

СИММЕТРИЯ НЕПРИВОДИМОЙ ЭНЕРГИИ N-АТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И АТОМИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ ВЫСОКОГО ПОРЯДКА

Р.А. Кутуев¹, Ю.М. Гуфан², Е.Н. Климова³

¹ ФГАОУ ВО Чеченский государственный университет,
364024, г. Грозный, ул. А. Шерипова, 32;

^{1 1} Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
Чернышевского 173, Нальчик, 360004 Россия

³ ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону,
пл. Гагарина 1, 344001 Ростов-на-Дону,
E-mail: Yurii.gufan@gmail.com,

SYMMETRY OF THE IRREDUCIBLE ENERGY OF N-ATOMIC INTERACTIONS AND THE ATOMISTIC THEORY OF HIGH-ORDER ELASTIC MODULES

R.A. Kutuev¹, Yu.M. Gufan², E.N. Klimova³

¹ Chechen State University,

32 A. Sheripova str., Grozny, 364024 Russia;

² Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov,
173 Chernyshevskogo str, Nalchik, 360004 Russia;

³ Don State Technical University,
1 Gagarina Sq., Rostov-on-Don, 344001 Russia,
E-mail: Yurii.gufan@gmail.com.

В настоящее время создано большое количество моделей квантовой химии, позволяющих вычислять механические свойства кристаллов, в частности модули упругости второго и более высоких порядков. К таким моделям относятся различные варианты метода псевдопотенциала (PPT), расчетов из первых принципов (ab initio calculations), моделей, основанных на методе функционала электронной плотности (DFT), метода погруженного атома (EAM) и т.п. Однако до сих пор не создано общепринятой теории построения микроскопических моделей межатомного взаимодействия даже в простых кристаллах, состоящих из одного элемента Периодической Системы, которая бы позволяла с хорошей точностью вычислять модули упругости второго и более высоких порядков.

Nowdays a large number of quantum chemistry models has been created that allows to calculate mechanical properties of crystals including elastic moduli of second order and higher. Those involve various kinds of pseudopotential methods (PPT), ab initio calculations, electron density functional theory (DFT) method, embedded atom method (EAM), etc. But so far there is no universally accepted theory for interatomic interaction microscopic model making even in simple crystals consisting of one element of Periodical System that could allow calculating with good accuracy the elastic moduli of the second and higher orders.

Модули упругости, характеризующие способность кристаллических модификаций веществ упруго деформироваться при различных механических воздействиях, напрямую определяются силами межатомных взаимодействий и, следовательно, могут быть вычислены с использованием микроскопических моделей взаимодействия между атомами плотного вещества. В настоящее время создано большое количество моделей квантовой химии, позволяющих вычислять механические свойства кристаллов, в частности модули упругости второго и более высоких порядков. К таким моделям относятся различные варианты метода

псевдопотенциала (PPT), расчетов из первых принципов (ab-initio calculations), моделей, основанных на методе функционала электронной плотности (DFT), метода погруженного атома (EAM) и т.п. Однако до сих пор не создано общепринятой теории построения микроскопических моделей межатомного взаимодействия даже в простых кристаллах, состоящих из одного элемента Периодической Системы, которая бы позволяла с хорошей точностью вычислять модули упругости второго и более высоких порядков. Это очевидно из того факта, что существует множество попыток построить теорию модулей упругости наиболее изученных экспериментально кристаллов элементов таблицы Менделеева. Результаты этих попыток обычно плохо согласуются между собой и отличаются от результатов прямых измерений. Приведём в качестве иллюстрации результаты сравнения модулей упругости второго порядка кристаллов *Co* со структурой *A1* и *A2*, полученных экспериментально, и вычисленных в приближении DFT (Таблица 1).

Таблица 1:

Иллюстрация различий в значениях модулей упругости второго порядка кристаллов *Co* со структурой *A1* и *A2*, полученных экспериментально, и вычисленных в приближении DFT.

| | c_{11} | c_{12} | c_{44} |
|--|---|---|--|
| (A1) Exp [1] | 2.25±0.25, (относительная погрешность 11%) | 1.6±0.2 (относительная погрешность 12.5%) | 0.92±0.15 (относительная погрешность 16.3%) |
| (A1) Exp [2] | 2.23±0.13, (относительная погрешность 5.8%) | 1.86±0.15 (относительная погрешность 8%) | 1.1±0.04 (относительная погрешность 4%) |
| (A1) Exp [3] | 2.38 (относительное отличие от других: 5.8%, 6.5%) | 1.58 (относительное отличие от других: 0.1%, 16.5%) | 1.28 (относительное отличие от других: 45.5%, 14.8%) |
| (A1) DFT [4] | 3.25 (относительное отличие от эксперимента: 36%, 37%, 31%) | 1.89 (относительное отличие от эксперимента: 16.6%, 3.2%, 18%) | 1.56 (относительное отличие от эксперимента: 64%, 33.7%, 19.7%) |
| (A2) Exp [5] («толстая» плёнка (h=357Å)) | 1.93 (погрешность не указана) | 1.7 (погрешность не указана) | 0.48 (погрешность не указана) |
| (A2) DFT [4] | 1.93 (Принято «экспериментально установленное значение») | 2.41 (относительное отличие от эксперимента 34.5%) | 1.31 (относительное отличие от эксперимента 123.8%) |

Существуют сложности и неоднозначности в математическом аппарате теории. Во-первых, это сложности связанные с обоснованием применимости моделей квантовой химии. Дело в том, что все модельные расчёты проводятся в приближении самосогласованного поля. В этом приближении все многочастичные (многоатомные) взаимодействия заменяются эффективным полем. Таким образом, задача взаимодействия многих тел заменяется задачей вычисления спектра одной частицы в эффективном поле, зависимость которого от модельных характеристик частицы составляет суть всех моделей. Так, в приближении локальных взаимодействий большую роль играет характер их экранирования, который является функцией $f(q)$ волнового числа q , которая должна удовлетворять некоторым общим условиям в пределе больших и малых импульсов. В литературе было предложено несколько вариантов [6-10] зависимости $f(q)$ для модели популярного до сих пор локального PPT Heine-Abarenkov'a [11]. В таблице 2 собраны результаты вычисления модулей упругости второго и третьего порядка

кристаллов Na. Приведённые в таблице 2 данные взяты из работ [12 - 15]. Существенным для результатов теории основанной на моделях PPT оказывается и выбор радиуса (R) энергетической «ямы» псевдопотенциала [14].

Существенным недостатком существующих микроскопических расчетов модулей упругости является большое число подгоночных параметров теории. При модельных расчётах модули упругости металлов вычисляются, как производные соответствующего порядка от полной потенциальной энергии кристалла по компонентам тензора деформаций. В изменении полной потенциальной энергии металлов под влиянием деформаций необходимо учитывать вклад энергии свободных электронов, возможное изменение зонной структуры, энергию изменения перекрытия электронных оболочек локализованных электронов, изменения энергии взаимодействия электронов и ядер, ядер и ядер. В последних двух вкладах в энергию возникает уже затронутый выше вопрос о влиянии вида функции экранирования. В основополагающей для приближения DFT статье Hohenberg'a и Kohn'a [16], очевидно используется семь подгоночных параметров, таких как параметры электронной поляризуемости разных порядков электронного газа в твёрдом теле. В [13] для определения потенциала погружения в приближении EAM, необходимы 13 подгоночных параметров. Для вычисления подгоночных параметров использованы экспериментальные данные, большинство из которых известны с погрешностью $\sim(20 - 30)\%$. Значения подгоночных параметров, приводимые в статье [13], содержат 9 значащих цифр, что свидетельствует о структурной неустойчивости гамильтониана, используемого в теории. В [12] для получения результатов в приближении EAM, используется 22 подгоночных параметра. В [17], при расчётах в рамках модели нелокального псевдопотенциала методом Монте-Карло используется 32 подгоночных параметра.

Таблица 2:

Иллюстрация влияния вида функции экранирования псевдопотенциала Heine–Acarenkov'a на получаемые в результате расчётов значения модулей упругости кристаллов Na.

| Na | c_{11} | c_{12} | c_{44} | $-c_{111}$ | $-c_{112}$ | $-c_{123}$ | $-c_{144}$ | $-c_{166}$ | $-c_{456}$ |
|----------------|----------|----------|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| [12] | 8.21 | 6.83 | 5.77 | 93.5 | 14.4 | 23.0 | 29.8 | 17.2 | 24.8 |
| [13] | 7.59 | 6.33 | 4.3 | 93.5 | 11.4 | 23.0 | 29.8 | 17.2 | 24.8 |
| [14] R=1.79 Å | 8.08 | 6.68 | 6.24 | 80.6 | 16.6 | 26.6 | 27.8 | 16.8 | 23.4 |
| [15] (f_H) | 13.6 | 11.8 | 6.5 | 110.7 | 18.8 | 20.8 | 33.0 | 20.5 | 24.8 |
| [15] (f_S) | 9.8 | 8.0 | 6.6 | 90.5 | 13.7 | 23.5 | 29.3 | 16.6 | 24.8 |

Наряду с широко распространёнными моделями квантовой химии не менее широко используются, так называемые, "полуэмпирические" [18] или "молекулярные" [19] модели, в которых парные и многоатомные энергии взаимодействия постулируются, без привязки к квантовому состоянию изолированных атомов [20]. В этих, "классических" (не квантовых) моделях предполагается, что полную потенциальную энергию многоатомной системы можно представить в виде бесконечной суммы неприводимых потенциальных энергий взаимодействия атомов в кластерах, состоящих из всех пар, троек, четвёрок и т.д. атомов, которые можно мысленно выделить в структуре вещества. Существует большое число моделей, описывающих зависимость энергии неприводимых¹ парных взаимодействий между частицами от расстояния между их центрами [21]. Различия между этими моделями в предсказании уравнений состояния проявляются уже при изучении плотных газов [20]. Выбор адекватной модели парных потенциалов взаимодействия достаточно сложная задача, не имеющая прямого теоретического решения. Метод выбора парного потенциала на основе сравнения предсказаний теории с результатами эксперимента также не может рассматриваться как достоверный. Последнее

¹ Неприводимой энергией взаимодействия двух атомов называется та часть полной энергии их взаимодействия, которая зависит только от расстояния между центрами двух атомов, предполагаемых сферическими. Анизотропная часть энергии взаимодействия двух атомов, зависящая от их формы, например, энергия взаимодействия диполь-заряд, диполь-диполь и т.д. входит в неприводимую энергию взаимодействия трёх, четырёх и т.д. атомов. Часть энергии взаимодействия пары атомов, зависящая от их окружения, так же может быть представлена, как сумма неприводимых энергий взаимодействия трёх и/или большего числа атомов, в том числе атомов пары и атомов, расположенных на соседних узлах кристаллической решётки.

обусловлено большим числом логически равноправных видов потенциала парных взаимодействий и сильной зависимостью значений параметров, определяющих аналитический вид потенциала парных взаимодействий от аналитического вида и значений параметров, например, трёхатомных потенциалов взаимодействия.

Подчеркнём, что эти же гипотезы, о виде зависимости потенциалов парных взаимодействий от расстояний между центрами атомов, приходится принимать и в моделях квантовой химии. На этом, необходимом первом шаге теории, квантовые и молекулярные модели энергий парных взаимодействий совпадают. Отличие в том, что модели квантовой химии для своего определения требуют большего числа феноменологических параметров [12, 13, 17]. При включении в теорию неприводимых энергий взаимодействия троек, четверок и т.д. атомов, молекулярные модели обладают рядом преимуществ перед приближёнными вычислениями в рамках моделей квантовой химии. Одно из преимуществ состоит в более полном учёте структуры кристалла. В моделях квантовой химии энергию многоатомных взаимодействий (E) заменяют функционалом электронной плотности (ρ), зависящим фактически от объема (V), приходящегося на один атом: $\rho(r) \sim V^{-1}$. При расчетах электронной плотности структура кристалла учитывается только путем рассмотрения структуры, образуемой ближайшими соседями, и пренебрегается значительной частью энергии анизотропии. В теориях, основанных на рассмотрении молекулярных моделей взаимодействия, полную потенциальную энергию кристалла в адиабатическом приближении представляют в виде сумм неприводимых потенциальных энергий взаимодействия атомов во всех мысленно выделяемых кластерах, которые состоят из ограниченного выбранным приближением числа $N \leq N_0$ атомов, расположенных на узлах кристаллической решётки. Таким образом, наиболее простое представление полной потенциальной энергии взаимодействия атомов в кристалле в виде сумм энергий неприводимых взаимодействий в кластерах в адиабатическом приближении имеет вид [22, 23]:

$$E(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n \dots) = \sum_i E_1(\vec{r}_i) + \sum_{i < j} E_2(\vec{r}_{ij}) + \sum_{i < j < k} E_3(\vec{r}_{ji}, \vec{r}_{jk}, \vec{r}_{ki}) + \sum_{i < j < k < l} E_4(\vec{r}_{ii}, \vec{r}_{ik}, \vec{r}_{il}, \vec{r}_{jk}, \vec{r}_{jl}, \vec{r}_{kl}) + \dots + \sum_{i < j < \dots < N_0} E_{N_0}(\vec{r}_{ij}, \dots) + \dots \quad (1)$$

В (1) первое слагаемое $\sum_i E_1(\vec{r}_i)$ представляет собой сумму потенциальных энергий отдельных атомов в самосогласованном поле всех остальных. Слагаемое, содержащее суммы, зависящие от координат двух атомов $\sum_{i < j} E_2(\vec{r}_{ij})$, имеет смысл полной неприводимой энергии взаимодействия всех пар атомов с номерами i и j . Слагаемое $\sum_{i < j < k} E_3(\vec{r}_{ji}, \vec{r}_{jk}, \vec{r}_{ki})$ учитывает полную неприводимую потенциальную энергию взаимодействия² в кластерах, содержащих все тройки атомов с номерами i , j и k . Аналогично, слагаемое $\sum_{i < j < k < l} E_4(\vec{r}_{ii}, \vec{r}_{ik}, \vec{r}_{il}, \vec{r}_{jk}, \vec{r}_{jl}, \vec{r}_{kl})$ представляет собой полную неприводимую потенциальную энергию взаимодействия в кластерах, содержащих четвёрки атомов с номерами i, j, k и $l \dots$ и т.д.

² Неприводимой энергией взаимодействия n атомов E_n называют ту часть полной потенциальной энергии системы n атомов $E(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$, которая не может быть представлена в виде суммы энергий взаимодействия пар, троек, ... и/или $n-1$ атомов. Например, полная потенциальная энергия кластера, состоящего из трех атомов с номерами 1, 2 и 3 имеет вид: $E(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = E_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + E_2(\vec{r}_2, \vec{r}_3) + E_2(\vec{r}_3, \vec{r}_1) + E_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$. Последнее слагаемое и есть неприводимая энергия взаимодействия тройки атомов.

Явный вид функций $E_N(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{23}, \dots, \vec{r}_{N-1,N})$ при $N=2, 3, 4$, и т.д. неизвестен. Однако, в адиабатическом приближении методы теории симметрии, позволяют установить вид зависимости слагаемых энергии от межатомных расстояний в кластерах, содержащих конечное число атомов. Для этого достаточно учесть, что энергия неприводимых взаимодействий атомов в кластере, состоящем из N атомов, инвариантна относительно любых перестановок одинаковых атомов, и не зависит от расположения кластера относительно всех остальных атомов кристаллической решетки, поскольку такая зависимость описывается слагаемыми, учитывающими неприводимые энергии взаимодействия в кластерах, содержащих $N+1, N+2$, и т.д. число атомов. Другими словами, неприводимая потенциальная энергия кластера E_N , состоящего из N одинаковых атомов, является функцией $\phi(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}, \vec{r}_{23}, \dots, \vec{r}_{mn} \dots)$, зависящей от $(N(N+1)/2)$ векторов \vec{r}_{ik} , соединяющих центры положения атомов, входящих в данный кластер: $E_N = \phi(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}, \vec{r}_{23}, \dots, \vec{r}_{mn} \dots)$. Нижние индексы у векторов \vec{r}_{ik} обозначают номера атомов в кластере или задающие их координаты.

Известно, что наиболее полно учесть влияние внешней симметрии на свойства функций можно тогда, когда функция может быть представлена в виде функции полиномов, то есть целых рациональных функций своих аргументов. Любые полиномиальные функции \vec{r}_{ik} , определённые на атомах, входящих в данный кластер можно записать в виде полиномиальной функции базисных инвариантов, образующих целый рациональный базис инвариантов (ЦРБИ) представления группы $G_N = O(3) \times P_N$, построенного на компонентах векторов, входящих в полный набор векторов \vec{r}_{ik} . Как ясно из предыдущего, ЦРБИ, который будет отражать влияние внешней симметрии на вид зависимости $\phi(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}, \vec{r}_{23}, \dots, \vec{r}_{mn} \dots)$, должен вычисляться на базисных векторах представления группы $G_N = O(3) \times P_N$. Здесь $O(3)$ -группа трехмерных вращений в евклидовом пространстве, P_N -представление группы перестановок N одинаковых атомов в кластере. Релевантное представление G_N должно быть реализовано на полном наборе компонент векторов \vec{r}_{ik} , как на базисных функциях.

Если функция $\phi(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}, \vec{r}_{23}, \dots, \vec{r}_{mn} \dots)$ содержит в качестве слагаемого и/или сомножителя полином, то эта часть $\phi(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}, \vec{r}_{23}, \dots, \vec{r}_{mn} \dots)$ может быть непосредственно выражена через полиномы, входящие в ЦРБИ.

Если функция $\phi(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}, \vec{r}_{23}, \dots, \vec{r}_{mn} \dots)$ может быть разложена в бесконечный, сходящийся ряд, то возможность использования ЦРБИ для учёта её симметрии также очевидна.

Пусть $\phi(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}, \vec{r}_{23}, \dots, \vec{r}_{mn} \dots)$ содержит сингулярность, например, в энергию включены слагаемые, описывающие кулоновские взаимодействия или взаимодействия Ван-дер-Ваальса [21, 24]. В этом случае для использования ЦРБИ необходимо ввести в рассмотрение минимальное расстояние, до которого могут сближаться атомы под действием внешнего давления [25]. Гипотеза, о минимально возможном расстоянии между атомами, исключает из потенциальной энергии сингулярную часть, сводя задачу о возможности исследования симметричных характеристик $\phi(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}, \vec{r}_{23}, \dots, \vec{r}_{mn} \dots)$, основываясь на ЦРБИ, к одной из двух, уже описанных выше. Заметим, что гипотеза, о минимально возможном расстоянии между атомами, может быть интерпретирована, как ограничение на давление, используемое в эксперименте по определению модулей жёсткости высокого порядка.

Неприводимая энергия двухатомного кластера (\mathcal{E}_2) зависит от ЦРБИ группы $G_2 = O(3) \times P_2 = D_{\infty h}$. Базис инвариантов группы G_2 , составленных из компонент вектора \vec{r}_{12} , состоит всего из одного инвариантного полинома, представляющего собой функцию

Если два кластера частично перекрываются, то есть включают в себя несколько совпадающих атомов, то прямое однозначное разделение потенциальных энергий этих кластеров невозможно. Поэтому первая задача теории предложить и развить метод выявления зависимости неприводимых энергий взаимодействия атомов в каждом из кластеров, содержащих мысленно фиксированный атом, от взаимного расположения всех атомов, составляющих кластер. Метод должен приводить к такому виду результатов расчёта, который позволит сделать следующий шаг в построении микроскопической (молекулярной) теории макроскопических характеристик кристаллов. Второй шаг построения микроскопической теории состоит в том, чтобы найти такой метод суммирования неприводимых потенциальных энергий всех кластеров, чтобы полученная сумма была равна полной потенциальной энергии кристалла, вне зависимости от того, что некоторые из кластеров содержат одни и те же атомы.

Список использованных источников:

1. Gump J., Xia H., Chirita M., Sooryakumar R., Tomaz M.A., Harp G.R. // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V.86(11). – P. 6005-6009
2. Strauss B., Frey F., Perry W. // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 33. – P. 7852-7854.
3. Bennett B.W., Shannette G.W. // *Acoust. Lett.* – 1980. – V. 4. – P. 99.
4. Guo G. Y. and Wang H. H. // *Chinese Journal of Physics.* – 2000. – V. 38. – № 5. – P. 948-961.
5. Subramanian S., Sooryakumar R., Prinz G. A., Jonker B.T., Idzerda Y. U. // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V.49 (24). – P. 17319 -17324.
6. Pennington G., Goldsman N. // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64. – P. 045104.
7. Nogueira F., Fiolhais C., Perdew J.P. // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59. – P. 2570.
8. Dalgiç S., Dalgiç S., Dereli G., Tomak M. // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50. – P. 113.
9. Ghorai A. // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46. – P. 5229.
10. Singh N., Singh S. P. // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 42. – P. 1652.
11. Heine V., Abarenkov I. // *Phil. Mag.* – 1964. – V. 9. – P. 451.
12. Chantasiriwan S., Milstein F. // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58(10). – P. 5996-6005.
13. Chantasiriwan S., Milstein F. // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53(21). – P. 14080-14088.
14. Tetsuro S., Granato A. V., Tomas J. F., Jr. // *Phys. Rev.* – 1963 – V. 175 (3). – P. 766-781
15. Srinivasan K.S., Gerirajan J. // *Phys. Chem. Solids.* – 1973. – V. 34. – P. 611-620.
16. Hohenberg P., Kohn W. // *Phys. Rev.* – 1964. – 136. – P. B864.
17. Ouma C.N.M., Mapelu M.Z., Makau N.W., Amolo G.O., Maezono R. // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 86(10). – P. 104115.
18. Park H., Fellingner M.R., Lenosky T.J., Tipton W.W., Trinkle D.R., Rudin S.P., Woodward C., Wilkins J.W., Henning R.G. // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 85. – P. 214121.
19. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука. – 1966. – 448 с.
20. Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд. ИЛ. – 1961. – 915 с.
21. Erkoç S. S. // *Phys. Rep.* – 1997. – V. 278. – P. 81 – 105; Erkoç S.S. *Annual reviews of computational physics IX.* – 2001. ISBN: 978-981-02-4537-5. 981-02-4537-8. 332 p.
22. Абаренков И.В., Антонова И.М. // *Записки научных семинаров ПОМИ.* – 2000. – Т. 269. – С. 21 – 42.
23. Бровман Е.Г., Каган Ю.М. // *УФН.* - 1974. - Т. 112(3). - С. 369 - 426.
24. Бараш Ю.С., Гинзбург В.Л. // *УФН.* – 1984. – Т. 143(3). – С. 345 – 389.
25. Матвеева Н.М., Козлов Э.В. *Упорядоченные фазы в металлических системах.* – Москва: Наука. – 1989. 247 с.
26. Гуфан А.Ю., Кукин О.В., Гуфан Ю.М., Смолин А.Ю. // *ФТТ.* – 2012. – Т. 54(4). – С. 770 – 781.