

# 多体相互作用对高压固氦状态方程的影响<sup>\*</sup>

田春玲<sup>1)†</sup> 刘福生<sup>2)</sup> 蔡灵仓<sup>1)</sup> 经福谦<sup>1)‡</sup>

1) (中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室 绵阳 621900)

2) (西南交通大学高压物理实验室 成都 610031)

3) (西南大学物理系 重庆 400715)

(2005 年 5 月 17 日收到, 2005 年 6 月 24 日收到修改稿)

采用量子化学自洽场方法及原子团簇理论对固氦晶格原子势能进行多体展开, 定量确定了最近邻原子间距  $R$  在 0.26—0.175 nm 之间, 短程的两体到五体相互作用对晶体结合能及压缩特性的贡献, 并对不同间距下多体展开式的截断位置进行了讨论. 结果表明: 当最近邻原子间距  $R$  在 0.26—0.175 nm 之间取值, 在具有 hcp 相结构的晶格中, 氦原子势能的多体展开式是一收敛的交错型级数, 该级数中两体项、四体项为正值, 而三体项、五体项为负值. 当  $R$  在 0.26—0.23 nm 之间取值时, 仅保留级数中两体和三体项就能很好地描述晶格原子势能; 当  $R$  在 0.23—0.20 nm 之间取值, 多体展开式需要展开到四体相互作用项; 当  $R$  在 0.20—0.175 nm 之间取值必须再加入五体项贡献. 考虑到五体相互作用后, 理论计算已能圆满地解释目前固氦等温压缩数据, 其最大压力达 60 GPa.

关键词: 固氦, 状态方程, 多体相互作用

PACC: 6780, 6400

## 1. 引言

氦是自然界中原子结构最简单的元素之一, 利用量子力学理论可以对单个氦原子的结构和光谱特性给出非常精确的描述, 对两个氦原子之间的相互作用势函数也能给出相当准确的预言, 因此, 它自然地成为研究高压下凝聚态物质性质的典型体系之一. 实验上人们利用金刚石对顶砧技术已将固氦压缩至 58 GPa, 压缩率 ( $V_0/V$ ) 接近 6, 与之相应的原子间距已到 0.18 nm 的水平<sup>[1]</sup>. 现有的高压实验数据是进一步揭示高压凝聚态条件下氦原子间相互作用规律的主要依据<sup>[2]</sup>. 在高压条件下, 由于原子间距的缩小, 每一中心原子将与其近邻原子的电子云将发生重叠变化, 不仅两个原子间, 而且三个、四个……原子间将同时存在相互作用<sup>[3,4]</sup>. 此时, 人们不能再简单地用两体相互作用来近似处理凝聚态微观粒子间复杂相互作用, 而通常借助于多体展开方法使问题简化. Chang<sup>[5]</sup>等人曾在两体相互作用(Aziz

势<sup>[6]</sup>, SAPT 势<sup>[7]</sup>)的基础上, 利用  $\text{He}_3$  的三体相互作用 Bruch-McGe (BM)<sup>[8]</sup>, Cohen-Murrel (CM)<sup>[9]</sup> 解析公式, 考虑了三体势对凝聚态氦压缩特性的贡献, 发现在高压区三体势赋予体系过强的软化效应, 必须考虑三体以上的多体势的贡献. 我们的先前研究结果<sup>[10]</sup>表明加入考虑四体势的贡献, 理论模型已经能很好地描述固氦 1—20 GPa 范围实验压缩数据, 但在更高的压力区间四体势赋予体系过强的排斥效应, 此时高阶的多体相互作用应考虑进来. 因此当前尚待解决的一个问题是研究五体分量对固氦压缩性的影响. 此外, 不同密度下多体展开式的收敛性、截断位置如何, 人们仍缺乏了解.

本文采用量子化学自洽场方法与原子团簇理论<sup>[11]</sup>, 对最近邻原子间距为 0.26—0.175 nm 的高压 hcp 氦原子的短程作用势进行多体展开, 定量给出并比较了两体到五体相互作用对固氦原子势能及压缩特性的影响大小, 并对多体展开式的合理截断位置进行了讨论. 本工作采用 gamess 程序完成所有的自洽场 (SCF) 计算, 所选用基函数为 6—311G.

<sup>\*</sup>国家自然科学基金(批准号:10376027), 国防科技实验室基金(批准号:51478678905ZS7501)和武器装备预研基金(批准号:51478030203QT2201), 西南交通大学博士创新基金资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: tcl2003good@eyou.com

## 2. 多体展开方法

### 2.1. 多体势的定义

$n$  个相互作用氢原子构成一团簇  $\text{He}_n$  体系的作用能等于这  $n$  个原子从无穷远处移到当前位置处体系总能量的变化

$$V = E_n(r_1, r_2, \dots, r_n) - nE_0, \quad (1)$$

其中  $E_n(r_1, r_2, \dots, r_n)$  为  $n$  个原子处于  $r_1, r_2, \dots, r_n$  位置时体系的基态总能量,  $E_0$  代表孤立原子的基态能量.  $E_n(r_1, r_2, \dots, r_n)$  可以通过求解体系的薛定谔方程得到. 将团簇  $\text{He}_n$  当作  $n$  个原子核和  $2n$  个电子组成的闭壳层分子处理, 其体系的 Hamilton 算符写作

$$H = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{Ij} \frac{Z_I}{r_{Ij}}, \quad (2)$$

其中  $M_I, Z_I$  分别为氢原子核  $I$  的质量和核电荷数,  $r_{IJ}, r_{ij}$  分别为两个核和两个电子间的距离,  $r_{Ij}$  是原子核  $I$  到电子  $j$  的距离. 该体系的基态能量  $E_n(r_1, r_2, \dots, r_n)$  通过解薛定谔方程求得. 在单电子轨道近似下, 薛定谔方程简化为 Hartree-Fock-Roothaan (HFR) 方程. 后者使用 gamess 程序中 RHF 方法求解. 具体计算时, 选用 6-311G 基函数. 自洽场迭代计算所需的初始轨道由 Hückel 方法选定<sup>[12]</sup>. 对于大量团簇分子的基态能量计算, 本文采用了批处理技术完成.

人们发现由处在位置坐标  $r_1$  和  $r_2$  两个氢原子 1, 2 组成体系的作用能, 用一个两体势就能描述

$$u_2(1, 2) = E_2(r_1, r_2) - 2E_0, \quad (3)$$

其中  $u_2(1, 2)$  代表原子 1, 原子 2 间的两体相互作用. 当另一个原子 3 移近这两个相互作用的原子时, 两个原子的电子云将发生转移变化, 从而引起三体效应. 此时 1, 2, 3 三个氢原子组成体系 ( $\text{He}_3$  团簇) 的作用势能不再等于两两氢原子间的对势相加, 而是有一个剩余项, 即三体相互作用  $u_3(1, 2, 3)$

$$u_3(1, 2, 3) = (E_3(r_1, r_2, r_3) - 3E_0) - \sum_{i < j=1}^3 u_2(i, j). \quad (4)$$

同理, 对于位于  $r_1, r_2, r_3$  和  $r_4$  的四个氢原子组成体系 ( $\text{He}_4$  团簇) 的作用能, 除去所有的两体相互作用 ( $C_4^2$  个), 三体相互作用 ( $C_4^3$  个) 之和的剩余部分被

称为 1, 2, 3, 4 四个原子间的四体相互作用

$$u_4(1, 2, 3, 4) = (E_4(r_1, r_2, r_3, r_4) - 4E_0) - \left( \sum_{i < j=1}^4 u_2(i, j) + \sum_{i < j < k=1}^4 u_3(i, j, k) \right). \quad (5)$$

位于  $r_1, r_2, r_3, r_4$  和  $r_5$  的五个氢原子组成体系 ( $\text{He}_5$  团簇) 的五体势, 定义为体系作用能中除去所有的两体相互作用 ( $C_5^2$  个), 三体相互作用 ( $C_5^3$  个), 四体相互作用 ( $C_5^4$  个) 之和的剩余部分

$$u_5(1, 2, 3, 4, 5) = (E_5(r_1, r_2, r_3, r_4, r_5) - 5E_0) - \left( \sum_{i < j=1}^5 u_2(i, j) + \sum_{i < j < k=1}^5 u_3(i, j, k) + \sum_{i < j < k < l=1}^5 u_4(i, j, k, l) \right). \quad (6)$$

我们采用上述多体势定义方法的目的, 是为了能够用有限大系统的计算结果, 去逼近无限大系统的多体效应.

### 2.2. 晶格原子势能的多体展开方法

固氢晶体中, 任一原子  $O$  对体系短程结合能的贡献主要来自源于它与周围近邻壳层原子的相互作用. 以原子  $O$  及其近邻的  $(n-1)$  原子构成的原子团簇  $\text{He}_n$  作为研究对象. 原子  $O$  与  $(n-1)$  个近邻原子的相互作用  $V_n(O)$  就等于该原子  $O$  从无穷远处移到当前位置  $r_0$  处该团簇分子  $\text{He}_n$  基态能量的变化

$$V_n(O) = E_n(r_0, r_1, r_2, \dots, r_{n-1}) - (E_{n-1}(r_1, r_2, \dots, r_{n-1}) + E_0), \quad (7)$$

其中  $r_0$  为一原子  $O$  在晶格中的实际位置坐标,  $r_1, r_2, \dots, r_{n-1}$  为它相应  $(n-1)$  个近邻原子在晶体中的位置坐标.  $E_n(r_0, r_1, r_2, \dots, r_{n-1})$  为原子  $O$  和它的  $(n-1)$  个近邻原子构成体系的基态能量,  $E_{n-1}(r_1, r_2, \dots, r_{n-1})$  为挖去中心原子  $O$  后它的  $(n-1)$  个近邻原子构成体系  $\text{He}_{n-1}$  的基态能量,  $E_0$  代表孤立氢原子的基态能量.  $E_n(r_0, r_1, r_2, \dots, r_{n-1})$  和  $E_{n-1}(r_1, r_2, \dots, r_{n-1})$  均可用量子化学方法计算出来. 理想情况下, 只有近邻原子数  $(n-1) \rightarrow \infty$  计算得到的原子  $O$  与近邻原子的相互作用  $V_n(O)$  才是原子  $O$  在晶体中的势能. 但由于多体屏蔽效应, 较远壳层中的原子对原子势能贡献可忽略不计. 本工作中  $(n-1)$  的取值问题, 我们将在计算结果中进行具体讨论.

对于一个高压凝聚态体系,其中的每一个原子与其周围的近邻原子都可能存在电子云的重叠以及由此导致的多体相互作用,这些相互作用原子构成一团簇.因此原子  $O$  与其近邻原子间的相互作用  $V_n(O)$ ,可展开为原子  $O$  与近邻原子的两体相互作用、三体、四体、五体...相互作用之和,即

$$\begin{aligned} V_n(O) &= \sum_{i=1}^{n-1} u_2(O, i) + \sum_{i < j=1}^{n-1} u_3(O, i, j) \\ &+ \sum_{i < j < k=1}^{n-1} u_4(O, i, j, k) \\ &+ \sum_{i < j < k < l=1}^{n-1} u_5(O, i, j, k, l) + \dots \\ &= U_2(O) + U_3(O) + U_4(O) \\ &+ U_5(O) + \dots, \end{aligned} \quad (8)$$

其中  $i, j, k, l$  指近邻原子,小写字母  $u_2(O, i), u_3(O, i, j), u_4(O, i, j, k), u_5(O, i, j, k, l)$  分别指中心原子  $O$  与邻近原子的两体、三体、四体、五体相互作用,它们可由定义式(3)–(6)计算得到.大写字母  $U_2(O), U_3(O), U_4(O), U_5(O)$  代表各项对所考虑近邻原子的求和.

上面讨论了晶格原子势能  $V_n(O)$  多体展开计算,而当我们涉及到原子  $O$  对晶体结合能的贡献时,要把该晶格原子势能  $V_n(O)$  作合理分配.如晶格原子势能  $V_n(O)$  中两体势部分  $U_2(O)$ ,属于该原子及其任意一个近邻原子所有.在计算晶体的结合能时为了避免重复累加每一两体相互作用,应在两体项上除以 2.同理原子势能  $V_n(O)$  中三体势部分  $U_3(O)$ ,属于该原子及其任意两个近邻原子所有,在计算体系的结合能时为了避免重复累加应在三体项

上除以 3,以此类推.因此只考虑两体势,则任一原子  $O$  对宏观体系结合能的贡献  $E(O)$  为

$$E(O) = \frac{1}{2} U_2(O). \quad (9)$$

若考虑到三体势,则晶格中任一原子  $O$  对晶体结合能的贡献  $E(O)$  为

$$E(O) = \frac{1}{2} U_2(O) + \frac{1}{3} U_3(O). \quad (10)$$

同理,考虑到四体势,  $E(O)$  的表达式为

$$E(O) = \frac{1}{2} U_2(O) + \frac{1}{3} U_3(O) + \frac{1}{4} U_4(O). \quad (11)$$

考虑到五体势,  $E(O)$  的表达式为

$$\begin{aligned} E(O) &= \frac{1}{2} U_2(O) + \frac{1}{3} U_3(O) \\ &+ \frac{1}{4} U_4(O) + \frac{1}{5} U_5(O). \end{aligned} \quad (12)$$

### 3. 计算结果

#### 3.1. 近邻原子数的选取

实验表明在高压下固氮处于 hcp 或 fcc 晶体结构,我们的计算表明两种晶型的结果几乎一致,现以 hcp 为例,给出有关结论.选定 hcp 晶体中的任一原子  $O$  为研究对象后,将其近邻壳层的原子依此纳入(最近邻壳层原子数为 12,次近邻壳层原子数 6,依次近邻壳层原子数分别为 2, 18, 12, ...),计算原子  $O$  与它们的相互作用势能  $V_n(O)$ .图 1 给出了不同的两个原子间距下( $R = 0.2\text{nm}, 0.175\text{nm}$ )时由方程(8)计算所得到  $V_n(O)$ ,以及由(9)式计算得到它的各

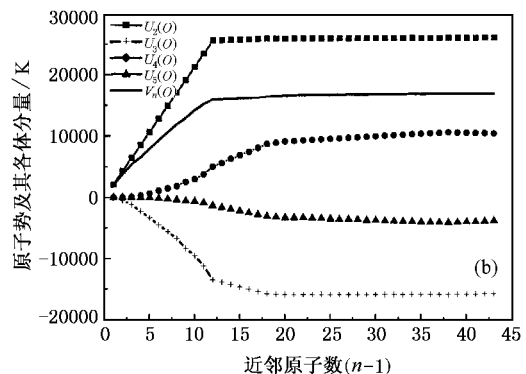
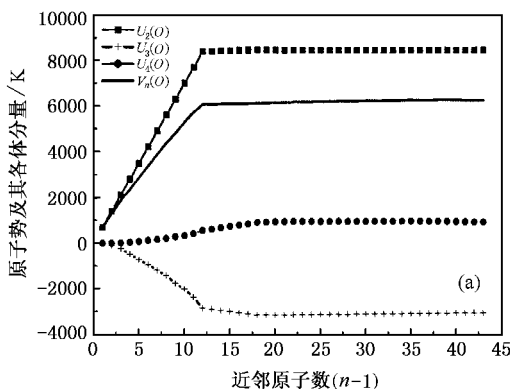


图 1 hcp 晶格原子势能及其各多体展开分量的收敛变化趋势((a)  $R = 0.20\text{nm}$  只需考虑到四体势贡献, (b)  $R = 0.175\text{nm}$  五体势贡献较为重要)

个分量随近邻原子数增加而变化的趋势. 随着所考虑近邻原子数的增多, 原子  $O$  与它们的相互作用  $V_n(O)$  趋于一收敛值, 即晶格原子势能. 对 hcp 晶格原子势能的贡献主要来自晶格原子与其最近邻壳层中 12 个原子的相互作用. 随着所考虑近邻原子数的增多各体分量也表现出良好的收敛性. 其中两体项  $U_2(O)$  收敛最快, 一般只需考虑中心原子  $O$  与第一壳层中最近邻 12 个原子的相互作用就达到饱和; 而高阶多体项如四、五体项  $U_4(O), U_5(O)$  收敛相对慢一些, 在目前研究原子间距范围, 考虑最近邻三个壳层中 20 个原子的贡献各高阶多体项基本达到饱和值, 对于原子间距较大的情形 ( $R \geq 0.24\text{nm}$ ), 只考虑最近邻壳层中 12 个原子的贡献也能得到很好的近似结果.

### 3.2. 各个原子间距下的多体相互作用贡献

在本工作所研究的原子间距范围, hcp 晶格原子势能的多体展开级数是一收敛的交错级数(见表 1 第 4—第 7 列), 其中两体势、四体对原子势能和结合能的总贡献为正, 而三体势、五体势的总贡献为负. 同一原子间距下, 多体展开项随项次的升高其绝对值变小, 即  $|U_2(O)| > |U_3(O)| > |U_4(O)| > |U_5(O)|$ . 随原子间距的减小, 各多体分量的重要性逐步体现出来. 对原子势能进行多体展开式时, 展开级数收敛越快, 截断越早计算越省时. 在不同的密度条件下多体展开式在什么地方截断较为合理仍是目前一个尚待回答的问题. 我们令  $S_K$  代表多体展

开级数中两体项到第  $K$  体项之和, 即  $S_K = \sum_{i=2}^K U_i(O)$ , 并在  $S_K$  充分逼近  $V_n(O)$  时对多体展开级数进行截断. 多体展开式在各项的截断精度见倒数第 4—第 1 列. 随着原子间距的逐步减小, 多体展开式需要在高次项截断才能与原子势能  $V_n(O)$  充分逼近. 本文中所选取截断误差在  $\pm 3\%$  以内. 对于整个研究区间, 我们发现: 原子间距在  $0.26—0.23\text{nm}$  间取值时, 仅保留级数中两体和三体项就能很好地描述晶格原子势能; 当  $R$  在  $0.23—0.20\text{nm}$  之间取值, 多体展开式在四体项截断较合理; 当  $R$  小于  $0.20\text{nm}$  时, 五体相互作用变得较为重要,  $0.20—0.175\text{nm}$  区间多体展开式在五体项截断已具有较高的精度. 在  $R = 0.20\text{nm}$  时, 若只考虑到四体势贡献, 多体展开式截断精度不够 ( $S_4/V_n(O) = 105.2\%$ ), 导致晶格结合能  $E(O)$  的值被高估为  $5236.4\text{K/原子}$ . 加入五体势贡献后多体展开式截断精度提高 ( $S_5/V_n(O) = 101.3\%$ ), 得到其更确切的值  $5164.8\text{K/原子}$ . 五体贡献在晶格结合能中所占的比例为  $-1.4\%$ . 随着原子间距的减小五体贡献越来越重要, 在  $R = 0.175\text{nm}$  时多体展开式在四体项截断精度较低 ( $S_4/V_n(O) = 116.77\%$ ), 加入五体贡献后多体展开式已能充分地逼近原子势能的值 ( $S_5/V_n(O) = 97.1\%$ ); 整个五体势对晶格结合能的贡献为  $-650.6\text{K/原子}$ , 在晶格结合能中五体贡献所占的比例已提高到  $-7\%$  左右.

表 1  $R = 0.26—0.175\text{nm}$  时 hcp 氮原子晶格势能及各体分量, 能量单位 K

$R/\text{nm}$	$n-1$	$V_n(O)$	$U_2(O)$	$U_3(O)$	$U_4(O)$	$U_5(O)$	$S_2/V_n(O)$	$S_3/V_n(O)$	$S_4/V_n(O)$	$S_5/V_n(O)$
0.175	20	16571.3	26082.1	-15887.0	9141.3	-3253.0	1.574	0.615	1.167	0.971
0.18	20	13621.9	20867.6	-11600.1	5956.9	-1698.6	1.532	0.68	1.118	0.993
0.185	20	11188.3	16680.5	-8435.9	3841.3	-828.7	1.491	0.737	1.080	1.006
0.19	20	9180.6	13322.1	-6109.1	2447.2	-358.3	1.451	0.786	1.052	1.013
0.20	20	6160.1	8475.0	-3160.2	949.1		1.376	0.863	1.017	
0.21	20	4109.6	5371.8	-1599.7	335.5		1.307	0.918	1.000	
0.22	20	2721.7	3389.2	-787.4	99.0		1.245	0.956	0.992	
0.23	20	1786.0	2125.1	-372.3	16.0		1.190	0.981	0.990	
0.24	12	1159.5	1324.3	-167.3			1.142	0.998		
0.25	12	739.9	813.1	-69.7			1.099	1.005		
0.26	12	462.3	489.2	-23.9			1.058	1.006		

将表 1 中的 4—7 列数据代入方程(9)—(12)式,可以得到在多元展式不同项截断的固氮结合能曲线.对结合能进行体积微分,并考虑到零点振动及长程关联能的贡献<sup>[10]</sup>,可以得到固氮压缩范围在 2.5—7.5 cm<sup>3</sup>/mol 内的零温物态方程,并将它们与现有的实验数据比较(见图 2).在 1—5GPa 以下的压缩区域,考虑到三体势的负压效应,理论值与实验值有很好的一致性,在 5GPa 以上的压缩区域,四体相互作用明显地修正了三体势的负压效应,并使理论值与实验值在 20GPa 以下压缩区域有很好的一致性.在 20GPa 以上的压缩区域五体势的贡献突出,考虑到五体势的贡献能够满意地解释固氮目前已有静高压实验数据,理论与实验一致性延伸到

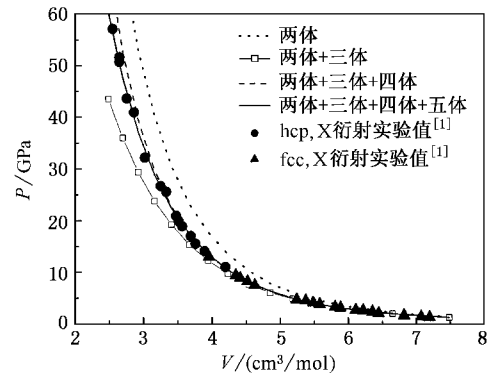


图 2 固氮理论零温状态方程与实验数据比较  
60 GPa. 在更高压缩区间,五体以上的多体相互作用将变得很重要.

- [ 1 ] Loubeyre P ,Le Toullec , Pinceaux P 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2272  
 [ 2 ] Chen Q F ,Sun Z H , Cai L C , Jing F Q 2001 *Chin. Phys.* **10** 1144  
 [ 3 ] Liu F S 1996 *J. Phys. B* **28** L663—666  
 [ 4 ] Wang F H , Yang C L , Li X J , Jing F Q 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 114 ( in Chinese ) 王藩侯、杨传路、李西军、经福谦等 2000 物理学报 **49** 114 ]  
 [ 5 ] Chang S Y , Boninsegni M 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 2629  
 [ 6 ] Aziz R A , Nain V P S , Carley J S *et al* 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 4330  
 [ 7 ] Korona T , Williams H L , Bukowski R *et al* 1997 *Chem. Phys.* **106**

5109

- [ 8 ] Bruch L M , McGee I J 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 409  
 [ 9 ] Cohen M J , Murrel J N 1996 *Chem. Phys. Lett.* **260** 371  
 [ 10 ] Tian C L , Liu F S , Cai L C , Jing F Q 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1218 ( in Chinese ) 田春玲、刘福生、蔡灵仓、经福谦 2003 物理学报 **52** 1218 ]  
 [ 11 ] Cai L C , Liu F S , Jing F Q 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 279 ( in Chinese ) 蔡灵仓、刘福生、经福谦 1999 物理学报 **48** 279 ]  
 [ 12 ] Schmidt M W , Baldrige K K , Boatz J A *et al* 1993 *J. Comput. Chem.* **14** 1347

# Many-body contributions to the equation of state for highly compressed solid helium

Tian Chun-Ling<sup>1)†</sup> Liu Fu-Sheng<sup>3)</sup> Cai Ling-Cang<sup>1)</sup> Jing Fu-Qian<sup>1)✉</sup>

<sup>1)✉</sup> *Lab. of Shock Wave and Detonation Physics Research, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*

<sup>2)✉</sup> *Institute of Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China*

<sup>3)✉</sup> *Department of Physics, Southwest Normal University, Chongqing 400715, China*

( Received 17 May 2005 ; revised manuscript received 24 July 2005 )

## Abstract

To investigate the significance of various many-body effects on the equation of state (EOS) of solid helium, the interaction energy of hcp crystal structure is expanded as a sum of two- to five-body potentials in the present work. Each short-range many-body term between helium atom clusters is computed by means of Hartree-Fock (HF) self-consistent-field (SCF) method. It is indicated that at high densities the many-body expansion formula is an alternative series, in which two-, and four-body terms are positive, whereas three- and five-body terms are negative. According to such an expansion of crystal interaction energy, the equation of state of solid helium at 0 K is obtained. The specific characteristics of each of the up to five-body contributions in highly compressed helium are discussed. Between 0.26 to 0.23 nm, the interaction energy may be well described by two- and three-body interactions. Over a distance range 0.23—0.20 nm, truncated many-body expansion after the four-body term recovers the main part of atomic potential energy. Below 0.20 nm the five-body contributions have to be included. The sum of two- to five-body term accurately reproduces the atomic potential energy from 0.20 to 0.175 nm. The inclusion up to five-body potential satisfactorily describes the available experimental data from 7.5 to 2.5 cm<sup>3</sup>/mol, corresponding to 1—60 GPa.

**Keywords** : solid helium, equation of state, many-body interactions

**PACC** : 6780, 6400

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10376027 ), the Foundation of National Scientific and Technological Laboratory of China ( Grant No. 51478678905ZS7501 ), Advanced Research Foundation for National Defence and Doctor's Foundation of Southwest Jiaotong University ( Grant No. 51478030203QT2201 ).

† E-mail : tcl2003good@eyou.com