

## 固氮物态方程的关联量子化学计算\*

武娜<sup>1)</sup> 杨皎<sup>1)</sup> 肖芬<sup>1)</sup> 蔡灵仓<sup>2)</sup> 田春玲<sup>1)†</sup>

1) (西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

2) (中国工程物理研究院流体物理所, 绵阳 621900)

(2013年10月28日收到; 2014年3月17日收到修改稿)

运用多体展开理论和量子化学方法——超分子单、双(三重)激发微扰处理耦合簇CCSD(T)方法,首次系统地计算了面心立方固氮在较宽(从晶格平衡位置到体积压缩率超过3倍)区间的两体、三体和四体相互作用对结合能和物态方程的贡献大小,包括Hartree-Fock自洽场项和范德瓦耳斯长程关联作用项;并与实验数据进行比较.结果表明,在考虑到两体、三体、四体相互作用能后,多体展开理论以及CCSD(T)方法对平衡位置结合能测量数据0—130 GPa整个研究区间的实验物态方程数据都做出令人满意的描述.

**关键词:** 结合能, CCSD(T)方法, 物态方程, 固氮

**PACS:** 61.50.Lt, 64.30.Jk

**DOI:** 10.7498/aps.63.146102

## 1 引言

氮元素作为探测太阳、地球及其他星体起源和演化的物质,其物态方程对天体物理研究十分重要<sup>[1]</sup>.由于具有相对简单的满壳层电子分布结构,氮的理论计算也成为人们关注的对象.近年,利用金刚石对顶砧技术,氮在室温下已被压缩至130 GPa<sup>[2]</sup>,体积压缩比超过3倍.该实验数据为人们认识氮原子间的多体相互作用势提供了依据.对于两个氮原子间的两体相互作用研究,最具权威性的是Aziz和Slaman<sup>[3]</sup>提出的半经验Hartree-Fock dispersion (HFD-B)势.对于三原子间的相互作用,Loubeyre<sup>[4,5]</sup>给出了一个与三原子构型有关的表达式;2007年Freiman和Tretyak<sup>[6]</sup>对该三体势参数做微调,并用来预言固氮的高压压缩性.但是用Aziz的两体势和Freiman的三体势计算的氮压缩线,在高压区其理论压强值明显低于实验值.因此,我们一方面有必要通过量子化学计算来检测该经验三体势的准确性,另一方面有必要探索高阶多体相互作用在固氮中的贡献.

由于惰性气体元素依靠范德瓦耳斯键结合成分子晶体,而密度泛函理论方法<sup>[7-9]</sup>并不能可靠地描述长程色散力<sup>[10]</sup>,该作用在压强不太高的情况下,对晶体的性质起决定作用.为了准确地描述分子间的长程范德瓦耳斯力,需要采用高水平的全电子波函数的关联量子化学计算方法.其中,单、双(三重)激发做微扰处理的耦合簇CCSD(T)方法,四阶Møller-Plesset (MP4)微扰理论被用来研究一对惰性气体元素原子的两体相互作用<sup>[11-13]</sup>.但以上方法推广到惰性气体元素晶体性质的研究是计算物理中极具挑战性的课题之一,因为随着电子数的增多,计算量将急剧增加.在CCSD(T)水平上,其计算量与体系电子数的7次方成正比.

人们可借助多体展开理论,将宏观晶体结合能计算分解为大量各种构型的原子团簇相互作用能的计算.如Rosciszewski等<sup>[14]</sup>将零压下的惰性气体元素晶体的结合能分解成两体、三体和四体相互作用的贡献,并用量子化学计算方法估计了晶体中最近邻壳层的等腰三角形和等边三角形的三原子构型的三体相互作用,以及一种四原子构型——正四面体团簇的四体相互作用能.然而,多体相互作

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CB808201)和重庆市自然科学基金(批准号: CSTC2009BA4005)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: tclswn@163.com

用在高压下的贡献更为重要, 而且仅考虑晶体中的某个原子团簇构型的多体势贡献是不全面的.

本文采用CCSD(T)方法对高压下固氮的结合能进行多体展开; 并针对晶体中的所有的三原子、四原子团簇构型进行从头计算, 如近邻的3个壳层中所有的三原子团簇结构, 以及近邻的2个壳层所有的四原子团簇构型. 在同一水平的量子化学计算基础上, 研究从常压到百万大气压范围固氮中两体、三体以及四体相互作用对体系结合能以及物态方程的影响, 包括Hartree-Fock自洽场(SCF)部分和范德瓦耳斯长程关联部分.

## 2 理论模型与计算方法

晶体结合能可通过多体展开分解为两体能及多体能, 它们都是体积 $V$ 的函数, 即

$$E(V) = E_2(V) + E_3(V) + E_4(V) + \dots, \quad (1)$$

其中 $E_n(V)$  ( $n = 2, 3, 4, \dots$ )代表结合能 $n$ 体分量. 这些 $n$ 体势能可通过对晶格中任一原子 $O$ 与其 $N$ 个近邻原子间 $n$ 体相互作用求和得到<sup>[15]</sup>, 即

$$\begin{aligned} & E_2(V) + E_3(V) + E_4(V) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N u_2(o, i) + \frac{1}{3} \sum_{i<j}^N u_3(o, i, j) \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{i<j<k}^N u_4(o, i, j, k), \end{aligned} \quad (2)$$

这里的 $i, j, k$ 表示近邻原子;  $u_2, u_3, u_4$ 分别代表两体、三体、四体作用. 其中, 中心原子 $O$ 与任一近邻原子 $i$ 间的两体相互作用可通过下式得到:

$$u_2(o, i) = E(r_o, r_i) - 2E_o, \quad (3)$$

$E(r_o, r_i)$ 表示原子 $O, i$ 分别位于 $r_o, r_i$ 时两原子团簇的基态能量;  $E_o$ 代表一个孤立原子的基态能量. 当第三个原子靠近两个相互作用的原子时, 两个原子的电子云分布将发生变化, 从而引起三体效应. 三体势定义为三个原子的势能与体系所有两体势能之差, 即

$$\begin{aligned} u_3(o, i, j) &= E(r_o, r_i, r_j) - 3E_o - u_2(o, i) \\ &- u_2(o, j) - u_2(i, j). \end{aligned} \quad (4)$$

同理,  $O, i, j, k$ 四原子间的四体相互作用 $u_4(o, i, j, k)$ 可表示为

$$u_4(o, i, j, k)$$

$$\begin{aligned} &= E(r_o, r_i, r_j, r_k) - 4E_o - [u_3(o, i, j) \\ &+ u_3(o, i, k) + u_3(o, j, k) + u_3(i, j, k)] \\ &- [u_2(o, i) + u_2(o, j) + u_2(o, k) + u_2(i, j) \\ &+ u_2(i, k) + u_2(j, k)], \end{aligned} \quad (5)$$

其中 $E(r_o, r_i, r_j)$ 是三个氮原子分别处于 $r_o, r_i, r_j$ 位置时原子团簇的基态能量;  $E(r_o, r_i, r_j, r_k)$ 是四个氮原子分别位于 $r_o, r_i, r_j, r_k$ 时的团簇基态能量. 本文将在CCSD(T)计算水平上采用相同基函数描述体系每个电子波函数, 得到所有团簇的基态能量以求出 $n$ 体作用势.

由于固态惰性气体是弱键体系, 该类固体的零点振动能不可忽略<sup>[14]</sup>. 本文采用爱因斯坦近似来考虑固氮晶格的零点振动, 根据爱因斯坦晶格理论<sup>[16]</sup>, 晶格的零点振动能可表示为

$$E_{ZPV}(V) = \frac{3}{2} \hbar \omega(V), \quad (6)$$

其中 $\omega(V)$ 是零点振动频率. 计算时选定体积, 并将所有近邻原子冻结, 只考虑中心原子在周围最近邻原子作用下的振动, 根据中心原子势能随振动位移的变化关系得到.

实际求解过程中, 我们运用GAMESS<sup>[17]</sup>计算程序完成所有晶体氮中基态能量的计算, 所选用的基函数为aug-cc-pVQZ (augmented correlation consistent quadruple zeta). 其中两体能考虑了60000个近邻原子贡献; 对三体、四体则分别考虑中心原子与其前三个、前两个近邻壳层原子的相互作用.

温度为 $T$ 时, 晶体物态方程(压强-体积的关系)为<sup>[16]</sup>

$$\begin{aligned} P(V) &= - \frac{dE(V)}{dV} + \frac{\gamma(V)}{V} \\ &\times \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{1}{2} \cdot \omega(V) + \frac{\omega(V)}{e^{\omega(V)/k_B T} - 1} \right], \end{aligned} \quad (7)$$

其中第一项为原子间相互作用能的贡献, 第二、三项是利用根据爱因斯坦谐振模型得到的零点振动和热振动对压强的贡献,  $\gamma(V)$ 是格林艾森参数.

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 基矢的选取

我们分别采用aug-cc-pVTZ和aug-cc-pVQZ基函数计算了两个氮原子间的相互作用能, 并与前人的理论结果比较(图1). 较大的aug-cc-pVQZ基

矢计算得到的两体势与 Aziz 两体势以及 MP4 结果最为接近, 在平衡位置处得到的理论计算结果与半经验 Aziz 两体势的符合度可达 92%. 因此, aug-cc-pVQZ 基矢被用来计算两体势以及三体势、四体势. 由于氮多体势计算涉及的超分子体系较大, 而且已用较大基矢对电子的波函数进行了展开, 本工作没有考虑 BSSE (basis set superposition error) 校正.

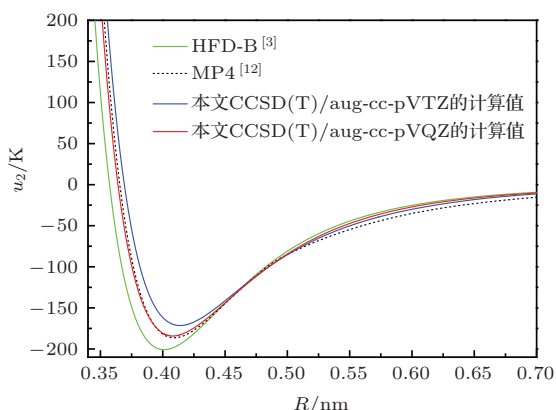


图1 (网刊彩色) 不同基矢计算的氮两体势

### 3.2 团簇的构型

面心立方晶格结构是固氮晶体在较宽压强区的稳定相. 我们对固氮<sup>[15]</sup>的研究发现, 晶体中三体作用对结合能的主要贡献来源于中心原子与其最近邻壳层原子间的作用, 因此本工作主要研究中心原子与其前三个近邻壳层的 42 个原子间的三原子相互作用. 此时需要考虑的三原子团簇共有 861 ( $C_{42}^3$ ), 它们分属于 25 种不同的独立三角形构型, 几何构型参数见表 1. 表中倒数第二列  $R_P$  是三角形三条边长和的三分之一, 最后一列  $N_G$  是考虑到前三个近邻壳层时该三原子构型出现的次数. 构型 1, 2 均为等边三角形, 但边长较大的构型 2 情况出现在近邻原子分布在次近邻壳层. 后面计算结果表明在所有的构型中对总的三体能贡献最大的是构型 1 (等边三角形)、构型 6 (等腰直角三角形) 和构型 23 (线型三角形), 它们的边长都较小, 都存在于最近邻壳层.

本文对四体势的计算主要集中于 fcc 晶格中前两个近邻壳层原子间的四原子相互作用, 而且只考虑中心原子与 18 个近邻原子的相互关系, 此时所需考虑的四原子团簇共有 816 ( $= C_{18}^4$ ) 组. 就这些构型的几何结构而言, 816 组四原子构型属于 27 个不同构型<sup>[18]</sup>.

表 1 fcc 晶格中  $Kr_3$  团簇的几何参数

构型	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$R_P$	$N_G$
1	60	60	60	1.000	24
2	60	60	60	1.732	24
3	54.7	54.7	70.5	1.821	12
4	49.8	49.8	80.4	1.900	48
5	48.2	65.9	65.9	1.626	72
6	45	45	90	1.138	36
7	45	45	90	1.609	12
8	40.2	40.2	99.6	2.037	48
9	35.3	54.7	90	1.382	72
10	35.3	35.3	109.5	2.098	12
11	33.6	73.2	73.2	1.488	72
12	30	30	120	1.244	72
13	30	60	90	1.577	48
14	30	30	120	2.155	24
15	29.2	36.7	114.1	1.931	48
16	25.4	47.9	106.8	1.656	48
17	24.1	24.1	131.8	2.209	24
18	19.5	35.3	125.3	1.727	24
19	18.4	26.6	135	1.550	24
20	16.8	16.8	146.4	2.260	24
21	15.8	19.5	144.7	2.049	24
22	10.9	19.1	150	1.793	48
23	0	0	180	1.333	6
24	0	0	180	1.886	3
25	0	0	180	2.309	12

$\theta_1, \theta_2, \theta_3$  是三角形的内角, 单位度;  $R_P$  是三条边长求和后的三分之一, 以最近邻原子间距  $R$  为单位.

### 3.3 结合能

表 2 中 1—8 列给出了由 (1)—(5) 式得到的 fcc 固氮在不同最近邻原子间距  $R$  (相应的摩尔体积为  $V$ ) 下结合能分量  $E_2, E_3, E_4$  的贡献以及总结合能  $E$ , 包括 Hartree-Fock 自洽场能量部分 (SCF) 及关联能量部分. 可见看出, 固氮总的自洽场能为正值, 总关联能为负值. 其中, 自洽场能量部分和关联能部分的多体展开级数都具有良好的收敛性; 从数值大小来看, 两体能总比三体能大, 而三体贡献又大于四体项. 关联能多体展开级数是交错型的, 其中两体势、四体势关联能贡献为负, 而三体关联能的总贡献为正. 三体、四体关联能的引入总体上是减少了两体关联能的吸引贡献. 关联能在低密度区起决定作用, 即便体积减小到  $12.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (压缩率为 2.1 倍) 时, 关联能在数量上抵消 40% 左右的短程自洽场能. 随着体积减小, 三体总体表现为负效应, 四体总体为正效应. 三体能缓和了两体势

对结合能的排斥贡献, 但随原子间距变小引入了过多的吸引效应, 需要进行修正. 四体能数值虽然最小, 但它可以平衡三体能对结合能过大的负效应. 如最近邻原子间距为 0.28 nm 时, 相应体积为 9.3 cm<sup>3</sup>/mol 时两体对结合能的贡献为 121.6%, 考虑三体后可带来 26.6% 的负修正, 大大提高了对结合能描述的准确性, 但也贡献了过多的负能, 此时四体贡献了 3.3% 的正能, 可抵消部分三体相互作用, 其值虽小却不可忽略.

本文采用爱因斯坦模型 ((6) 式) 对各个体积下的零点振动能的计算结果见图 2. 本文得到的零

点振动能曲线在高密度区较文献 [6] 的值略高, 在体积为 6 cm<sup>3</sup>/mol 时, 本文的计算值比后者高了约 90 K, 但这点差别对零点振动压强的计算影响甚微. 在平衡位置 ( $R = 4.0 \text{ \AA}$ ) 等 [3,14] 本文的计算值 70.3 K 更接近 Rosciszewski 等 [14] 的结果 (67.8 K), 但文献 [6] 的理论结果比其高 13%. 在晶格的平衡位置, 考虑了两体、三体、四体的自洽场项和关联项的贡献并加入零点振动能后, 我们得到固氮结合能值为 -1362.1 K, 与实验值 -1364.6 K [19] 非常接近. 可见, 本文结合能计算结果的精确性较高.

表 2 fcc 结构固氮的各多体分量对结合能的贡献

$R/\text{nm}$	$V/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_2/\text{K}$		$E_3/\text{K}$		$E_4/\text{K}$		$E/\text{K}$	
		SCF 部分	关联部分	SCF 部分	关联部分	SCF 部分	关联部分	SCF 部分	关联部分
0.21	3.944	515488.1	-44580.4	-371803.4	30297.5	236225.1	-20762.6	379909.8	-35045.5
0.22	4.534	379959.0	-37200.5	-232715.1	24041.4	128187.9	-14565.1	275431.8	-27724.2
0.23	5.181	279309.0	-31185.7	-145802.5	18845.0	68949.0	-10264.9	202455.5	-22605.6
0.24	5.887	204694.1	-26247.5	-91500.8	14609.8	36806.0	-7196.4	149999.3	-18834.1
0.25	6.653	149510.6	-22167.7	-57534.7	11237.9	19515.6	-5008.6	111491.5	-15938.4
0.26	7.484	108813.8	-18778.9	-36248.6	8597.2	10284.5	-3465.3	82849.7	-13647.0
0.27	8.381	78897.2	-15951.2	-22879.3	6545.1	5389.1	-2385.6	61407.0	-11791.7
0.28	9.348	56982.3	-13582.0	-14463.3	4956.0	2808.8	-1634.0	45327.8	-10260.0
0.29	10.385	40989.1	-11590.2	-9153.5	3731.0	1456.1	-1113.1	33291.7	-8972.3
0.31	12.686	20946.9	-8490.0	-3672.4	2082.3	383.9	-510.6	17658.4	-6918.3
0.33	15.303	10523.8	-6263.2	-1470.2	1143.7	96.2	-240.0	9149.8	-5359.5
0.35	18.257	5196.1	-4650.4	-583.0	618.0	20.1	-126.0	4633.2	-4158.4
0.37	21.569	2520.8	-3474.1	-226.5	325.7	0.4	-79.5	2294.7	-3227.9
0.38	23.366	1744.1	-3009.5	-139.4	233.4	-2.8	-66.9	1601.9	-2843.0
0.40	27.253	823.8	-2268.6	-50.9	116.6	-4.6	-49.5	768.3	-2201.5

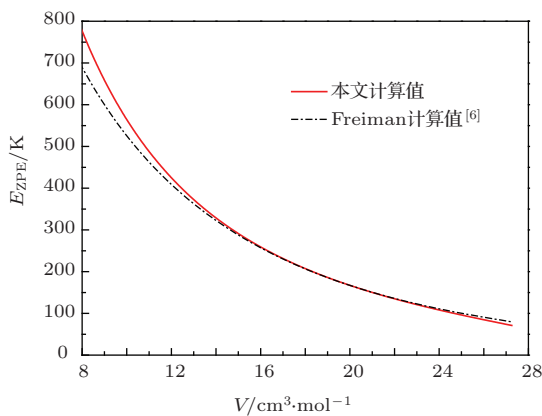


图 2 (网刊彩色) 固氮零点振动能随体积的变化关系

### 3.4 物态方程

根据 (7) 式我们获得了固氮的室温物态方程, 并与实验结果及其他两体势、三体势的计算结果 [20,21] 比较, 见图 3. 其中, 采用两体势计算室温压缩线除了 1—2 GPa 低压区外总高于实验测量值; 加入三体势后计算结果在 30 GPa 以下区域与实验数据相符, 在该压强区内, 实验结果较多且有一定的分散性, 但以最新的 Jephcoat 实验数据最准确. 随着压缩度的增加, 三体势赋予体系过强的软化效应, 理论压缩线明显低于实验值; 包括 Freiman

采用 Aziz 两体及其三体势计算的压缩线也明显低于实验值. 在加入四体势的贡献后, 本文对目前整个实验范围 (0—130 GPa) 内的测量数据做出了圆满解释. 可以预见, 在更高压缩区间, 人们还应考虑五体势等高阶项的影响.

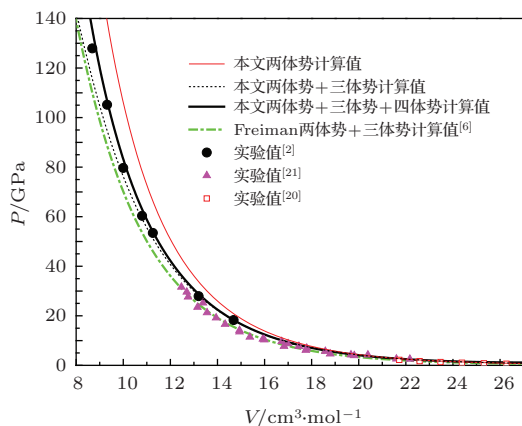


图3 (网刊彩色)  $T = 300\text{ K}$  时固氮的压缩线

综上所述, 我们采用 aug-cc-pVQZ 基函数和 CCSD (T) 关联量子化学计算方法系统地研究了较宽压强区间固氮晶体中两体、三体和四体相互作用对结合能和物态方程的贡献, 包括 Hartree-Fock 自洽场项和范德瓦耳斯长程作用项. 本文给出了固氮分子间的相互作用随压缩率的变化关系, 精确地解释了目前已有的结合能以及物态方程实验数据.

### 参考文献

[1] Pepin R O 1991 *Icarus* **92** 2  
 [2] Jephcoat A P 1998 *Nature* **393** 355

[3] Aziz R A, Slaman M J 1986 *Molecul. Phys.* **58** 679  
 [4] Loubeyre P 1988 *Phys. Rev. B* **37** 5432  
 [5] Loubeyre P 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 1857  
 [6] Freiman Y A, Tretyak S M 2007 *Low Temperat. Phys.* **33** 545  
 [7] Qian P, Liu J L, Shen J, Bai L J, Ran Q, Wang Y L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 126001  
 [8] Li Z J, Li J H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2951  
 [9] Dong C 2006 *Chin. Phys. B* **15** 3005  
 [10] Schwerdtfeger P, Gaston N, Krawczyk R P, Tonner R, Moyano G E 2006 *Phys. Rev. B* **73** 064112  
 [11] Slavicek P, Kalus R, Paska P, Odvarkova I, Hobza P, Malijeovsky A 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 2102  
 [12] Tao F M 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 2407  
 [13] Hellmann R, Bich E, Vogel E 2008 *Molecul. Phys.* **106** 133  
 [14] Rosciszewski K, Paulus B, Fulde P, Stoll H 2000 *Phys. Rev. B* **62** 5482  
 [15] Tian C L, Liu F S, Cai L C, Jing F Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 764 (in Chinese) [田春玲, 刘福生, 蔡灵仓, 经福谦 2006 物理学报 **55** 764]  
 [16] Huang K, Han R Q 1988 *Solid State Physics* (1st Ed.) (Beijing: Higher Education Press) p137 (in Chinese) [黄昆, 韩汝琦 1988 固体物理学 (第1版) (北京: 高等教育出版社) 第137页]  
 [17] Gordon M S, Jensen J H, Koseki S, Matsunaga N, Nguyen K A, Su S, Windus T L, Dupuis M, Montgomery J A 1993 *J. Comput. Chem.* **14** 1347  
 [18] Tian C L, Wu N, Liu F S, Saxena S K, Zheng X R 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 044108  
 [19] Schwalbe L A, Crawford R K, Chen H H, Aziz R A 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 4493  
 [20] Anderson M S, Swenson A C 1974 *J. Phys. Chem. Solids* **36** 145  
 [21] Polian A, Besson J M, Grimsditch M, Grosshans A W 1988 *Phys. Rev. B* **39** 1332

# Equation of state of solid krypton from correlated quantum chemistry calculations\*

Wu Na<sup>1)</sup> Yang Jiao<sup>1)</sup> Xiao Fen<sup>1)</sup> Cai Ling-Cang<sup>2)</sup> Tian Chun-Ling<sup>1)†</sup>

1) (School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)

2) (Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

( Received 28 October 2013; revised manuscript received 17 March 2014 )

## Abstract

The two-, three- and four-body interaction energies in face-centered cubic (fcc) krypton are evaluated using the many-body expansion method and the coupled cluster theory with full single and double excitations plus perturbative treatment of triples, and both self-consistent-field (SCF) Hartree-Fock energy and correlation one are accurately determined in a wide volume range (from 27 to 4 cm<sup>3</sup>/mol). All different three- and four-atom clusters existing in the first three and two nearest and two neighbor shells of fcc lattice are considered. It is found that the three-body interaction energy is positive at low compression, where the dispersive forces play a dominant role, with increasing the compression the three-body contribution becomes attractive, and the SCF energy overwhelms the dispersive one. At pressures higher than 30 GPa, the four-body contribution becomes important and significantly cancels the over-softening effects of the three-body potential. It shows that the combination of the four-body effects with two- and three-body interactions leads to an excellent agreement with the measurements from the equation of state in the whole experimental range of 0–130 GPa.

**Keywords:** cohesive energy, CCSD (T), equation of state, solid krypton

**PACS:** 61.50.Lt, 64.30.Jk

**DOI:** 10.7498/aps.63.146102

---

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB808201) and the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant No. CSTC2009BA4005)

† Corresponding author. E-mail: [tclswn@163.com](mailto:tclswn@163.com)