文章编号：1000-5773(2006)01-0015-05

采用从头计算方法研究液态氦原子间等效对势*

田春玲[1,2]，刘福生[3]，蔡灵仓[2]，经福谦[2,3]

(1. 西南师范大学物理系，重庆 400715；
2. 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，四川绵阳 621900；
3. 西南交通大学高压物理实验室，四川成都 610031)

摘要：提出了一种具有体心立方排列的原子团簇 He_9 模型，用于模拟液氦中邻近原子的近程平均分布特征，并运用量子从头计算方法和原子团簇理论计算技术，首次从理论上计算了液态氦原子间等效作用对势。计算给出的等效对势能较好地再现液氦的等温压缩线及冲击压缩线，所提出的液体等效结构的原子团簇模型能比较合理地描述液氦近程结构特征以及原子间多体相互作用规律。还将理论对势函数与经验 Exp-6 势进行了比较。

关键词：等效对势；液氦；从头计算；原子团簇
中图分类号：O521.2；O562.4 **文献标识码**：A

1 引 言

氦元素的含量在太阳系中居第二位，它是木星、土星等行星的主要组成成分。研究高温高压条件下氦原子间作用势函数以及凝聚态氦的状态方程对构建科学的行星结构模型，研究天体的演化历程具有重要意义[1]。人们利用二级轻气炮作为加载手段，采用冲击压缩液氦的技术途径，使其冲击压力达到 56 GPa(V=5.87 cm^3/mol)，温度达到 21 000 K[2]。在室温下，液氦也曾被压缩到 11.6 GPa[3]。这些实验结果成为检验已有各种势函数的重要依据。人们一般从以下三种途径确定氦原子间作用势：(1) *Ab initio* 计算(理论势)，(2) 实验测量(经验势)，(3) *Ab initio* 计算与实验相结合(半经验势)。Aziz 等人[4]将自洽场 Hartree-Fock 计算给出的氦原子对 He-He 短程排斥势与实验确定的关联吸引势相结合，得到了一个半经验的两体势——HFDHE2。该势函数仅适用于低密度的气态氦，而用于描述高压下液氦的压缩行为，计算结果偏硬[2]。在高压凝聚态条件下氦原子分布比较紧密，任一原子与周围的若干近邻原子都同时存在相互作用，此时除两体相互作用外还必须考虑多体效应[5]。有人曾利用 Linear-Muffin-Tin-Orbital (LMTO)能带论方法对高压下固氦进行过计算，得到了包含多体效应的理论等效对势(LMTO 势)[6]，该势对于液氦的冲击压缩性的描述太软[2]。目前，适用于液氦的等效对势是经实验数据标定过的 Exp-6 势[7]。

人们尚未从理论上定量地揭示出 Exp-6 势函数的微观物理基础，即在凝聚态下氦原子间相互作用、液态原子平均配位分布、以及原子间等效对势这三者之间尚未建立起定量联系。我们认为，从微观物理原理出发建立起这种关系，对深入了解氦氢混合物的状态方程非常必要。本工作拟从量子力学从头算方法入手，利用液态条件下氦原子的平均配位分布特点，从理论上得到液态氦中原子间等效对势函数。另外，还利用液氦已有的动高压和静高压实验数据来检验所得势函数以及计算方法的合理性。

* **收稿日期**：2004-10-21；**修回日期**：2005-01-10
基金项目：国家自然科学基金(10376027)；武器装备预研基金(51478030203QT2201)；西南交通大学博士创新基金
作者简介：田春玲(1971—)，女，博士，副教授，主要从事高压凝聚态物理研究.
E-mail：tcl2003good@eyou.com

2 理论模型与计算方法

2.1 液氦中原子平均配位分布的原子团簇模型

液氦中原子排列分布具有近程有序性,原子平均配位数约为 8～9[8],配位数与之最为接近的是固体的体心立方(bcc)结构。两者的不同之处在于,液体径向分布函数的第一峰值与第二、第三峰值的径向距离之比大约为 1∶2∶3,而固相 bcc 结构的第一壳层原子与第二、第三壳层原子的径向距离之比为 1∶1.155∶1.633。在固体中,处于第二、第三壳层的原子与中心原子距离较近,它们与中心原子的相互作用不可忽略。在液体中,处于第二邻近壳层的原子与中心原子距离较远,它们对结合能的短程排斥贡献可以忽略。作为理论处理的一种简化,本工作中假定液体中的原子只与其第一邻近层原子发生短程排斥作用,并采用具有体心立方结构特点的$(He)_9$氦原子团簇等效邻近原子间多体屏蔽作用,即邻近原子的体心立方原子团簇模型。本工作将采用该模型,并运用 *Ab initio* 自洽场(SCF)方法及原子团簇计算理论,对液氦原子体系的短程排斥势能及等效排斥对势进行计算,并用所得到的势函数研究了液氦压缩性质。

2.2 结合能的多体展开理论

对于液氦体系中的任一原子(用 O 表示),假定它只与周围的 8 个邻近原子间存在相互作用,这 8 个原子的空间位置分布 $r_1,r_2,\cdots,r_8$,如 bcc 晶格的最近邻原子情形。这 9 个相互作用的原子组成研究团簇。原子 O 与近邻原子的相互作用能 $U_n(O)$就等于挖掉原子 O 后体系基态能量的变化[9-10]

$$U_n(O)=E(r_0,r_1,r_2,\cdots,r_8)-[E(r_1,r_2,\cdots,r_8)+E_0] \tag{1}$$

式中:$E(r_0,r_1,r_2,\cdots,r_8)$为 9 个原子处于 $r_0,r_1,r_2,\cdots,r_8$ 位置时团簇的基态总能量,E_0 为一个孤立氦原子的能量。$E(r_0,r_1,r_2,\cdots,r_8)$可以通过求解其薛定谔方程得到

$$\hat{H}\Psi=E\Psi \tag{2}$$

而 n 个原子所构成团簇的 Hamilton 算符

$$H=-\sum_I\frac{1}{2M_I}\nabla_I-\sum_i\frac{1}{2}\nabla_i+\sum_{I<J}\frac{Z_IZ_J}{r_{IJ}}+\sum_{i<j}\frac{1}{r_{ij}}-\sum_{i,j}\frac{Z_I}{r_{Ij}} \tag{3}$$

式中:M_I、Z_I 分别为氦原子核 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,可采用自洽场(SCF)方法求出团簇的基态总能量。在计算中运用 Gamess 程序,并且对每一原子都选取 6-311G 作为基函数。原子 O 与周围的 8 个邻近原子间相互作用 $U_n(O)$不仅包含两体势,还考虑到多体势。将 $U_n(O)$作多体势展开,有

$$\begin{aligned}U_n(O)=&\sum_{i=1}^{8}u_2(O,i)+\sum_{1\leqslant i<j}^{8}u_3(O,i,j)+\sum_{1\leqslant i<j<k}^{8}u_4(O,i,j,k)+\\&\sum_{1\leqslant i<j<k<l}^{8}u_5(O,i,j,k,l)+\sum_{1\leqslant i<j<k<l<m}^{8}u_6(O,i,j,k,l,m)+\cdots=\\&U_2(O)+U_3(O)+U_4(O)+U_5(O)+U_6(O)+\cdots\end{aligned} \tag{4}$$

式中:$u_2(O,i)$、$u_3(O,i,j)$、$u_4(O,i,j,k)$,…分别为中心原子 O 与邻近的 8 个原子中的任意的一个原子、两个原子、三个原子的两体、三体、四体等相互作用。$U_k(O)(k=2,3,4,5,6)$分别为团簇中心原子与 8 个近邻原子的各体势的总和。液体中任一原子 O 对体系结合能排斥(Hartree-Fock)部分的贡献为

$$E(O)=\frac{1}{2}U_2(O)+\frac{1}{3}U_3(O)+\frac{1}{4}U_4(O)+\frac{1}{5}U_5(O)+\frac{1}{6}U_6(O)+\cdots \tag{5}$$

式中:各项系数 $1/k$ 是为了避免重复考虑每一 k 体势的贡献。

2.3 等效对势

若将原子的短程平均结合能表示成等效排斥对势 $\varphi_s(r)$相加的形式,有

$$E_s(O)=\frac{1}{2}\sum_i\varphi_s(r_i) \tag{6}$$

对于只考虑第一壳层近邻原子贡献的 bcc 结构

$$E_s(O)=4\varphi_s(r) \tag{7}$$

我们发现在 0.1～0.26 nm 的区间,须考虑三体及直到六体的多体相互作用对等效对势的影响。将计算结果($r\geqslant 0.1$ nm)用指数函数来拟合

$$\varphi_s(r)=\exp(13.0372-1.47243r-1.46169r^2+0.335724r^3-0.0302744r^4) \tag{8}$$

式中:r 的单位为 0.1 nm,对势的单位为 K。以上计算只考虑了短程排斥势,在实际情况中,还应加入长程关联势 $\varphi_l(r)$的贡献。完整的等效对势

$$\varphi(r)=\varphi_s(r)+\varphi_l(r) \tag{9}$$

式中:$\varphi_l(r)$取 Aziz (HFDHE2)势[4]中的范德瓦尔斯吸引项

$$\varphi_l(r)=\Big(-\sum_{n=3}^{5}C_{2n}r^{-2n}\Big)F(r) \tag{10}$$

3　计算结果和讨论

在将上述计算所得的等效对势与 Exp-6 势(其势参数 $\alpha=13.1$,$r^*=0.29673$ nm,$\varepsilon/k_B=10.8$ K)[7]进行比较(见图 1)。可见两者非常接近,只是在原子间距较小时,我们计算出的对势要稍低一点。这表明所采用的液体近似模型基本上是可行的。为了检验所得势函数的合理性,将它用于液氦压缩线的计算,并与已有实验数据进行比较。

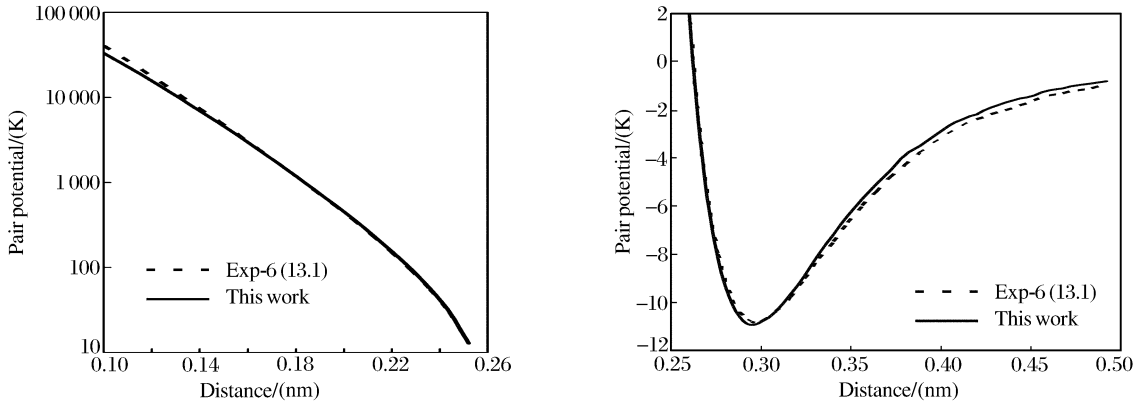


图 1　液氦中原子间等效对势比较

Fig. 1　Comparison of effective pair potentials between helium atoms

根据液体微扰理论,分子间对势为 $\varphi(r)$体系的 Helmholtz 超额自由能[6]

$$A_{ex}(V,T)\leqslant\frac{4\eta-3\eta^2}{(1-\eta)^2}NkT-\Big(\frac{\eta^4}{2}+\eta^2+\frac{\eta}{2}\Big)NkT+2\pi\rho N\int_d^\infty\varphi(r)g_0(r,\eta)r^2\mathrm{d}r+\frac{Nh^2\rho}{24\pi mkT}\int_d^\infty\nabla^2\varphi(r)g_0(r,\eta)r^2\mathrm{d}r \tag{11}$$

式中:右边第一项代表硬球贡献,第二项代表软球修正项,第三项是微扰项,最后一项是量子效应修正项。$g_0(r,\eta)$通常采用 Percus-Yevick 硬球径向分布函数。$\eta=\pi d^3\rho/6$,d 为硬球的等效直径,其取值使 A_{ex}极小。体系总的自由能还应加上理想气体部分

$$A_{tot}(V,T)=A_{ex}(V,T)+NkT\ln(N\lambda^3/Ve) \tag{12}$$

式中:$\lambda=h/(2\pi mkT)^{1/2}$。体系的压强和内能

$$p=-\frac{\partial A_{tot}}{\partial V} \tag{13}$$

$$E=\frac{\partial(\beta A_{tot})}{\partial\beta} \tag{14}$$

联立(10)式～(13)式,可以求出某一固定温度下体系的 p-V 压缩线。对于冲击压缩过程,体系末态的能量、压强与初态的的能量 E_0、压强 p_0 之间还应满足下列关系式

$$E-E_0=\frac{1}{2}(p+p_0)(V_0-V) \tag{15}$$

联立(11)式～(15)式,可以求出某一冲击压缩体积下体系的压强、能量和温度。

液氦 298 K 的等温压缩过程的理论计算与实验结果[3]的比较如图 2 所示,对于液氦的冲击压缩过程的计算与比较见图 3。从图 2 和图 3 可见,本工作所得到的等效对势与 Exp-6(13.1)势较好地描述了液氦的压缩性质;计算的 298 K 等温压缩曲线几乎与实验值完全重合,所计算的一次冲击压缩线及二次冲击线也较为靠近实验测量值。对固氦晶体 300 K 等温线描述较为适宜的势参数 $\alpha=12.7$ 的 Exp-6(12.7)势[11],对液氦的压缩特性[12]描述显得较软,特别是对于 298 K 的等温压缩情形,所得到的 p-V 曲线在所有的四个势函数中是最低的。而 Nellis 所选用的最优化势(Optimized Potential:$\varphi=\varepsilon\times1.1\times10^5\exp(-11r/r^*)$,$r^*=0.29673$ nm,$\varepsilon/k_B=10.8$ K)[2]并不是一个理想的势函数,它没有对长程吸引项作出好的描述;因而对于 298 K 的等温线计算显得太硬。

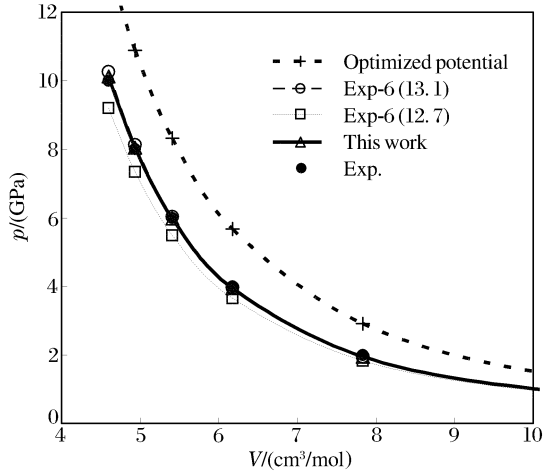


图 2 液氦的等温压缩线($T=298$ K)

Fig. 2 Isotherms of liquid helium at $T=298$ K

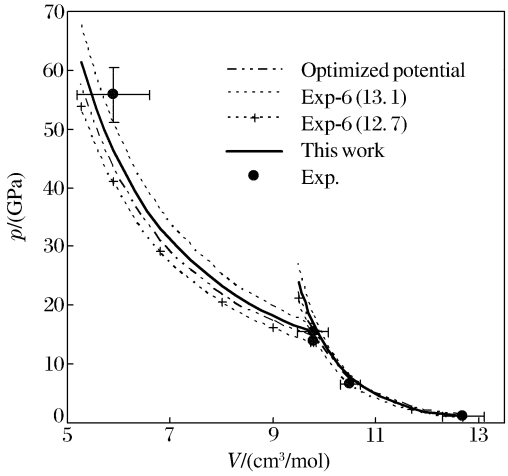


图 3 液氦的 Hugoniot 压缩线

Fig. 3 Hugoniots of liquid helium

4 结 论

人们将氦晶体的晶格冷能分配为中心原子与其近邻原子间的对相互作用得到的 LMTO 势,以及再乘上一个参数因子的最优化势的办法,均不能描述液氦的热力学性质。本工作采用具有体心立方结构(仅考虑第一层 8 个原子的屏蔽效应)的$(He)_9$原子团簇模型,近似描述高压液态氦中原子平均配位分布,结合有关多体相互作用理论方法,给出的等效作用对势与实验标定的经验势函数(Exp-6(13.1))基本重合。本文中所给出的势函数还能较好地描述液氦的等温压缩线及冲击压缩线。由此可见,本工作采用的近似方法合理,计算结果基本可靠,进而初步揭示出了液氦中原子间多体相互作用的规律性。我们认为,本工作采用的方法同样适用于氢氦混合物高压物态方程研究,进而可从理论上得到高温高压条件下 $He\text{-}H_2$ 作用势参数中的组合系数。

References:

[1] Nellis W J, Weir S T, Mitchell A C. Metallization and Electrical Conductivety of Hydrogen in Jupiter [J]. Science, 1996, 273(16): 936-938.

[2] Nellis W J, Holmes N C, Mitchell A C, et al. Shock Compression of Liquid Helium to 56 GPa [J]. Phys Rev Lett, 1984, 53(13): 1248-1251.

[3] Toullec R L, Loubeyre P, Pinceaux J P. Refractive-Index Measurements of Dense Helium up to 16 GPa at $T=298$ K: Analysis of Its Thermodynamic and Electronic Properties [J]. Phys Rev B, 1989, 40(4): 2368-2378.

[4] Aziz R A, Nain V P S, Carley J S, et al. An Accurate Intermolecular Potential for Helium, 1979 [J]. J Chem Phys, 1979, 70(9): 4330-4342.

[5] Chang S Y, Boninsegni M. *Ab intio* Potentials and the Equation of State of Condensed Helium at High Pressure [J]. J Chem Phys, 2001, 115(6): 2629-2633.

[6] Young D A, McMahan A K, Ross M. Equation of State and Melting Curve of Helium to Very High Pressure [J]. Phys Rev B, 1981, 24(5): 5119-5127.

[7] Ross M, Young D A. Helium at High Density [J]. Phys Lett A, 1986, 118(9): 463-466.

[8] Murrell N, Boucher E A. Properties of Liquids and Solutions [M]. [s. l.]: John & Sons Ltd, 1982: 42-42.

[9] Tian C L, Liu F Sh, Cai L C, et al. Many-Body Contributions to Cohesive Energy of Highly Compressed Solid 4He [J]. Chin Phys Lett, 2003, 20(5): 706-708.

[10] Tian Ch L, Liu F Sh, Cai L C. Contributions of Four-Body Interactions to Compressibility of Solid Helium [J]. Acta Phys Sinica, 2003, 52(5): 1219-1221. (in Chinese)
田春玲, 刘福生, 蔡灵仓, 等. 四体相互作用对固氦压缩特性的贡献 [J]. 物理学报, 2003, 52(5): 1219-1221.

[11] Cai L C, Liu F Sh, Jing F Q. Theoretical Isothermal Compression Curve for Solid Helium [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1998, 12(2): 145-149. (in Chinese)
蔡灵仓, 刘福生, 经福谦. 固态氦的理论等温压缩线 [J]. 高压物理学报, 1998, 12(2): 145-149.

[12] Meng Ch M, Jiao R Zh, Shi Sh Ch, et al. Theoretical Calculated Shock-Compression Properties for Liquid Helium [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2002, 16(1): 70-74. (in Chinese)
孟川民, 焦荣珍, 施尚春, 等. 液氦冲击压缩特性的理论计算 [J]. 高压物理学报, 2002, 16(1): 70-74.

Ab initio Calculation of the Effective Inter-Atomic Pair Potential in Liquid Helium

TIAN Chun-Ling[1,2], LIU Fu-Sheng[3], CAI Ling-Cang[1], JING Fu-Qian[2,3]

(1. *Department of Physics, Southwest Normal University, Chongqing* 400715, *China*;
2. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*)
3. *Laboratory of High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Sichuan* 610031, *China*)

Abstract: *Ab initio* Hartree-Fock self-consistent-field (SCF) technique and the atomic cluster method have been applied to study the effective inter-atomic pair potential in liquid helium. The atomic cluster $(He)_9$ with BCC geometry (only taking the first neighbors into account) is used to stimulate the average atomic configuration in liquid states. A theoretical effective potential is derived based on the new average coordination model and many-body series expansion approach. The obtained pair potential is very close to the experimental calibrated Exp-6 potential, by which both the isotherm and Hugoniot of liquid helium are well described.

Key words: pair potential; fluid helium; *ab initio* calculation; atom cluster