вычисленные в рамках теории, учитывающих взаимодействия четверок атомов, оказываются независимыми величинами в полном соответствии с результатами теории упругости [42].

Если в теории учитываются взаимодействия только пар и троек атомов, то такая теория предсказывает два линейных соотношения между модулями жесткости пятого порядка, которые запрещены симметрией. Учет в теории кластеров типа (1,2,3,4) приводит к нарушению этих соотношений

$$\begin{aligned} \delta_3(1, 2, 3, 4) &= C_{11223}(\varepsilon_4(1, 2, 3, 4)) \\ &- 2C_{11244}(\varepsilon_4(1, 2, 3, 4)) - C_{12366}(\varepsilon_4(1, 2, 3, 4)) \\ &+ 2C_{12456}(\varepsilon_4(1, 2, 3, 4)) = \frac{38\,912}{V_a} \left. \frac{\partial^5 \varepsilon_4(Y_1)}{\partial Y_1^5} \right|_{Y_1=14} \neq 0, \end{aligned} \quad (\text{П6})$$

$$\begin{aligned} \delta_4(1, 2, 3, 4) &= C_{12366}(\varepsilon_4(1, 2, 3, 4)) \\ &- C_{14444}(\varepsilon_4(1, 2, 3, 4)) + 2C_{44456}(\varepsilon_4(1, 2, 3, 4)) \\ &- 2C_{14466}(\varepsilon_4(1, 2, 3, 4)) = \frac{2048}{3V_a} \left. \frac{\partial^5 \varepsilon_4(Y_1)}{\partial Y_1^5} \right|_{Y_1=14} \neq 0. \end{aligned} \quad (\text{П7})$$

Для того чтобы доказать отсутствие более общих соотношений между модулями жесткости пятого порядка достаточно учесть в теории еще какой-либо вид кластеров, состоящих из четырех частиц, например (1,2,5,8). В этом случае

$$Y_1(1, 2, 5, 8) = 22$$

и

$$\begin{aligned} \delta_3(1, 2, 5, 8) &= C_{11223}(\varepsilon_4(1, 2, 5, 8)) \\ &- 2C_{11244}(\varepsilon_4(1, 2, 5, 8)) - C_{12366}(\varepsilon_4(1, 2, 5, 8)) \\ &+ 2C_{12456}(\varepsilon_4(1, 2, 5, 8)) = \frac{296\,960}{3V_a} \left. \frac{\partial^5 \varepsilon_4(Y_1)}{\partial Y_1^5} \right|_{Y_1=22} \neq 0, \end{aligned} \quad (\text{П8})$$

$$\begin{aligned} \delta_4(1, 2, 5, 8) &= C_{12366}(\varepsilon_4(1, 2, 5, 8)) \\ &- C_{14444}(\varepsilon_4(1, 2, 5, 8)) + 2C_{44456}(\varepsilon_4(1, 2, 5, 8)) \\ &- 2C_{14466}(\varepsilon_4(1, 2, 5, 8)) = \frac{51\,200}{3V_a} \left. \frac{\partial^5 \varepsilon_4(Y_1)}{\partial Y_1^5} \right|_{Y_1=22} \neq 0. \end{aligned} \quad (\text{П9})$$

Поскольку

$$\frac{\delta_3(1, 2, 3, 4)}{\delta_4(1, 2, 3, 4)} \neq \frac{\delta_3(1, 2, 5, 8)}{\delta_4(1, 2, 5, 8)}, \quad (\text{П10})$$

совместный учет в теории кластеров, эквивалентных (1,2,5,8) и (1,2,3,4), приводит к отсутствию соотношений между  $\delta_3$  и  $\delta_4$ .

## Список литературы

- [1] Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. ИИЛ, М. (1961). 929 с.
- [2] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. ГИФМЛ, М. (1963). 702 с.
- [3] И.Г. Каплан. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. Наука, М. (1986). 256 с.
- [4] М. Born, J. Mayer. Z. Phys **75**, 1 (1932).
- [5] J.E. Lennard-Jones. Proc. Roy. Soc. A **106**, 463 (1924).
- [6] S. Erkoç. In Annual reviews of computational physics. V, IX / Ed. D. Stauffer. World Scientific, Singapore (2001). P. 1.
- [7] В.Н. Жарков, В.А. Калинин. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. Наука, М. (1968). 308 с.
- [8] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. Наука, М. (1973). 328 с.
- [9] Е.Г. Бровман, Ю.М. Каган. УФН **112**, 369 (1974).
- [10] М. Борн, Хуань-Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. ИИЛ, М. (1958). 450 с.
- [11] Ю.М. Гуфан. Структурные фазовые переходы. Наука, М. (1982). 304 с.
- [12] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 590 с.
- [13] А.Ю. Гуфан, Ю.В. Прус, В.В. Румянцева. Изв. РАН. Сер. физ. **68**, 1518 (2004).
- [14] А.Ю. Гуфан. ФТТ **47**, 445 (2005).
- [15] И.В. Абаренков, И.М. Антонова. Зап. науч. семинаров ПОМИ. **269**, 21 (2000).
- [16] J.F. Thomas. Jr. Phys. Rev. B **7**, 2385 (1973).
- [17] H. Soma, Y. Hiki. J. Phys. Soc. Jpn. **37**, 544 (1974).
- [18] H. Wang, Mo Li. Phys. Rev. B **79**, 224 102 (2009).
- [19] D. Groh, W.J. Slough, R. Pandey, S.P. Karna, D. Dandekar. Phys. Rev. B **83**, 115 122 (2011).
- [20] J. Zhao, J.M. Winey, Y.M. Gupta. Phys. Rev. B **75**, 094 105 (2007).
- [21] B.-J. Lee, J.-H. Shim, M.I. Baskes. Phys. Rev. B **68**, 144 112 (2003).
- [22] А.Ю. Гуфан. ЖЭТФ **132**, 222 (2007).
- [23] А.Ю. Гуфан. ФТТ **53**, 2226 (2011).
- [24] D.S. Puri, M.P. Verma. Phys. Rev. B **15**, 2337 (1977).
- [25] А.Ю. Гуфан, О.В. Кукин, Ю.М. Гуфан. Изв. РАН. Сер. физ. **75**, 699 (2011).
- [26] M.I. Baskes, C.F. Melius. Phys. Rev. B **20**, 3197 (1979).
- [27] R. Biswas, D.R. Hamann. Phys. Rev. B **36**, 6434 (1987).
- [28] B.J. Thijsse. Phys. Rev. B **65**, 195 207 (2002).
- [29] R. Chakarova, V. Pontikis, J. Wallenius. Delivery report WP 6. SPIRE project. EC contract N FIKW-CT-2000-00058. (2002).
- [30] T.C. Lim. Z. Naturforsch. **58**, 615 (2003).
- [31] T.C. Lim. Acta. Chim. Slov. **52**, 149 (2005).
- [32] Y. Hiki, A.V. Granato. Phys. Rev. **144**, 411 (1966).
- [33] K. Salama, G.A. Alers. Phys. Rev. **161**, 673 (1967).
- [34] A.S. Johal, D.J. Dunstan. Phys. Rev. B. **73**, 024 106 (2006).
- [35] S. Chantasiriwan, F. Milstein. Phys. Rev. B. **58**, 5996 (1998).
- [36] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). С. 149–171.
- [37] Landolt-Börnstein. Second and higher order elastic constants. New Series. Group III. V. **29A**. / Eds A.G. Everyand, A.K. McCurdy. Springer-Verlag, Berlin. (1992).
- [38] J.F. Thomas, Jr. Phys. Rev. **175**, 955 (1968).
- [39] G.D. Barrera, A. Batana. Comp. Chem. **17**, 83 (1993).
- [40] В.Р. Баруа, С.К. Синха. J. Appl. Phys. **49**, 3967 (1978).
- [41] T. Suzuki. Phys. Rev. B. **3**, 4007 (1971).
- [42] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. Основы кристаллофизики. Наука, М. (1975). С. 651–652.