液氩多体作用势研究及其 Hugoniot 曲线的 分子动力学模拟

王藩侯¹) 杨传路²) 李西军¹) 经福谦¹)

¹(中国工程物理研究院流体物理研究所爆轰物理与冲击波物理实验室 绵阳 621900)
 ²(四川大学原子与分子物理研究所,成都 610065)
 (1999年3月17日收到;1999年4月19日收到修改稿)

应用 Hartree-Fock 方法,计算了氩体系的多体相互作用.对 Parson 等提出的 MSVⅢ势进行了多体修正,并将修 正后的 MSVⅢ势用于液氩物态方程的分子动力学模拟.计算表明,修正后的 MSVⅢ势能较好地反映液氩在所研究 压力范围的情况,计算的 Hugoniot 曲线与实验结果在冲击压力高达 40 GPa 密度区的符合程度得到改善.

PACC: 6430; 6780

1 引 言

在冲击压缩实验中,压力、能量和压缩度是由测 量冲击波速度和粒子速度来决定的,而冲击温度则 只能通过专门实验测量或者采用理论方法计算出 来.冲击过程是不可逆过程,伴随着十分明显的温 升,例如,对液氩几十 GPa下的冲击压缩,其终态温 度一般在数千或数万度的量级.目前,冲击温度的精 确测量仍不易作到.因此,物态方程的理论计算具有 十分重要的意义.

氫是相对简单的惰性气体物质,具有较大的电 子带隙,原子间的相互作用可近似采用可加性有效 对势进行描述,它是高压物理中研究得较多的物质 之一^[1-8].早在 1965 年,van Thiel 和 Alder^[1]就作 过液氩冲击压缩实验,其初始状态为 86 K 和 10⁵ Pa 最高冲击压力达到 70 GPa.在二级轻气炮上, Nellis 和 Mitchel^[5]把液氩的冲击压力提高到 90 GPa.Grigoriev 等^{6]}报道了初始状态 $\rho_0 = 1.4$ g/cm³ 和 $T_0 = 87$ K 液氩的激波压缩实验结果,冲击压力 P = 14—67 GPa,温度 T = 3700—17000 K.理论上, Ross 等应用 Monte Carlo(MC)^{3,7]}方法和液体变分 微扰理论^[4]计算过液氩的物态方程.此外,文献 [19]还应用分子动力学方法研究过液氩的物态方 程.

分子间的相互作用势是物态方程理论计算的基础.为定量确定氩的相互作用势,人们已经作了大量的工作^[9,10],提出了 BFW^[11],MSV Ⅲ^[12],HFD-C^[13]等几种两体势模型.这三种势中,只有 BFW 势 才较广泛地与凝聚相数据进行过比较 其余都是拟 合一些低密度区性质得到的,而这些低密度区性质 一般只由两体相互作用决定.此外 Ross^[3]还根据文 献 1]的冲击波数据拟合得到了 EXP-6 势. EXP-6 势虽然形式上仍是两体势,但在与实验结果进行拟 合时,多体相互作用已等效地包含在它所确定的三 个参数中^[4,7]. Ross^[4]应用液体变分微扰理论根据 上述几种势模型计算了液氩的 Hugoniot 曲线. 计算 表明,BFW和HFD-C的计算结果与实验有较大的 偏差 EXP-6 势的计算结果与 Nellis 和 Mitchell⁵的 实验符合非常好;在密度不太高的情况下,MSVⅢ 势的计算结果与 EXP-6 势的结果符合很好,但随着 密度的升高,MSVⅢ势的计算值有偏高的趋势,我 们认为 这种偏高的趋势是由于 MSVⅢ势没有包含 多体相互作用造成的 在处理凝聚态微观粒子间相 互作用时 在密度不太高的情况下 ,两体近似一般能 较好描述体系势能贡献,但对于高密度区往往需要 考虑多体相互作用^{14,15]}为此,本文对氩体系的多 体相互作用进行了 ab initio 计算,根据计算结果对 MSVⅢ势的排斥支进行了修正,使之成为一个等效 势,并将该等效势用于液氩冲击压缩物态方程的分 子动力学模拟.计算表明,修正的 MSVⅢ相互作用 势能较好地反映液氩在所研究压力范围的情况 ,计 算的 Hugoniot 曲线在高压区与实验的偏离得到较 明显的改善.

2 MSVⅢ势的多体修正

氩的 MSVⅢ(Morse-spline-van der Waals)相互

作用势是通过拟合弹性散射数据、维里系数和分子振动能级得到的.它是一个由 Morse ,Spline 和 van der Waals 函数组成的分段函数 ,其第一部分可由如下的 Morse 势表示:

$$V(r) = \varepsilon \left\{ \exp[-2\beta (r/r_{\rm m} - 1)] - 2\exp[-\beta (r/r_{\rm m})] \right\}, \qquad (1)$$

其中 $\epsilon/k = 140.7 \text{ K}$, $r_m = 0.3760 \text{ nm}$, $\beta = 6.279. 它$ 是一个严格的两体势,其中没有包含多体相互作用.为使之能应用于高密度情况,下面将对其进行多体修正.

对于 N 个氩原子作用的体系,按多体展开方法,其作用势可以展成^{15]}

$$U(N) = U(2,N) + U(3,N) + \dots + U(N,N),$$
(2)

式中,U(K,N)表示N原子体系中K体势贡献总和.其值可通过下列公式求得:

$$U(2,N) = \sum_{\{2\}}^{N} U(2), \qquad (3)$$

$$U(3,N) = \sum_{\{3\}}^{N} \{U(3) - U(2,3)\}, \quad (4)$$

$$U(4,N) = \sum_{\{4\}}^{N} \{U(4) - U(2A) - U(3A)\},$$
(5)

.

$$U(K,N) = \sum_{\{K\}}^{N} \{U(K) - \sum_{i}^{K-1} U(i,K)\}.$$
 (6)
(3)-(6)式中, $\sum_{\{K\}}^{N} 表示对 N 原子体系中所有 K$

($K \leq N$)体组合方式求和.

我们采用 Hartree-Fock 方法计算了如图 1 所示 的两种构形的三体分量 U(3,3,r)和四体分量 U(4A,r)基组选择为 3—21 g^{**} . 氩原子处于图 1 的正三角形和正四面体的各顶点上. 为使这种多 体修正能等效地包含在两体势参数中,我们按体系 中原子对组合数平均的近似方法折算,用 $U_{M}(r)$ 表 示多体修正折算到两体势中的总贡献 则

 $U_{M}(r) = U(3 \beta_{R}, \gamma)3 + U(4 A_{R}, \gamma)6 + ...(7)$ 将 $U_{M}(r)$ 与 MSV []] 势相加即得到修正的 MSV []] 势 记为 MMSV []] . 表 1 列出了 MSV []] 势、MMSV []] 和 U_{M} 的值. 计算中我们发现,三体修正是负值, 四体修正是正值,这与文献 15]关于氦的计算是相 似的. 由于三体修正的绝对值大于四体修正,所以修 正的总效果是使相互作用势得到"软化". 图 2 中的 虚线是 MSV []] 势,实线为 MMSV []] 势. 根据修正后 的势能值,我们重新拟合出了一组 Morse 势的参数, 见表 2. 对于更高压力区还应该考虑五体或五体以 上的修正.



(a)正三角形(b)正四面体图 1 三体和四体的两种构形

表1 MSVⅢ势及其多体修正

$R(a_0)$	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
MSVⅢ	0.5988	0.2398	0.0942	0.0357	0.0127
$U_{\rm M}$ r)	-0.0650	-0.0183	-0.0056	-0.0015	-0.0003
MMSV∭	0.5338	0.2215	0.0886	0.0342	0.0124



图 2 Ar-Ar 的势能曲线

表 2 MSVIII和 MMSVIII 的势参数

	$\epsilon \cdot k^{-1}/K$	β	$r_{\rm m}/{\rm nm}$
MSV∭	140.7	6.279	0.3760
MMSVⅢ	168.3	6.033	0.3760

3 分子动力学模拟方法

分子动力学方法是研究分子(原子)系统的平衡 及输运性质的计算方法,它是一种由求解分子多体 系统的动力学方程,对相空间的相函数作时间平均 来计算物理量的方法,有关的概念可参见文献 16]. 计算选择的模拟系统是含有 256 个粒子的立方盒 子.利用周期性边界条件,可把它向整个空间扩展. 模拟过程中,时间步长 $\Delta t = 10^{-14}$ s,采用 predictorcorrector¹⁷数值方法求解动力学方程.

系统的温度 T 可通过如下公式获得,

$$\lim_{T \to \infty} \frac{1}{T'} \int_{0}^{t} dt v_{1}(t) \cdot v_{1}(t) = \frac{3kT}{m} , \quad (8)$$

式中 $v_1(t)$ 是任意一个粒子的速率 , $k \in Boltzman$ 常数 , $m \in E$ 粒子质量.

体系总的瞬时能量 $E_{T}(t)$ 由两部分组成:动能 $E_{I}(t) = \Sigma_{i}mv_{i}(t)/2$ 和势能 $E_{P}(t) = \Sigma_{i}\Sigma_{j}u(r_{ij}(t))$.因此 时间平均为

$$U = E_{T t} = E_{K t} + E_{P t}$$

= $\frac{1}{2} \sum_{i}^{N} m v_{i} (t)^{2} + \sum_{i < j}^{N} u(r_{ij} (t))_{t}$, (9)

显然 动能部分的时间平均即是理想气体的贡献 ,等 于3*NkT*/2. 而势能部分 U^c 可由下面的公式计 算:

$$U^{c} = \sum_{i < j} \sum_{i < j} u(r_{ij}(t))$$
$$= \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T'} \int_{0}^{T'} dt \sum_{i < j} \sum_{r_{ij}(r_{ij}(t) - r_{i}(t))).$$

体系的压强可借助于 virial 公式计算

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{1}{6NkT} \cdot \left[\lim_{T' \to \infty} \frac{1}{T'} \int_{0}^{T'} dt \sum_{i < j}^{N} r_{ij}(t) u'(r_{ij}(t)) \right],$$
(11)

其中

$$u'(r) = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r},$$

$$r_{ij}(t) = |r_j(t) - r_i(t)|.$$

Hugoniot 曲线由如下关系决定,

 $E_H - E_0 = \frac{1}{2} (p_H + p_0) (V_0 - V_H)$, (12)

式中 *E*, *P*和 *V*分别为总能量、压强和体积, 下标 "0'表示初始状态.

在进行动力学模拟时,指定一个终态体积 V, 用温度 T 进行迭代,直到计算出的压力 P 和总能E 满足 Hugoniot 关系(12)为止.

4 结果与讨论

计算时液氩初始状态为 $V_0 = 28.64 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $E_0 = -4.9 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3/\text{mol}$, $P_0 = 0$. 计算结果列于表 3.图 3 是 Hugoniot 曲线,其中虚线是 MSV III 的模 拟结果;实线是 MMSV III 势模拟的结果;实圆点表 示 Thiel 和 Alder^[1]等的实验值;正方形表示 Nellis 和 Mitchel^[5]的实验结果.由图可见,修正的 MSV III 在高压区与实验的符合程度得到了改善. 这说明,

V/cm^3	MSV [[]		MMS	MMSV []]		
$\cdot \mathrm{mol}^{-1}$	<i>P</i> /10 ² MPa	<i>T1</i> K	<i>P</i> /10 ² MPa	T / K		
28.64	0.0	87.0	0.0	87.0		
20.0	1.7	394	1.7	369		
18.0	4.1	910	4.2	922		
16.0	10.3	2660	10.1	2607		
15.0	16.8	4850	16.2	4674		
14.0	27.9	9140	26.4	8733		
13.5	36.3	12710	34.3	12054		



图 3 冲击压缩 P-V 曲线 ($T_0 = 87 \text{ K}$, $V_0 = 28.64 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $P_0 = 0$, $E_0 = -4.9 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3/\text{mol}$)



 cm^3/mol , $P_0 = 0$, $E_0 = -4.9$ GPa·cm³/mol)

MSVIII势的计算结果在高压区压力比实验值高的 现象的确是由于它没有包含多体相互作用造成的, 同时也说明我们的修正是合理的.图4还给出了*T*-V曲线.其中,实线是MMSVIII势模拟的结果,虚线 是对应于MSVIII的计算结果.文献7的研究表明, 冲击压力超过40GPa时,氩的冲击温度要超过 13000K,此时体系的电子激发已不可忽略,它将吸 收一部分冲击能量,导致体系温度的降低.冲击压力 低于40GPa时,体系热力学性质主要决定于原子间 的相互作用和原子的运动.为了避免电子势激发带 来的复杂性,有利于考虑势函数,本文计算的压力范围在 40 GPa 以下.



图 5 径向分布函数

图 5 是两个冲击状态的径向分布函数,其中实 线对应于状态 $V = 15 \text{ cm}^3/\text{mol}$,P = 16.2 GPa 和 T= 4674 K,虚线对应于 $V = 13.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$,P = 34.3GPa 和 T = 12054 K. 很明显,温度 T = 12054 K 下 的第一峰值要比 T = 4674 K 下的低. 这说明,随着 温度的升高液氩的配位数降低,有序度降低,这是符 合自然界热力学普遍规律的. 温度高的曲线较温度 低的曲线,有一向 r 小方向的平移. 这是因为,高温 的原子有足够高的动能来克服它们之间的排斥势, 相互间可以靠得更近些. 就同一状态的分布函数而 言,随着 r 的增大,液氩的第一,第二和第三峰依次 变弱,最后近似为一条直线,说明液氩短程有序、长 程无序的特征,即液氩原子在小范围内是有序存在 的,而不是人们想象的那样杂乱无章^[18].

[1] M. van Thiel , B. J. Alder J. Chem. Phys. A4(1966), 1056.

- [2] R. D. Dick, R. H. Warnes, J. Skalyo, J. Chem. Phys., 53 (1970),1648.
- [3] M. Ross , Phys. Rev. , A8(1973), 1466.
- [4] M. Ross J. Chem. Phys. **73** (1980) A445.
- [5] W.J. Nellis , A.C. Mitchell J. Chem. Phys. , 73 (1980), 6137.
- [6] F. V. Grigoriev, S. B. Kormer, O. L. Mikhailova, M. A. Mochalov, V. D. Urlin, Sov. Phys. JETP 61(1985),751.
- [7] M. Ross, H. K. Mao, P. M. Bell, J. A. Xu, J. Chem. Phys. ,85 (1986),1028.
- [8] C-S. Zha ,R. Boehler ,D. A. Young ,M. Ross ,J. Chem. Phys. , 85 (1986) ,1034.
- [9] M. L. Klein , J. A. Venables , Rare Gas Solids , Volume I(Academic , London , 1976).
- [10] R.O. Watts , I. J. McGee , Liquid State Chemical Physics (Wiley New York , 1976).
- [11] J. A. Barker ,R. A. Fisher ,R. O. Watts ,Mol. Phys. 21(1971), 657.
- [12] J. M. Parson, P. E. Siska, Y. T. Lee, J. Chem. Phys., 56 (1972),1511.
- [13] R. A. Aziz, H. H. Chen J. Chem. Phys. 67 (1977) 5719.
- [14] P. Loubeyre , Phys. Rev. Lett. 58 (1987), 1857.
- [15] 刘福生、 清泉、经福谦,高压物理学报,9(1995),188[F.S. Liu Q. Q. Guo, F. Q. Jing, *Chinese Journal of High Pressure Physics* 9(1995),188(in Chinese)].
- [16] Berne , J. Bruce , Statistical Mechanics , Party B(Plenum press , New York and London , 1977).
- [17] C. W. Gear ,Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations (Prentine-Hall ,Englewood Cliffs ,New Jersey ,1971).
- [18] 李辉、边秀房、李玉忱、刘洪波、陈魁英,原子与分子物理学报,15(1998),521[H.Li X.F.Bian,Y.C.Li,H.B.Liu,K.Y. Chen, Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics,15 (1998),521(in Chinese)].
- [19] 张春斌,高压物理学报,3(1989),51[C.B.Zhang,Chinese Journal of High Pressure Physics 3(1989),51(in Chinese)].

STUDIES ON MANY-BODY INTERACTIONS AND MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS FOR THE HUGONIOT CURVES OF LIQUID ARGON

WANG FAN-HOU¹) YANG CHUAN-LU²) LI XI-JUN¹) JING FU-QIAN¹)

¹ (Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics ,CAEP ,Mianyang 621900)
² (Institute of Atomic and Molecular Physics ,Sichuan University ,Chengdu 610065) (Received 17 March 1999; revised manuscript received 19 April 1999)

ABSTRACT

Because of the fundamental nature of condensed rare gases , their potentials and equations of state have been studied extensively in recent years. In the present work , based on ab initio calculations on many-body interactions , the MSV $\parallel \parallel$ potential proposed by Parson *et al*. for argon system has been modified , and the molecular dynamics method is employed to calculate the Hugoniot curve for liquid argon system. Comparisons are performed between theoretical Hugoniot curve and the experimental measurements. This demonstrates that the coincidence degree between the theoretical and the experimental results is significantly improved.

PACC: 6430; 6780