

# 固氢固氮等温压缩线的理论计算\*

蔡灵仓<sup>1)</sup> 刘福生<sup>1)2)</sup> 经福谦<sup>1)</sup> 陈栋泉<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>(西南流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室, 成都 610003)

<sup>2)</sup>(四川联合大学应用物理研究所, 成都 610065)

<sup>3)</sup>(北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

(1998 年 7 月 29 日收到; 1998 年 9 月 4 日收到修改稿)

用原子团簇理论和完全量子力学计算, 研究了固氮和固氢的等温压缩线. 在固氮的分子间相互作用势计算中, 采用了球形势近似和等效氮原子模型. 计算结果与 100 GPa 以下的实验等温线相比较, 发现两者有很好的符合.

PACC: 6430; 6780

## 1 引 言

氮和氢是宇宙丰度很高的元素, 也是地球和类地行星的主要组分<sup>[1]</sup>, 在此条件下它们大都以高密度的形式出现, 金属氢也公认是木星内核的组分<sup>[2]</sup>, 因此研究此类元素的高压物态方程有着重要的科学意义. 但是高密度物质的相互作用势非常复杂, 对此问题的研究通常有两种方法, 一是半经验方法, 另一是纯理论方法. 对第一种方法, Aziz 等<sup>[3]</sup>曾以低密度氮气体的实验数据为基础拟合得到一个半经验分子作用势, 但在用该拟合势来计算固态和液态氮的压强时, 发现计算结果偏高于实验值, 即使在 2 GPa 的低压区也是如此, 这说明了该拟合势太“硬”. 实际上, 二体势只有在低密度区才有意义, 为了“软”化分子作用势, 必须考虑邻近原子的屏蔽作用, 即必须考虑多体作用势的贡献. Ross 等<sup>[4]</sup>是用冲击压缩液氮实验数据拟合的指数 6 势, 虽然该势包含了多体相互作用影响, 用它计算得到的等温压缩线虽然与实验有较好的符合, 但也表现为系统性的偏“硬”<sup>[5]</sup>. 在理论计算方面, Loubeyre 等<sup>[6]</sup>根据 Novaro 等<sup>[7]</sup>对 He<sub>3</sub> 所进行的 SCF-LCAO-MO 计算结果, 拟合得到了一个三体交换势解析公式. 当他们将其推广应用到高密度固体氮的情况时, 发现在低压区与实验值符合得很好, 但在高压区却显著低于实验结果<sup>[5]</sup>. 显然, 三体交换作用势修正时赋予体系过强的“软化”效应. 看来研究多体作用势是势在必行. 另外, Loubeyre 等<sup>[8]</sup>认为固态氮也是一个多体作用很强的系统, 它在高密度区的物态方程特性和高密度氮的有许多相似之处. 例如, 毛和光等<sup>[9]</sup>用 Silvera 等<sup>[10]</sup>、Ross 等<sup>[11]</sup>及 Hemley 等<sup>[12]</sup>给出的氢分子间作用势计算了固氢等温压缩线 ( $T=300\text{ K}$ ), 发现即使在  $P<42\text{ GPa}$  的范围计算压强均大于实验值. Ree 等<sup>[13]</sup>通过比较严格的量子力学 SCF 及 CI 计算证实, 在三个平行取向的氢分子所构成的等腰三角形体系中, 三体作用势也主要表现为负值, 说明氢分子三体作

\* 中国工程物理研究院科学技术基金(批准号:97Z011)重点项目资助的课题.

用势的贡献能使二体势“软化”. 总之, 不管是半经验的二体势或是半经验的有效多体势, 或是仅考虑三体相互作用的理论方法, 都很难精确描述高密度氦原子和氢分子之间的相互作用, 即研究多体相互作用势是解决此类物质物态方程的关键. 原子团簇理论是考虑原子多体相互作用的一种有效方法. 本文试图用原子团簇理论和完全量子力学方法计算固氦和固氢的高压物态方程, 并在此基础上与实验测量的等温压缩曲线作了比较.

## 2 理论方法概述

晶体是几种类型离子组成的多离子系统, 原则上可以看作是由相互作用的原子核(组成点阵)和电子组成. 在不考虑相对论及自旋-轨道相互作用等的情况下, 系统的 Hamilton 算符可以写成

$$\begin{aligned} H = & - \sum_i \hbar^2/2 m_e \nabla_i^2 - \sum_n \hbar^2/2 M_n \nabla_n^2 + 1/2 \sum_{i,j} e^2/|r_i - r_j| \\ & - \sum_{n,i} Z_n e^2/|R_n - r_i| + 1/2 \sum_{n,n'} Z_n Z_{n'} e^2/|R_n - R_{n'}| \\ = & K_e + K_n + U_{ee} + U_{en} + U_{nn}. \end{aligned} \quad (1)$$

其中  $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{r}$  分别表示全体核及电子的位置坐标,  $M_n$ ,  $m_e$  分别表示核及电子的质量,  $Z$  表示原子序数.

系统的定态 Schrödinger 方程可以写为

$$H\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2)$$

式中  $\Psi$  为系统的波函数,  $E$  为系统的总能量.

理论上, 要求得晶体的能量方程和压强方程, 可以通过求解方程(2)得到. 但要精确求解方程(2)是困难的, 必须进行一系列的近似处理. 在绝热近似下, 电子的 Schrödinger 方程为

$$[K_e + U_{ee}(\mathbf{r}) + U_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \phi_\beta(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_\beta(\mathbf{R}) \phi_\beta(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (3)$$

核的运动方程为

$$(K_n + U_{nn}(\mathbf{R}) + E_\beta(\mathbf{R})) \Phi_{\alpha, \beta}(\mathbf{R}) = E_{\alpha, \beta}(\mathbf{R}) \Phi_{\alpha, \beta}(\mathbf{R}). \quad (4)$$

这样, 晶体系统可以分成电子系统和点阵系统. 整个系统的压强和能量可写为

$$\begin{aligned} P &= P_e + P_n, \\ E &= E_e + E_n, \end{aligned} \quad (5)$$

这两个部分都可以再分成点阵和电子两个部分. 但目前对冷的部分, 一般不再将电子及点阵的贡献分开来, 而是将点阵之间、电子之间、电子与点阵之间这三部分相互作用的贡献放在一起, 统称为冷能、冷压项. 它形式上相当于在保持绝对零度对晶体施加外压的假想过程中求解方程(2).

### 2.1 对固氦的计算

氦原子是闭壳层原子, 把固氦看做是  $N$  个氦原子相互作用体系, 则(3)式中的 Hamilton 算符可以写为

$$H = \sum_{i=1}^{2N} \left\{ -\nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \left( \frac{2Z_I}{r_{iI}} \right) \right\} + \sum_{I>J}^N \frac{2 \cdot Z_I \cdot Z_J}{r_{IJ}} + \sum_{i>j}^{2N} \frac{2}{r_{ij}}, \quad (6)$$

$i, j$  代表电子坐标;  $I, J$  代表氢原子核坐标;  $Z_I$  代表第  $I$  个原子核电荷数. 在 Löwdin<sup>[14]</sup> 方法中, 若第  $I$  个原子基态单电子轨道波函数为  $\varphi_I(\mathbf{r})$ , 则体系总波函数为  $N$  个氢原子中  $2N$  个单电子自旋轨道波函数所构成的反对称斯莱特(Slater)行列式

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \det [ \varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(2) \beta(2) \varphi_2(3) \alpha(3) \varphi_2(4) \beta(4) ] \cdots \varphi_{(2N-1)} \alpha(2N-1) \varphi_N(2N) \beta(2N) ], \quad (7)$$

$N$  个氢原子间相互排斥能为

$$U(N) = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} - NE_{\text{atom}}, \quad (8)$$

$E_{\text{atom}}$  为孤立氢原子基态能量. 我们选用较为准确的双 Slater 基态单电子解析波函数<sup>[15]</sup>

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{N}{\sqrt{4\pi}} (e^{-\alpha r} + ce^{-\beta r}) \quad (9)$$

进行计算. (9) 式中,  $\alpha = 1.456$ ,  $\beta = 2.912$ ,  $c = 0.60$ . 由该波函数计算得氢原子基态能量为  $-5.723343$  (RY), 该值非常接近于哈特里-福克(Hartree-Fock)极限值  $-5.7234$  (RY)<sup>[16]</sup>.

实验表明, 固氮是 hcp 结构<sup>[5]</sup>. 在原子团簇计算中, 我们考虑邻级和次邻级原子的相互作用, 这样氮原子邻级有 12 个原子, 次邻级有 6 个原子. 挖掉中心原子, 不难由 (8) 式得到 18 个原子的排斥势为  $U(18)$ ; 考虑中心原子, 19 个原子的排斥势为  $U(19)$ . 因此, 中心原子受到邻级和次邻级原子的多体排斥势为  $U = (U(19) - U(18))/2$ . 我们让 hcp 结构高密度氮的中心原子在晶格附近振动, 其余原子固定在晶格上不动, 可根据 Einstein 谐振子模型计算出晶格振动频率  $\omega$ , 晶格的零点能, 晶格热振动能等. 范德瓦耳斯(van de Walls, VDW)修正计算用文献<sup>[17]</sup>给出的吸引势.

## 2.2 固氮的计算

固体氮在压力不太高时, 分子转动很快, 其平均电子云分布可近似为具有球对称性<sup>[18]</sup>, 和氮原子的电子云分布很相似, 因而固体氮分子可以等效成球形分子的密堆积. 据此我们计算时把固氮中氮分子用一个等效氮原子替代. 另外, 固氮一般也认为属 hcp 结构<sup>[9]</sup>. 因此, 对  $(\text{H}_2)_{19}$  的压缩曲线的计算同固氮的方法一样, 只需对 (9) 式的波函数参数取为<sup>[19]</sup>  $\alpha = 1.300$ ,  $\beta = 3.355$ ,  $c = -0.987$ .

## 3 结果及讨论

1. 根据上面的理论模型, 对 hcp 结构氮的等温 ( $T = 304$  K) 压缩线计算结果绘于图 1. 为了便于与其他作者发表的有代表性的理论曲线比较, 图中一并给出了 Aziz 等人二体势<sup>[3]</sup>、Loubeyre 三体势<sup>[6]</sup>以及 Ross 等人<sup>[4]</sup>等效势的理论曲线.

从图 1 看到, 本文计算结果与 Loubeyre 等<sup>[5]</sup>实验数据符合得很好, 但 Aziz 等人<sup>[3]</sup>二

体势计算的等温压缩线明显偏高,说明二体势太“硬”,Loubeyre<sup>[6]</sup>三体势计算的等温压缩

线明显偏低,这说明该三体势赋予体系过强的“软化”效应.必须进一步考虑四体以上相互作用势的贡献.Ross 等人<sup>[4]</sup>是用了冲击压缩实验数据拟合的指数 6 势,虽然该势包含了多体相互作用影响,用它计算得到的等温压缩线虽然与实验有较好的符合,但也表现为系统性的偏“硬”.我们认为,由于该势是根据液氮的冲击压缩实验数据拟合得到的,冲击温度及相结构与 Loubeyre 等<sup>[5]</sup>静压实验条件的不同,因而表现出理论与实验之间的一定程度的偏离.本文计算结果与 Loubeyre 等<sup>[5]</sup>的静高压数据非常吻合,这说明我们的理论计算方案是可行的,计算考虑多体相互作用

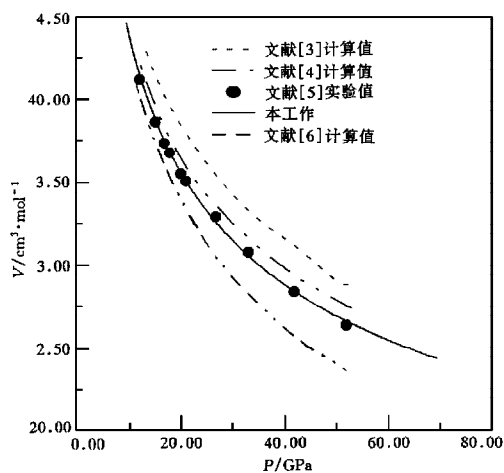


图 1 hcp 结构固氢等温 ( $T = 300\text{ K}$ ) 压缩曲线

影响时,严格按照其邻近原子的几何结构计算是合理的,是今后值得进一步研究的问题.

2. 根据上面理论方法计算的 hcp 结构固态氢的等温 ( $T = 300\text{ K}$ ) 压缩线绘于图 2. 图中也给出了固态氢和氘的实验值<sup>[8]</sup>和用早期 X 射线数据拟合的 Vient 函数<sup>[20]</sup>的计算值.

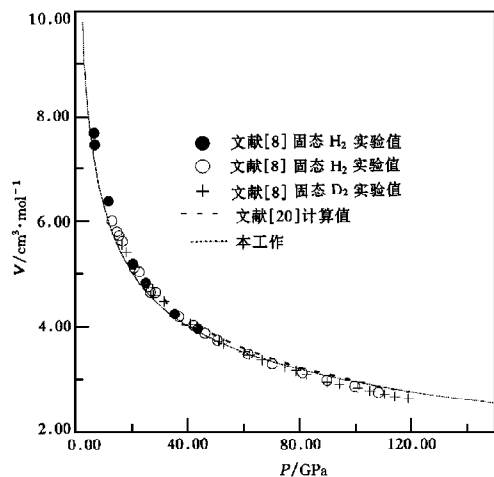


图 2 hcp 结构固氢等温 ( $T = 300\text{ K}$ ) 压缩曲线

由图 2 可看出,我们的计算结果在  $P < 100\text{ GPa}$  时与实验非常符合,明显优于用早期 X 射线数据拟合的 Vient 函数的计算值.在  $P > 100\text{ GPa}$  时,我们的计算结果和 Vient 函数的计算趋于一致,但稍“硬”于实验结果.这说明,在  $P < 100\text{ GPa}$ , hcp 结构固氢的分子确实转动很快,用球形分子替代氢分子的计算方法可靠.当  $P > 100\text{ GPa}$ ,氢分子转动相对减慢,说明氢分子从此以后趋与无序化,这和 Cui 等人<sup>[18]</sup>发现固氢在  $P = 85\text{ GPa}$  时有一个从有序到无序的相变是一致的,也和他们

提出的在  $P < 150\text{ GPa}$ ,用球形势来描述氢分子的可靠性相一致,但我们的计算方法相对简单.对更高压力下 hcp 结构固氢的无序化过程,我们以后将作进一步研究.

总之,对高压物态方程的理论计算中主要的是如何确定体系的相互作用势.对势的计算目前常用的有两条途径,一种是完全用实验值拟合的势(如 Ross 等人<sup>[4]</sup>的势),另一种是由理论计算再加一个用实验数据来校准的可调因子(如 LMTO, QMC 方法).本文用完全量子力学计算方法和团簇理论,但考虑了受压物质的相结构几何,计算时未用任何高压

压缩实验数据, 但计算得到的等温压缩线与实验数据在一定的压力范围内有很好的符合。我们认为, 进一步研究和完善此方法, 是值得重视的。

- [1] S. Ich. Maru, *Rev. Mod. Phys.*, **54**(1982), 1017.
- [2] W. J. Nellis, M. Ross and N. C. Holmes, *Science*, **269**(1995), 1249.
- [3] R. A. Aziz, V. P. S. Nain, J. S. Carley, W. L. Taylor and G. T. McConville, *J. Chem. Phys.*, **70**(1979), 4330.
- [4] M. Ross and D. A. Young, *Phys. Lett.*, **A118**(1986), 463.
- [5] P. Loubeyre, R. LeToullec and R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), 2272.
- [6] P. Loubeyre, *Phys. Rev., Lett.*, **58**(1987), 1857.
- [7] O. A. Navaro and V. Bertran-Lopez, *J. Chem. Phys.*, **56**(1972), 815.
- [8] P. Loubeyre, R. LeToullec, D. Hausermann, *Nature*, **383**(1996), 702.
- [9] Ho-Kwang Mao and Russell, *J. Hemley, Rev., Mod. Phys.*, **66**(1994), 671.
- [10] I. F. Silvera and V. V. Goldman, *J. Chem. Phys.*, **69**(1978), 4209.
- [11] M. Ross, F. R. Ree and D. A. Young, *J. Chem. Phys. Lett.*, **79**(1983), 1487.
- [12] R. J. Hemley and H. K. Mao, *Science*, **249**(1990), 391.
- [13] F. H. Ree and C. F. Bender, *Phys. Rev. Lett.*, **32**(1974), 85.
- [14] Löwdin, *Adv. Phys.*, **5**(1956), 1.
- [15] F. S. Liu, Q. Q. Gou and F. Q. Jing, *Chin. J. High Press. Phys.*, **9**(1995), 112 (in Chinese).
- [16] B. Jeziorski, M. Bulski and L. Pela., *Int. J. Quant. Chem.*, **10**(1976), 281.
- [17] S. M. Younger, A. K. Harrison and G. Sugiyama, *Phys. Rev.*, **A40**(1989), 5256.
- [18] T. Cui, E. Cheng, B. J. Alder and K. B. Whaley, *Phys. Rev.*, **B55**(1997), 12253.
- [19] F. S. Liu, L. C. Cai and F. Q. Jing, *Chin. J. High Press. Phys.*, **12**(1998), 87 (in Chinese).
- [20] P. Vinet, J. Leuante and J. R. Smith, *J. Phys.*, **C19**(1986), 473.

## THEORETICAL CALCULATIONS OF ISOTHERMAL COMPRESSION CURVES FOR SOLID HELIUM AND SOLID HYDROGEN \*

CAI LING-CANG<sup>1)</sup> LIU FU-SHENG<sup>1)2)</sup> JING FU-QIAN<sup>1)</sup> CHEN DONG-QUAN<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> (*Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Southwest Institute of Fluid Physics, P. O. Box 523, Chengdu 610003*)

<sup>2)</sup> (*Institute of Applied Physics, Sichuan Union University, Chendu 610065*)

<sup>3)</sup> (*Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088*)

(Received 29 July 1998; revised manuscript received 4 September 1998)

### ABSTRACT

Based on the atomic cluster theory and quantum mechanics, the isothermal curves of solid helium and solid hydrogen have been calculated. In the calculation for solid hydrogen, the spherical potential approximation suggested by Cui *et al.* and the effective helium atomic model of ours were adopted. Comparisons of the theoretical results with the available experimental data, which are all below 100 GPa, were made and it was found that they are in good agreement with each other.

PACC: 6430; 6780

\* Project supported by the science and technology foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 97Z011).