

四体相互作用对固氮压缩特性的贡献

田春玲^{1,2)} 刘福生¹⁾† 蔡灵仓³⁾ 经福谦^{1,3)}

¹⁾ 西南交通大学高压物理实验室, 成都 610031)

²⁾ 西南师范大学物理系, 重庆 400715)

³⁾ 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理爆轰物理实验室, 绵阳 621900)

(2002 年 7 月 16 日收到, 2002 年 9 月 4 日收到修改稿)

运用从头计算自洽场方法和原子团簇理论计算了高压下固氮原子间的四体势分量. 计算结果表明四体分量对结合能的贡献为正, 随着压缩度增大四体势的贡献比例变大. 采用两体、三体、四体势和 Aziz 吸引势计算固氮零温状态方程并与实验测量相比较, 结果表明两体势对固氮的压缩性贡献了过多的正效应, 加入三体分量的修正, 仅在低于 10 GPa 时理论值与实验值相符很好, 但考虑了四体势修正后能将理论值与实验值符合程度提高到 27 GPa.

关键词: 状态方程, 固氮, 四体势, 从头计算

PACC: 6430, 6780, 3420

1. 引言

氮是土星、木星、天王星的主要组成物质, 研究它的高压状态方程对于揭示这些星体的内部结构具有重要意义^[1,45]. 实验上人们利用金刚石对顶砧技术, 已将固氮压缩至 58 GPa, 体积压缩比达到五倍以上^[2]. 如此高的压缩度下, 对于固氮所表现出的压缩特性至今仍未从理论上做出满意解释^[3]. 高压条件下氮原子分布紧密, 不仅两个原子间存在相互作用, 三个、四个……多个原子间也将同时存在相互作用. 多体效应的存在将在很大程度上影响高密度物质的性质^[4,5]. 研究零温状态方程时, 可采用 linear-muffintin-orbitals (LMTO) 能带论方法计算固体的总能量随体积的变化关系^[6], 然而 LMTO 方法并不能直接给出氮原子间各多体相互作用分量对总能量的贡献. 与此相反, 多体展开方法将复杂的多体作用问题简化成对一些由少数原子构成团簇的处理, 近而由多体势获得体系的总能量, 相比之下具有一定的优越性. 特别是对于氮元素, 由于其简单的电子结构, 人们可以对 He_n 集团进行较为可靠的量子力学处理. Novaro 和 Beltran-Lopez 利用 SCF-LCAO-MO 近似对三个氮原子 He_3 体系的几种特殊构型的三体势

进行了计算^[7], Bruch 和 McGee 将他们的计算结果拟合成一个解析公式^[8]. 目前, 人们对高密度氮状态方程的多体修正大都采用 Bruch-McGee (BM) 三体修正来近似^[3,9,10]. 而三体修正随着压缩度的增大给体系引入了过多的负效应, 此时理论压强值较实验值偏低, 并且这种偏差不能用实验误差来解释. 尽管有人曾推测四体及更高阶多体势对高密度氮的压缩特性影响可能很重要^[3], 但目前仍未见关于该问题深入研究的报道. 我们曾对 He_n ($n = 4, 5, 9$) 集团的几种特殊构型的四体相互作用及其对团簇压缩特性的影响做过研究^[11,12], 然而从几个特殊构型的团簇得出的结论, 难以直接推广应用到实际固体压缩特性的定量讨论. 在实际固体中, 所需要考虑团簇的组成原子数更多, 所遇到的几何构型更为复杂, 计算更为繁琐, 对计算精度的要求也更高. 目前, 关于氮的四体及四体以上高阶多体分量对压缩性的影响越来越受到关注, 该问题的解决将有利于对凝聚态物质内部复杂相互作用规律认识的深化.

本文将采用 Hartree-Fock 自洽场方法及原子团簇理论, 对高压下 hcp, fcc 结构固氮的短程排斥势进行四体展开, 并且针对固体中的实际构型进行从头计算. 同时, 我们将给出四体分量对固氮压缩特性的贡献大小, 确定需要考虑四体势影响的压缩范围, 希望通过该工作将固氮压缩特性的理论定量研究从三

† 通讯作者. E-mail: fusheng_1@hotmail.com; Tel: (028) 87634607

体势延伸到四体势.

2. 理论模型与计算方法

2.1. 团簇势能

固氮晶体中,任一原子被其不同邻级的邻近原子包围.由于屏蔽效应,任一原子 M 对结合能排斥势的贡献主要来自源于 M 与其周围近邻壳层($i = 1, 2, 3, 4, \dots$)的有限的($n-1$)个近邻原子的相互作用.原子 M 与它们构成 n 原子的团簇,该团簇的势能 $V_n(1, 2, \dots, n-1, M)$ 等于这 n 个原子从无穷远处移到当前位置处团簇总能量 E 的变化

$$V_n(1, 2, \dots, n-1, M) = E(r_1, r_2, \dots, r_{n-1}, r_M) - nE_0, \quad (1)$$

其中 $E(r_1, r_2, \dots, r_{n-1}, r_M)$ 为 n 个原子处于 $r_1, r_2, \dots, r_{n-1}, r_M$ 位置时团簇的基态总能量, E_0 代表孤立原子的基态能量. $E(r_1, r_2, \dots, r_{n-1}, r_M)$ 可以通过求解体系的薛定谔方程得到

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (2)$$

n 个原子所构成团簇的 Hamilton 算符

$$H = - \sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i < j} \frac{Z_i}{r_{ij}}, \quad (3)$$

M_I, Z_I 分别为氮原子核 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.在已知 n 个原子坐标的情况下,可运用 Gamess 计算程序^[13]求出团簇的基态总能量.

2.2. 四体势展开

本文只对原子间距不是太小的情况进行处理,暂不考虑原子团簇中的五体以上的关联效应.此时,对于一个由 n (n 较大)个原子组成的团簇,其总势能可用以下多体势展开:

$$V_n(1, 2, \dots, n) = \sum_{i < j}^n u_2(i, j) + \sum_{i < j < k}^n u_3(i, j, k) + \sum_{i < j < k < l}^n u_4(i, j, k, l), \quad (4)$$

其中 u_2, u_3, u_4 分别为原子团簇中的任意两个原子、三个原子、四个原子间的两体、三体、四体相作用.由(4)式可以分别得到两体势、三体势、四体势的定义:

$$u_2(i, j) = V_2(i, j), \quad (5)$$

$$u_3(i, j, k) = V_3(i, j, k) - u_2(i, j) - u_2(j, k) - u_2(k, l), \quad (6)$$

$$u_4(i, j, k, l) = V_4(i, j, k, l) - [u_3(i, j, k) + u_3(i, j, l) + u_3(i, k, l) + u_3(j, k, l)] - [u_2(i, j) + u_2(i, k) + u_2(i, l) + u_2(j, k) + u_2(j, l) + u_2(k, l)]. \quad (7)$$

而晶体中任一中心原子 M 与其周围邻近的($n-1$)个原子总相互作用势

$$V_n(M) = \sum_{i=1}^{n-1} u_2(i, M) + \sum_{i < j}^{n-1} u_3(i, j, M) + \sum_{i < j < k < l}^{n-1} u_4(i, j, k, M) = U_2(M) + U_3(M) + U_4(M). \quad (8)$$

$u_2(i, M), u_3(i, j, M)$ 和 $u_4(i, j, k, M)$ 分别为原子 M 与邻近的($n-1$)个原子中任一原子的两体相互作用,与任意两原子的三体相互作用,及与任意三原子的四体相互作用, $U_2(M), U_3(M), U_4(M)$ 分别为它们各项之和.任一原子 M 对短程结合能的贡献为

$$\bar{U} = \frac{1}{2} U_2(M) + \frac{1}{3} U_3(M) + \frac{1}{4} U_4(M). \quad (9)$$

则大量氮原子所形成宏观晶体($N \rightarrow \infty$)的排斥势能

$$E_{\text{rep}} = \sum_{M=1}^N \left(\frac{1}{2} U_2(M) + \frac{1}{3} U_3(M) + \frac{1}{4} U_4(M) \right), \quad (10)$$

晶体的结合能 $E_c = E_{\text{rep}} + E_{\text{att}}$,

其中吸引能 E_{att} 可用 Aziz 势^[14]中的长程项来计算.零温压缩时固体体积 V 与压强 P 有如下关系

$$P = - \frac{dE_c}{dV} + \frac{\chi(V)}{V} \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{1}{2} h\nu_i \right], \quad (11)$$

第二项为零点振动能对压强的贡献.在计算中,我们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,利用爱因斯坦谐振模型得到频率 ν 随体积 V 的变化关系,从而求出格林艾森参数 $\chi(V)$ 与零点振动所对应的压强.

3. 计算结果

对于 hcp, fcc 结构固氮晶体,选定任一原子 M

为研究对象后,将 M 周围不同壳层($i = 1, 2, 3, 4, \dots$)的近邻原子依次放入,近邻原子数($n - 1$)的取值只要足够大并使 $U_2(M), U_3(M), U_4(M)$ 的计算结果收敛就行了. $U_4(M)$ 等项的收敛性随着原子间距的变大而增快, $(n - 1)$ 的取值相应变小. 如在 0.2nm 时,对于 hcp 结构固氮需要考虑到中心原子的第四壳层近邻原子($(n - 1) = 38$)的贡献,此时我们对包括 M 在内的 39 原子构成团簇的、所有构型的两体、三体、四体势进行计算. 在计算中采用了

6-311 G 基函数,由它得到的两体势、三体势结果分别与 Aziz 两体排斥势、BM 三体势基本相同(见表 1),具有一定的优越性. 各多体分量对晶体短程排斥势贡献的部分计算值见表 1. 由表 1 可知, hcp、fcc 结构固氮中各多体势对结合能的贡献在数值几乎完全相同(括号中是 fcc 结构的计算值),其中四体势对结合能的贡献为正值. 随着压缩度的增大,四体势的贡献比例逐渐变大.

在两体势的基础上,分别加入三体、四体分量的

表 1 hcp, fcc 结构固氮的各多体分量对结合能的贡献

R/nm	体积 (cm^3/mol)	壳层数	($U_{\text{Aziz}}(M)/2$) /K	($U_2(M)/2$) /K	($U_{\text{BM}}(M)/3$) /K	($U_3(M)/3$) /K	($U_4(M)/4$) /K	$\frac{U_4(M)/4}{U_3(M)/3}$
0.18	2.483	6	10962	10437	-3779	-3716	1523	40.9%
0.185	2.696	6	8732	8339	-2813	-2686	942	35.0%
0.19	2.921	5	6956	6655	-2077	-1958	612	31.3%
0.20	3.407	4	4420	4232	-1132	-1016	233	22.9%
0.21	3.944	4	2810(2811)	2683(2681)	-620(-612)	-517(-505)	87(80)	16.9%
0.22	4.543	4	1788(1788)	1693(1693)	-338(-334)	-254(-250)	31(30)	12.2%
0.23	5.181	4	1138	1067	-184	-120	7	6.5%
0.24	5.887	3	724	660	-100	-55	—	—
0.25	6.653	3	461	405	-54	-22	—	—
0.26	7.484	3	294	243	-29	-9	—	—

修正计算固氮零温状态方程,并与实验结果及其他两体势(Aziz)、三体势(BM)修正的计算结果相比较. 由图 1 可见,本文两体势计算结果与 Aziz 两体势几乎完全相同;三体势与 BM 三体势修正结果的在 $< 20\text{GPa}$ 的区域吻合较好,在高压区两者有一定的偏离,这可能是由于后者存在拟合误差. 我们的计算结果与别人的相同或部分相同,表明本文的工作是可靠的. 由图 2 可得: 1) 在 $1\text{--}2\text{GPa}$ 低压区各体势的计

算结果一致,此时只需考虑两体势的贡献,多体效应并不明显. 2) 在更高的压缩度下两体排斥势变硬,需要引入三体势的贡献,并且在 $< 10\text{GPa}$ 范围内三体势修正能够带来比较理想的修正结果. 但随着压缩度的增加,三体势赋予体系过强的软化效应,必须引入四体以上多体势的修正. 3) 在体积为 $4\text{cm}^3/\text{mol}$ 时,四体势的对固氮压缩性的影响开始表现出来,

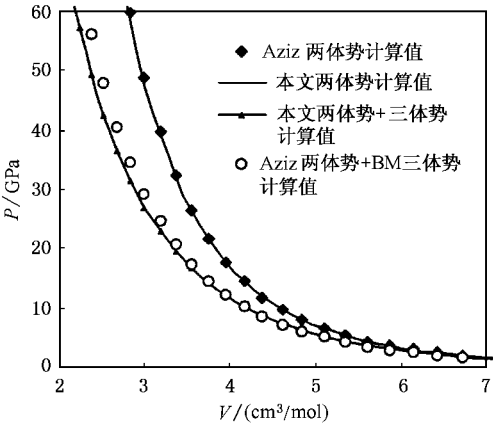


图 1 不同两体、三体势的零温状态方程计算比较

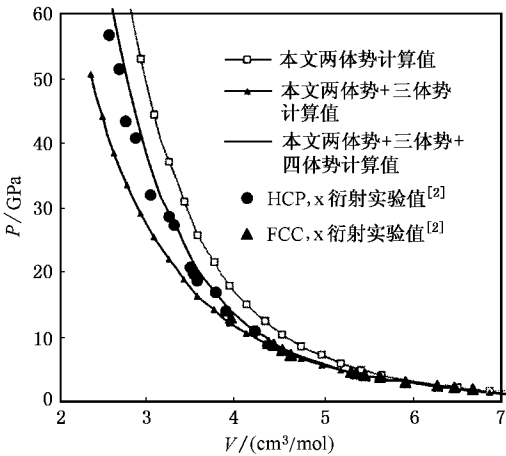


图 2 固氮的零温状态方程

并且随着压缩度的增加影响加剧,在 10GPa—27GPa 范围内,考虑四体势得到的理论计算结果与实验值吻合较好.4)在压缩度更大的区间,四体势得到的理论计算结果与实验值偏离增大,如 60GPa 时,前者较后者高 7% 左右,此时应考虑四体以上的多体势的影响.

[1] Tristan Guillot 1999 *Science* **286** 72

[2] Loubeyre P *et al* 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2272

[3] Soon-Yong Chang and Massimo Boninsegni 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 2629

[4] Cai L C *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 279 (in Chinese) [蔡灵仓等 1999 物理学报 **48** 279]

[5] Wang F H *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 114 (in Chinese) [王藩侯等 2000 物理学报 **49** 114]

[6] Young D A *et al* 1981 *Phys. Rev. B* **24** 5119

[7] Novaro O A and Beltran-Lopez V 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 815

[8] Bruch L M and McGee I J 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 409

[9] Loubeyre P 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 21857

[10] Loubeyre P 1988 *Phys. Rev. B* **37** 5432

[11] Liu F S *et al* 1995 *J. High Press. Phys.* **9** 188 (in Chinese) [刘福生等 1995 高压物理学报 **9** 188]

[12] Liu F S *et al* 1995 *J. High Press. Phys.* **9** 270 (in Chinese) [刘福生等 1995 高压物理学报 **9** 270]

[13] Schmidt M W *et al* 1993 *J. Comput. Chem.* **14** 1347

[14] Aziz R A *et al* 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 4330

[15] Chen Q F *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 1144

Contributions of four-body interactions to compressibility of solid helium

Tian Chun-Ling^{1)B)} Liu Fu-Sheng¹⁾ Cai Ling-Cang³⁾ Jing Fu-Qian^{1)B)}

¹⁾(Institute of High Pressure Physics , Southwest Jiaotong University , Chengdu 610041 , China)

²⁾(Department of Physics , Southwest Normal University , Chongqing 400715 , China)

³⁾(Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics , China Academy of Engineering Physics , Mianyang 610003 , China)

(Received 16 July 2002 ; revised manuscript received 4 September 2002)

Abstract

Based on a many-body expansion of short-range interatomic force, the four-body interactions in compressed solid helium are computed by *ab initio* Hartree-Fock self-consistent field technique and the atomic cluster method. It is concluded that four-body terms give a repulsive contribution to the binding energy. By combination of the present many-body expansions with Aziz's long-range attractive potential, the equation of state (EOS) ($T = 0\text{K}$) is calculated and compared with available experimental data. Results emphasize the importance of the four-body interactions in compressed solid He. If only two-body interactions are included such as in the description of the helium gas, the pressure is much overestimated. Good agreement with experiments can only be extended up to about 10 GPa when the three-body corrections are added to; however, the predicted compression curve is obviously lower than that obtained in recent experiments at above 10 GPa. Our study shows that four-body corrections can bring the calculated EOS into a good agreement with experimental data at pressures of 10—27GPa. Our result also implies that the higher-order many-body effects should be taken into account at higher pressures.

Keywords : equation of state , solid helium , four-body interactions , *ab initio* calculations

PACC : 6430 , 6780 , 3420