文章编号：1000-5773(2009)02-0137-06

# 高温高密度条件下氮分子三体关联效应与冲击压缩特性*

孙燕云[1,2]，刘福生[1]，张明建[1]，徐利华[2]

(1. 西南交通大学高压物理实验室，四川成都 610031；
2. 西南交通大学物理科学与技术学院，四川成都 610031)

**摘要**：基于量子化学从头计算方法，计算了处于高密度条件下氮分子之间的两体排斥势和三体关联势，并采用球面平均近似求得了它们各自的高温平均势能值，得到了包括三体关联效应的等效两体势函数与分子间距的解析关系。借助分子流体微扰变分理论，并考虑 van der Waals 长程作用，分别采用总平均两体势和总等效两体势，计算了液氮的冲击压缩曲线。计算结果表明，在不需要考虑分子离解的压缩范围内(1～35 GPa)，三体关联效应的贡献使分子间总等效两体势函数比单独两个分子间总平均作用势函数明显软化，与实验 Hugoniot 数据结果一致。

**关键词**：两体势；三体关联效应；液氮；Hugoniot
**中图分类号**：O521.2 **文献标识码**：A

## 1 引 言

在由 C、H、N、O 元素组成的炸药中，N 是重要成分之一。研究该类炸药爆轰产物的状态方程时，必须涉及处于高温稠密状态的氮分子之间的相互作用，以及凝聚体系的状态方程问题。在实验研究方面，人们采用冲击波压缩技术在凝聚态氮分子体系中实现高温高密度状态。根据测得的 Hugoniot 实验点，借助分子流体微扰变分理论，得出在相应高温高密度条件下氮分子之间的等效两体势。势函数通常选择为带经验参数的 exp-6 形式，其参数的取值由理论曲线拟合实验点确定。

在较高冲击压力作用下分子将发生离解，该过程会明显改变 Hugoniot 实验曲线的趋势。因此，仅低压区的实验数据才能用来确定等效作用两体势。由于可用的实验数据较少，而它们分布的压缩范围又较窄，使得即使在拟合同类分子之间作用势参数的过程中往往也会出现无法唯一确定的困难。另一方面，在应用到具体的爆轰产物时，所描述的体系都是多种分子的混合系统，确定异类分子之间的等效作用两体势成为问题的关键。冲击压缩实验在获得同类分子势函数方面的确发挥了重要作用，但由于液态样品的混合技术非常困难，该方法在确定异类分子势函数时未能奏效。例如，已知高能炸药 HNB 的爆轰产物为 $N_2$ 和 $CO_2$ 等高温高密度混合物，而常压下 $CO_2$ 的沸点为 194.7 K，$N_2$ 的沸点为 77.4 K，在接近液体密度条件下，它们难以制备成均匀混合物样品。所以，对于炸药爆轰产物状态方程的深入研究，发展从头计算的理论方法求解在高温高密度条件下爆轰产物的分子间等效作用势函数是非常必要

* **收稿日期**：2007-12-26；**修回日期**：2008-06-28
**基金项目**：国家自然科学基金(10874141)；国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院 NASF 联合基金(10376027)
**作者简介**：孙燕云(1980－)，女，博士研究生，主要从事物理力学与凝聚态物理方面研究.
E-mail：sunyanyun@home.swjtu.edu.cn
**通讯作者**：刘福生(1966－)，男，研究员，博士生导师，主要从事高压物理、原子分子物理以及冲击波技术研究.
E-mail：fusheng_l@sohu.com

的。理论方法能够揭示出势能函数的物理本质,因此,它还可以从理论上分析出经验势函数适用的温度和密度范围。本研究基于量子化学从头计算方法,对氮分子间等效两体作用势做了较为深入的研究,并从理论上考察了三体关联效应对高温高压条件下氮分子间相互作用势的影响,得到了定量的结果。

## 2 理论方法

在高温高压条件下,流体密度通常可以达到常压下液体密度的 3 倍左右。此时分子(原子)之间靠得较近,它们的外层电子云将会发生重叠,以致产生强烈的排斥效应。因此,体系的压缩行为主要由分子之间短程排斥作用决定。在具体研究排斥效应的贡献时,不仅仅要考虑两体关联效应,还需考虑多体关联效应。本研究考虑的三体关联效应便是对两体关联效应问题研究的推进。

氮分子的排斥势利用 G98w[1] 计算得到。在尝试了多种不同的计算模型和基组后,选取了混合泛函模型 B3LYP 和 6-311G** 基组。重点研究高密度条件下分子间短程排斥作用,因此没有考虑基组重叠导致的误差(BSSE)。后者在确定分子平衡位置时不能忽略,但对高温高压状态方程贡献不重要。同时,由于选用的 6-311G** 基组较大,也在一定程度上减少了 BSSE 带来的影响。

对 $N_2$ 而言,其低温相是面心立方(fcc)结构,分子轴是规则排列的。随着温度的升高,由于热运动,排列变得不规则,fcc 相逐渐变得不稳定,在温度为 $T_c$ 时转变为六方密堆(hcp)相。在高温 hcp 相中,所有的分子都作完全自由的转动,看起来像一个个球致密地堆积在 hcp 格里。这种分子中由有序向自由组态的转变被称为旋转相变,是一般分子晶体所共有的特征[2]。故认为在高温高压条件下,其热力学参数的取值取决于只与径向分布有关的两体势。

通过优化计算得到氮分子的键长为 0.109 550 6 nm,在后续计算中将其选为固定参数。分子间距 $r$ 从 0.2 nm 起,每增加 0.01 nm,就生成一批分子相对取向随机的氮分子组,直至 0.3 nm。求得在相同间距处足够多组相对取向随机的氮分子势能后,采用分子取向的球面平均近似得到该间距下的两体势。

### 2.1 球面平均法

构成每个分子的原子位于以该分子中心 $O$ 为球心、分子键长 $d$ 为直径的球面上。$\theta$ 为分子与 $z$ 轴的夹角,$\varphi$ 为分子与 $x$ 轴的夹角。其中,$\theta$ 和 $\varphi$ 均匀随机分布。在该球面上取一小面元,其边长分别为 $(d/2)\Delta\varphi$ 和 $(d/2)\Delta\theta\sin\theta$,则其面积 $\Delta s=(d/2)^2\Delta\theta\Delta\varphi\sin\theta$。该小面元上抽样点的分布密度 $\rho$ 为

$$\rho\propto\frac{1}{\Delta s}=\frac{1}{(d/2)^2\Delta\theta\Delta\varphi\sin\theta}\propto\frac{1}{\sin\theta} \tag{1}$$

故最终的权重平均 $\overline{E}$ 为

$$\overline{E}=\frac{\sum\limits_i E_i\left(\prod\limits_j\sin\theta_{ij}\right)}{\sum\limits_i\left(\prod\limits_j\sin\theta_{ij}\right)} \tag{2}$$

式中:$E_i$ 为每组分子得到的势能,$\theta_{ij}$ 为第 $i$ 组分子中第 $j$ 个分子的 $\theta$ 角大小。

每一批数据的平均值在 4 000 组时已表现出较好的收敛性,为了增加数据的冗余度,采用 5 000 组作平均。

### 2.2 平均两体势

计算两体势时,分子相对位置的抽样示意图如图 1(a)所示。分子间距为 $r$ 时的平均两体势为

$$\overline{U}_2(r)=\overline{E}_2(r)-2E_0 \tag{3}$$

式中:$\overline{E}_2(r)$ 为两个分子体系的总能量,$E_0$ 为单个分子的能量,$\overline{U}_2(r)$ 为两分子间减去零点能后的平均两体势。

### 2.3 平均三体势

在凝聚态的高温高压条件下,选用 hcp 结构作为描述氮分子的近似模型,如图 1(b)所示。每对分子受其邻近 4 个分子的影响最大[3]。例如,对 $A$、$B$ 两个分子影响最大的是标号为 1 和 2 的分子以及它们关于 $AB$ 轴对称位置处的 3 和 4 分子。该结构决定最强的三体关联效应存在于构成等边三角形的 3

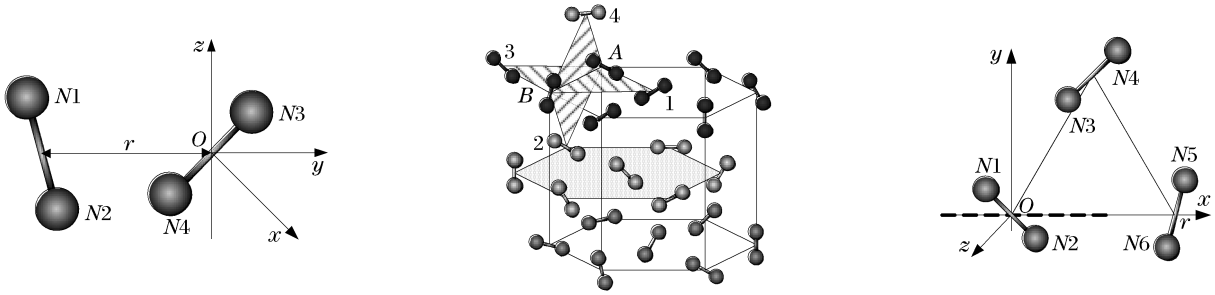
个分子间,故采用等边三角形构型描述高温高压下的氮分子行为,如图 1(c)所示。假设势函数从固态到液态无明显变化,则可将该模型得到的势函数推广到对液氮行为的描述。计算得到三体势对分子间等效两体势的影响约为 20%。假设由于采用等边三角形构型导致的相对误差为 10%,则采用该模型得到的三体势的误差对等效两体势的影响仅为 2%左右。如果忽略四体关联效应及更远分子间的相互作用,则间距为 $r$ 时的两分子间等效两体势为

$$\overline{U}_{\mathrm{eff}}(r)=\overline{U}_2(r)+\frac{4}{3}\overline{U}_3(r) \tag{4}$$

其中

$$\overline{U}_3(r)=\overline{E}_3(r)-3E_0-3\overline{U}_2(r) \tag{5}$$

式中:$\overline{U}_3(r)$ 为三体关联效应的平均影响,即平均三体势;$\overline{U}_{\mathrm{eff}}(r)$ 为两分子间减去零点能后的等效两体势;$\overline{E}_3(r)$ 为 3 个分子体系的总能量。从(4)式可以看到,在高密度条件下分子间等效两体势(即等效对势)与孤立分子对两体平均势之间存在本质差别。其中等效两体势不仅考虑了两体相互作用,还分摊了邻近 4 个分子引起的三体关联效应。研究表明,随着密度增加,三体关联效应对物态方程的贡献越来越大。




(a) Coordinate system of $(N_2)_2$　(b) The interaction between nitrogen molecules at high density　(c) Coordinate system of $(N_2)_3$

图 1　氮分子构型

Fig. 1　The geometry of nitrogen molecules

## 3　计算结果与分析

### 3.1　势函数的计算

指数拟合采用两体构型时得到氮分子间平均两体势函数,其解析表达式为

$$U_2(r)=0.036\,8\exp(-0.005\,8r^2-0.006\,1r+0.927\,9) \tag{6}$$

指数拟合采用三体构型时得到氮分子间等效两体势函数,其解析表达式为

$$U_{\mathrm{eff}}(r)=0.036\,8\exp(-0.255\,5r+3.181\,1) \tag{7}$$

式中:$r$ 为分子间距,单位为 nm;$U$ 为分子间势能,单位为 eV。

计算结果表明,(6)式、(7)式得到的势函数值均为正,说明采用 B3LYP 方法计算分子间相互作用势时主要考虑了短程排斥效应,对吸引势部分考虑并不充分[4]。因此,由 G98w 计算得到的势能值拟合等效两体势函数时,需另外考虑 van der Waals 长程作用。则完整的等效两体势为

$$\varphi_2(r)=U_2(r)+\varphi_{\mathrm{vdw}}(r) \tag{8}$$

$$\varphi_{\mathrm{eff}}(r)=U_{\mathrm{eff}}(r)+\varphi_{\mathrm{vdw}}(r) \tag{9}$$

$$\varphi_{\mathrm{vdw}}(r)=-\left\{1-\exp\left[-c_{\mathrm{damp}}\left(\frac{r}{r_{\mathrm{m}}}\right)^3\right]\right\}^2\frac{C_6}{r^6} \tag{10}$$

式中:$\varphi_{\mathrm{vdw}}(r)$为 van der Waals 吸引项[5],$\varphi_2(r)$为只考虑两体关联效应及 van der Waals 长程作用时得到的总平均两体势,$\varphi_{\mathrm{eff}}$为考虑了三体关联效应及 van der Waals 长程作用时得到的总等效两体势,$c_{\mathrm{damp}}=3.54$[5],$r_{\mathrm{m}}=0.31$ nm[6],$C_6=91.1$ GeV/nm$^6$[7]。

### 3.2 结果分析

平均两体势 $\varphi_2(r)$和等效两体势 $\varphi_{\text{eff}}(r)$的关系如图 2 所示。观察图 2 可知,高密度的 $N_2$ 与 $H_2$ 的三体关联效应具有类似的性质[8],即其贡献使分子之间总等效两体势函数比单独两个分子之间总平均作用势函数明显软化,且随着间距 $r$ 的减小该软化程度单调递增。例如,在间距为 0.22 nm 处,$\varphi_{\text{eff}}(r)$的值仅为 $\varphi_2(r)$的 61.42%。人们在研究氦的多体作用时,认为引起等效作用势软化的物理机制通常归因于电子之间的短程交换作用。比如:当分别属于 3 个分子的电子轨道在某空间区域同时发生重叠时,在重叠区域将形成一个"负电荷中心",后者同时对 3 个分子产生短程吸引效应[9]。

为验证结果的合理性,采用分子流体微扰变分理论[10],分别针对总平均两体势 $\varphi_2(r)$和总等效两体势 $\varphi_{\text{eff}}(r)$计算了其相应的液氮冲击压缩曲线,并同实验数据进行比较。具体计算中,氮的振动温度取 3 392 K[11],汽化热取 5.580 9 kJ/mol[12]。计算得到的液氮冲击压缩 Hugoniot 关系曲线如图 3 所示。计算结果表明,基于 $\varphi_2(r)$的冲击压缩曲线与实验值[13-15]的平均相对误差达 53.32%,而基于 $\varphi_{\text{eff}}(r)$的冲击压缩曲线与实验值的平均相对误差为 3.22%。说明仅考虑两体关联效应不能很好地描述凝聚态下氮分子的行为,同时也证实了考虑三体关联效应的必要性。

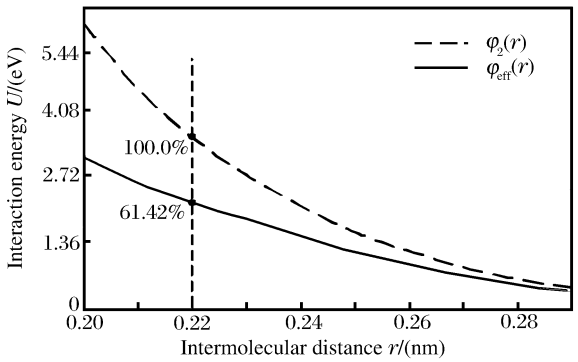



图 2 总平均两体势 $\varphi_2(r)$与总等效两体势 $\varphi_{\text{eff}}(r)$

Fig. 2 Average pair potential $\varphi_2(r)$ vs effective pair potential $\varphi_{\text{eff}}(r)$

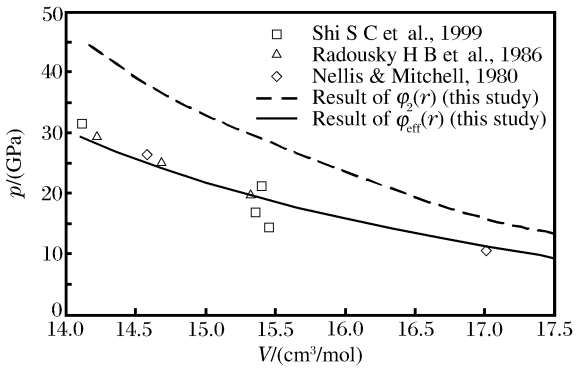



图 3 液氮冲击压缩 Hugoniot 关系

Fig. 3 Principal Hugoniot of liquid $N_2$

可见,在不考虑分子离解时,$\varphi_{\text{eff}}(r)$较 $\varphi_2(r)$能更好地描述凝聚态条件下氮分子的行为,三体关联效应对该条件下氮分子间等效两体势有着不可忽视的影响。通过玻尔兹曼权重平均法得到的分子间三体关联效应对于势函数与温度关系的影响见图 4。图中 $U_3/U_2$ 的值随温度的变化并不明显,表明三体关联效应与温度效应同时影响势函数,不能互相替代。

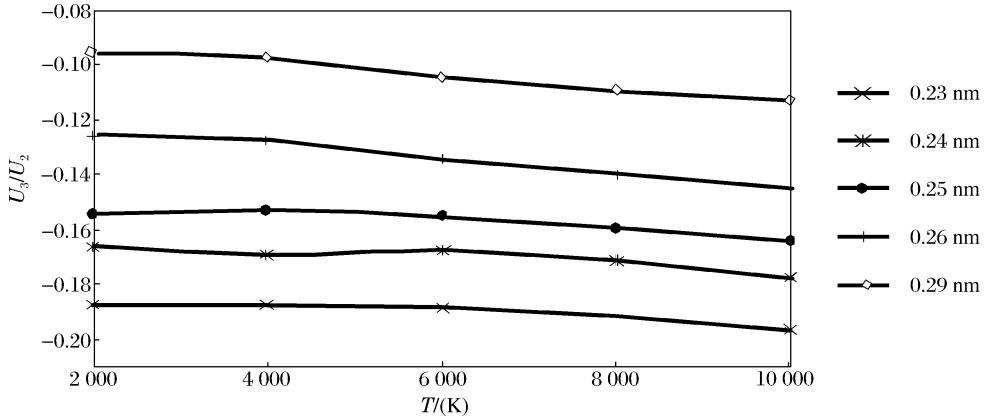



图 4 不同分子间距下 $U_3/U_2$ 的值与温度的关系

Fig. 4 The ratio of $U_3$ to $U_2$ versus temperature at various inter-molecular distances

## 4 结　论

基于量子化学从头计算方法和分子取向的球面平均近似,分别计算了在不同间距下氮分子之间平均两体作用势和三体平均关联作用势,给出了在高温高密度条件下氮分子之间等效两体势与分子间距的函数关系。利用分子流体微扰变分理论,计算了液氮的冲击压缩曲线,计算结果与实验数据具有较好的一致性。主要结论归纳为:

(1) 选用混合泛函模型 B3LYP,计算了大量随机取向的氮分子间相互作用势,发现绝大多数取样的三体关联作用都为负值。

(2) 通过高温近似球面平均方法,使分子间等效两体势与取向无关。在此基础上,计算了总平均两体势与总等效两体势。计算结果表明,在不需要考虑分子离解的压缩范围内(1～35 GPa),三体关联效应的贡献使分子之间总等效两体势函数比单独两个分子之间总平均作用势函数明显软化。

(3) 采用分子流体微扰变分理论,并考虑 van der Waals 长程作用,分别基于总平均两体势和总等效两体势计算了液氮的 Hugoniot 线。结果发现,基于总等效两体势得到的 Hugoniot 线与实验 Hugoniot 数据相符,并明显软于基于总平均两体势得到的 Hugoniot 线。

(4) 球面平均法解决了双原子分子间相互作用势与角度分布的关联性,从而简化了理论计算。并且本研究中的模型构造简单,便于分析计算,结果较为合理。

随着压力的增加,分子间的多体关联效应将愈加明显。然而,此刻氮分子会出现离解,情况更为复杂,有待进一步深入研究。可考虑将该方法推广到其它高温高密度分子流体的计算,特别是异类分子间相互作用的计算。

## References:


[1] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98 [CP]. Pittsburgh: Gaussian Inc, 1998.

[2] Feng D, Jin G J. Condensed Matter Physics (Vol. 1) [M]. Beijing: High Education Press, 2003: 378. (in Chinese)
冯　端,金国钧. 凝聚态物理学(上卷) [M]. 北京:高等教育出版社,2003:378.

[3] Liu F S. Interatomic Potential in Compressed Solid Helium [J]. J Phys B, 1995, 28: L663-L666.

[4] Couronne O, Ellinger Y. An *Ab Initio* and DFT Study of $(N_2)_2$ Dimers [J]. Chem Phys Lett, 1999, 306(1-2): 71-77.

[5] Wu Q, Yang W T. Empirical Correction to Density Functional Theory for van der Waals Interactions [J]. J Chem Phys, 2002, 116(2): 515-524.

[6] Bondi A. Van der Waals Volumes and Radii [J]. J Phys Chem, 1964, 68(3): 441-451.

[7] Visser F, Wormer P E S, Stam P. Time-Dependent Coupled Hartree－Fock Calculations of Multipole Polarizabilities and Dispersion Interactions in van der Waals Dimers Consisting of He, $H_2$, Ne, and $N_2$ [J]. J Chem Phys, 1983, 79(10): 4973-4984.

[8] Ree F H, Bender C F. Nonadditive Interaction in Molecular Hydrogen at High Pressure [J]. Phys Rev Lett, 1974, 32(3): 85-88.

[9] Loubeyre P. Three-Body Exchange Interaction in Dense Helium [J]. Phys Rev Lett, 1987, 58(18): 1857-1860.

[10] Liu F S, Hong D G, Zhou X F. Theoretical Research on the Hugoniot Curves of the Mixtures of Carbon and Water [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(3): 186-192. (in Chinese)
刘福生,洪德贵,周雪芬. 碳水混合物冲击压缩特性的理论研究 [J]. 高压物理学报,2001,15(3):186-192.

[11] Ross M, Ree F H. Repulsive Forces of Simple Molecules and Mixtures at High Density and Temperature [J]. J Chem Phys, 1980, 73(12): 6146-6152.

[12] Yao Y B, Xie T, Gao Y M. Handbook of Physics and Chemistry [M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Techincal

Publishers,1985:1033. (in Chinese)
姚允斌,解 涛,高英敏. 物理化学手册 [M]. 上海:上海科学技术出版社,1985:1033.
[13] Shi S C,Dong S,Huang Y,et al. Study on Shock Compression of Liquids Nitrogen and Carbon Monoxide [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,1999,13(4):295-300. (in Chinese)
施尚春,董 石,黄 跃,等. 液态 $N_2$、CO 冲击压缩特性研究 [J]. 高压物理学报,1999,13(4):295-300.
[14] Radousky H B,Nellis W J,Ross M,et al. Molecular Dissociation and Shock-Induced Cooling in Fluid Nitrogen at High Densities and Temperatures [J]. Phys Rev Lett,1986,57(19):2419-2423.
[15] Nellis W J,Mitchell A C. Shock Compression of Liquid Argon,Nitrogen,and Oxygen to 90 GPa [J]. J Chem Phys,1980,73(12):6137-6145.

# Three-Body Interactions and Shock Compression Properties of Condensed Nitrogen

SUN Yan-Yun[1,2], LIU Fu-Sheng[1], ZHANG Ming-Jian[1], XU Li-Hua[2]

(1. *Laboratory of High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu* 610031, *China*;
2. *College of Physics Science and Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu* 610031, *China*)

**Abstract**: Based on *ab initio* calculation of quantum-chemical theory, the repulsive potential among three nitrogen molecules $(N_2)_3$, as well as that between two nitrogens $(N_2)_2$, were calculated for a large amount of molecular directions from randomly sampling. The molecular distance and the geometry of the considered $(N_2)_3$ count the multi-body correlations in condensed nitrogen, and spherically averaged approximation of the orientation described the effect of high temperature. An analytic formula of the effective pair potential, which includes effects from various 3-body interactions, was proposed. It is found that three-body contribution obviously soften the average pair potential. The newly determined repulsive potential, combined with van der Waals long-range correlation, was used to predict Hugoniot curve of liquid nitrogen by the fluid-perturbation variational statistical theory. The good agreement between theoretical Hugoniot and the available experimental data indicates that the present scheme for the effective pair potential is reliable.

**Key words**: pair potential; three-body interactions; liquid nitrogen; Hugoniot