

С. И. Анисимов, Ю. В. Петров. Уравнение состояния молекулярного водорода в мегабарной области, роль непарных взаимодействий. При вычислении термодинамических функций молекулярных кристаллов часто используется приближение парных межатомных^{1,2} или парных межмолекулярных взаимодействий — в том числе и для кристалла молекулярного водорода^{3,4}. Очевидно, что приближение парного взаимодействия молекул в кристалле является только первым членом общего кластерного разложения энергии кристалла, учитывающего вклад в эту энергию групп, состоящих не только из двух, но из трех и более молекул. Воспользовавшись кластерным разложением, запишем внутреннюю энергию кристалла, отсчитанную от энергии изолированной молекулы E_0 , в виде $E = E_2 + E_3$; здесь

$$E_2 = \frac{1}{2!} \sum_{i \neq j} \varepsilon_{ij}, \quad E_3 = \frac{1}{3!} \sum_{i \neq j \neq k} \varepsilon_{ijk}$$

— энергия соответственно парных и трехчастичных взаимодействий, $\varepsilon_{ij} = E_{ij} - 2E_0$, $\varepsilon_{ijk} = E_{ijk} - \varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ik} - 3E_0$, а E_{ij} , E_{ijk} — полные энергии многоэлектронных систем молекул (i, j) и (i, j, k) соответственно. Слагаемое E_3 дает уже неаддитивную трехчастичную поправку к энергии кристалла, обусловленной парными взаимодействиями молекул, растущую с увеличением плотности и давления. Сближение молекул, вызванное повышением плотности, влечет за собой увеличение перекрытия орбиталей электронов разных молекул и, следовательно, увеличение неаддитивного вклада в энергию молекулярных взаимодействий⁵.

В дальнейшем нас будет интересовать область высоких давлений и низких температур, к которой относятся низкотемпературные статические эксперименты (см. например, ^{6,7}), дающие наиболее прямую и точную информацию о кривой холодного сжатия. При высоких давлениях можно с хорошей точностью разделить энергию кристалла на статическую и динамическую составляющие и описывать колебания решетки в гармоническом приближении. Это справедливо также для кристаллов водорода и легких инертных газов, которые при нормальном давлении являются квантовыми кристаллами⁸. В интересующей нас области энергия колебаний решетки составляет малую долю полной энергии кристалла и может быть вычислена по дебаевской модели. Если же температура не мала, как это имеет место, например, в экспериментах с ударными волнами, учет тепловой части давления и определение кривой холодного сжатия из данных эксперимента становится гораздо более трудной задачей.

Как уже было сказано, основной вклад в полную энергию кристалла вносит статическая энергия, которая вычисляется при закрепленных в положениях равновесия ядрах. В случае молекулярного кристалла водорода введенные ранее величины E_{ij} и E_{ijk} представляют собой энергии электронно-ядерных систем, состоящих соответственно из двух и трех молекул при закрепленных ядрах. Расчет энергии двух- и трехмолекулярных кластеров требует решения четырех- и шестиэлектронных задач. Учитывая особенности молекулярного кристалла, мы воспользовались при вычислении энергии двух- и трехмолекулярных кластеров приближением валентной связи с электронной волновой функцией двух молекул в виде линейной комбинации 20, а трех молекул — 37 базисных волновых функций, учитывающих ковалент-

ные и ионные связи электронов в выбранных группах молекул⁹⁻¹¹. Для молекулярного водорода были рассмотрены два типа решеток: ГПУ с осями молекул, параллельными гексагональной оси, и типа α -азота (ГЦК с осями молекул, параллельными пространственным диагоналям куба). При вычислении E_3 мы ограничились 150 кластерами с центрами молекул, расположенными в вершинах равнобедренных треугольников с боковой стороной, равной радиусу первой координационной сферы. Среди этих 150 кластеров наибольший вклад (отрицательный) вносят 24 кластера, центры молекул которых все находятся на расстояниях, равных расстоянию между ближайшими соседями *). Расчеты показывают смягчение эффективного парного потенциала по сравнению с потенциалом «голых» молекул в рассмотренной области плотностей и резкое отклонение от парного характера взаимодействия молекул при $v < 20$ а. е./атом. Чтобы оценить область применимости использованного кластерного разложения, в том же приближении валентной связи было получено¹² решение N -электронной задачи с $N = 38$ и конфигурацией ядер, соответствующей решетке типа α -азота. Сравнение показывает, что при $v > 25$ а. е./атом

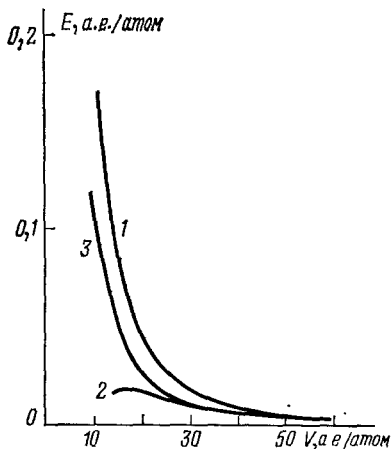


Рис. 1. Энергия молекулярного кристалла водорода в зависимости от удельного объема.

Решетка типа α -азота. 1 — парное взаимодействие молекул, 2 — с учетом трехчастичных взаимодействий, 3 — N -электронное приближение ($N = 38$)

Решение N -электронной задачи с $N = 38$ и конфигурацией ядер, соответствующей решетке типа α -азота. Сравнение показывает, что при $v > 25$ а. е./атом

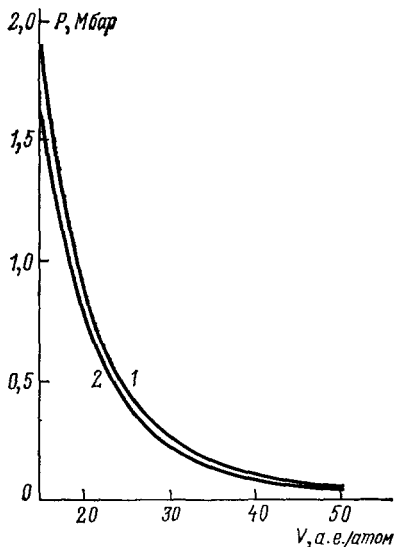


Рис. 2. Давление молекулярного водорода в зависимости от удельного объема.

1 — теория, 2 — эксперимент⁷

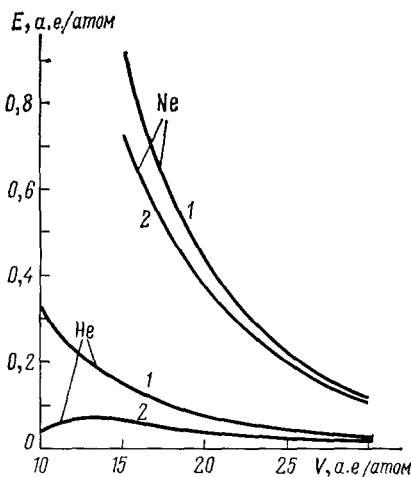


Рис. 3. Энергия ГЦК кристаллов Ne и Ne как функция удельного объема.

1 — в приближении парных взаимодействий; 2 — с учетом тройных взаимодействий

кластерное разложение с учетом тройных взаимодействий является хорошим приближением (рис. 1). При меньших объемах необходим

*) Обратим внимание на то, что вклад в энергию линейных трехчастичных кластеров пренебрежимо мал. Основной же вклад связан со структурами, которые, по-видимому, не реализуются в экспериментах по рассеянию, из которых часто определяют межчастичные потенциалы.

учет кластеров, содержащих четыре и более молекул. На рис. 2 представлено сравнение вычисленной¹² и экспериментально измеренной⁷ зависимостей давления от удельного объема. Согласие следует признать хорошим, особенно если учесть, что расчет проводился «из первых принципов». Отметим, что вывод о существенной роли непарных взаимодействий в молекулярном водороде сделан также в работе¹³ на основании анализа экспериментальных данных по динамическому сжатию.

Аналогичное поведение в области мегабарных давлений обнаруживают легкие инертные газы: гелий и неон¹⁴. Расчеты, основанные на кластерном разложении энергии ГЦК решеток, показывают, что неаддитивное трехчастичное взаимодействие атомов He и Ne заметно уменьшает энергию кристалла по сравнению с приближением парного взаимодействия (рис. 3). Это приводит, соответственно, к более низким значениям давления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы.— М.: Наука, 1971.
2. Anisimov S. I., Petrov Yu. V.— High Temp.— High Press., 1975, v. 7, p. 642.
3. Mc Mahan A. K., Deck H., Krumhansl J. A.— Phys. Rev. Ser. A, 1974, v. 9, p. 1852.
4. Anderson A. B., Raich J. C., Kanne y L. B.— Ibidem. Ser. B, 1977, v. 15, p. 5804.
5. Ree F. H., Bender C. F.— Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, p. 85.
6. Мао Н. К., Bell P. M., Shaner J., Steinberg D.— J. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 3276.
7. Van Straaten J., Wijngaarden R. J., Silvera I. F.— Phys. Rev. Lett., 1982, v. 48, p. 97.
8. Анисимов С. И., Петров Ю. В. Нулевые колебания твердого молекулярного водорода при высоких давлениях: Препринт ИТФ им. Л. Д. Ландау.— Черногловка, 1979.
9. Анисимов С. И., Петров Ю. В.— Письма ЖЭТФ, 1977, т. 26, с. 595.
10. Анисимов С. И., Петров Ю. В.— ЖЭТФ, 1978, т. 74, с. 778.
11. Анисимов С. И., Петров Ю. В. Статическая энергия кристалла молекулярного водорода при высоких давлениях: Препринт ИТФ им. Л. Д. Ландау.— Черногловка, 1979.
12. Петров Ю. В.— ЖЭТФ, 1983, т. 84, с. 776.
13. Nellis J. W.— In: Shock Waves in Condense Matter—83: Proc. of APS Meeting.— Santa Fe: Amer. Inst. Phys., 1984, p. 30.
14. Петров Ю. В.— ФТТ, 1983, т. 25, с. 2399.