

СТАТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА ВОДОРОДА С УЧЕТОМ ТРЕХЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

С.И.Анисимов, Ю.В.Петров

Вычислены статическая энергия и энергия нулевых колебаний молекулярного кристалла водорода с учетом тройных взаимодействий между молекулами. Показано, что трехчастичная поправка к энергии и давлению отрицательна и становится сравнимой с энергией парного взаимодействия при плотностях порядка $0,8 \text{ г/см}^3$.

В связи с изучением перехода водорода в металлическое состояние рядом авторов были проведены расчеты термодинамических функций молекулярного твердого водорода при нулевой температуре и давлениях порядка мегабар (см. [1 – 5]). Общий недостаток этих работ состоит в использовании приближения парного взаимодействия между молекулами при расчете энергии кристалла. Это приближение, очевидно, неверно вблизи точки перехода; но даже достаточно далеко от точки перехода, как можно видеть из приводимых ниже результатов, приближение парного взаимодействия оказывается достаточно грубым. Это обстоятельство а также необходимость оценить пределы применимости расчетов, основанных на парном приближении, требуют учета следующих членов в разложении энергии по кластерам, содержащим три, четыре и более молекул [6]. В данной работе такое разложение продолжено до трехмолекулярных кластеров включительно. Расчеты выполнены для двух кристаллических решеток: гексагональной плотноупакованной и решетки типа α -азота. Учет трехчастичных взаимодействий понижает значения энергии и давления в сравнении с парным приближением. При плотности порядка $0,8 \text{ г/см}^3$ поправка от трехчастичных взаимодействий становится сравнимой с энергией парных взаимодействий. При этом, вообще говоря, должны стать существенными четырехчастичные и более высокого порядка взаимодействия, поэтому предлагаемый расчет перестает быть корректным. При меньших плотностях уравнение состояния, полученное с учетом тройных сил, находится в лучшем согласии с экспериментом [7], чем уравнения состояния [1 – 5].

С учетом трехчастичных взаимодействий энергия кристалла на один атом, отсчитанная от энергии свободной молекулы, записывается в виде

$$E = \frac{1}{2n} \sum_{\alpha=1}^n \left\{ \frac{1}{2} \sum_{a \neq j} U_{aj}^{(2)} + \frac{1}{3} \sum_{j \neq a \neq k} U_{ajk}^{(3)} \right\}.$$

Здесь n – число молекул в элементарной ячейке, $U_{ajk}^{(3)}$ – трехчастичный вклад в энергию взаимодействия молекул a , j и k , равный разности между полной энергией трехчастичного комплекса и суммой одночастичных энергий и энегрий парных взаимодействий:

$$U_{ajk}^{(3)} = E_{ajk} - U_{aj}^{(2)} - U_{ak}^{(2)} - U_{jk}^{(2)} - 3E_0.$$

Аналогично парный вклад есть разность между полной энергией пары молекул и суммой их одночастичных энергий:

$$U_{aj}^{(2)} = E_{aj} - 2E_0.$$

Полные энергии двух- и трехчастичных комплексов были нами рассчитаны вариационным методом валентных связей со слетеровскими орбиталями $1S$ -типа. При этом учитывались все независимые ковалентные структуры и все такие поляризационные структуры, в которых электроны любой из молекул оба находятся на одном из ее ядер. Для случая двух молекул это дает 10 базисных функций; для случая трех молекул

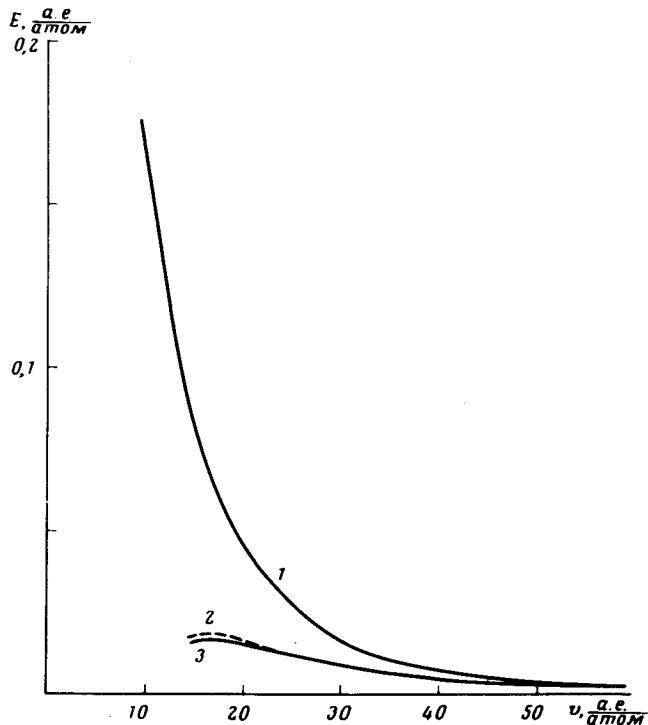


Рис. 1. Статическая энергия для ГПУ решетки: 1 – парное приближение с учетом только ближайших соседей; 2 – трехчастичное приближение с учетом только ближайших соседей; 3 – трехчастичное приближение с учетом следующих соседей

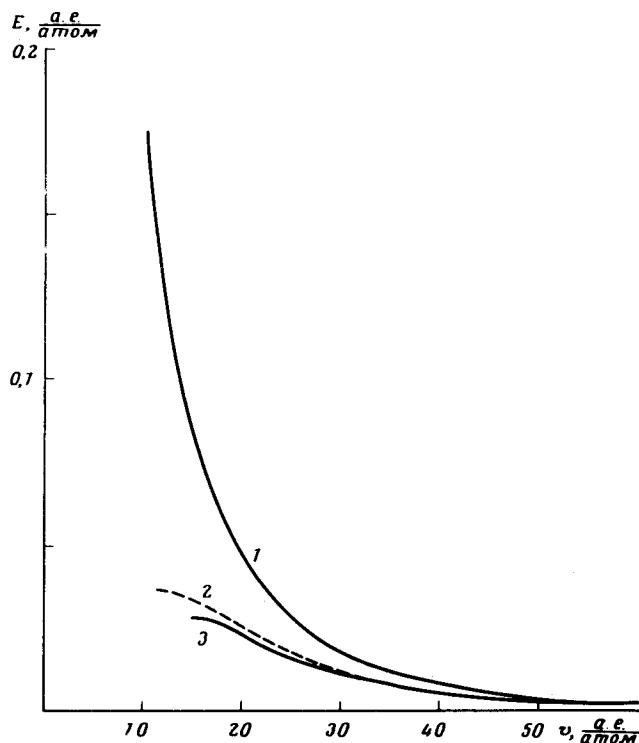


Рис. 2. Статическая энергия для решетки типа α -азота: 1 – парное приближение с учетом только ближайших соседей; 2 – трехчастичное приближение с учетом ближайших соседей; 3 – трехчастичное приближение с учетом следующих соседей

число базисных функций равно 37. Статическая энергия кристалла вычислялась для гексагональной плотноупакованной решетки (ГПУ) с оси молекул вдоль главной оси и для структуры α -азота, в которой цент-

ры молекул образуют гранецентрированный куб, а их оси направлены вдоль пространственных диагоналей этого куба. В каждой из решеток молекулы имеют по 12 ближайших соседей. При расчете трехчастичных взаимодействий учитывались только такие группы молекул, в которых не более чем одно расстояние между центрами молекул превышает расстояние между ближайшими соседями. Остальные трехчастичные кластеры вносят пренебрежимо малый вклад в трехчастичную поправку. Для каждой из решеток было учтено 150 основных троек, среди которых наиболее существенный вклад происходит от 24 троек, в которых все расстояния равны расстоянию между ближайшими соседями. Условия симметрии уменьшают число различных конфигураций троек до 8 в ГПУ решетке и 12 в решетке α -азота. Для ГПУ структуры в приближении парного взаимодействия проведено варьирование отношения c/a высоты ячейки к длине ее основания. При увеличении удельного объема от 10 до 60 ат. ед./атом это отношение уменьшается от 2,00 до 1,78, т. е. при увеличении плотности решетка вытягивается вдоль главной оси,

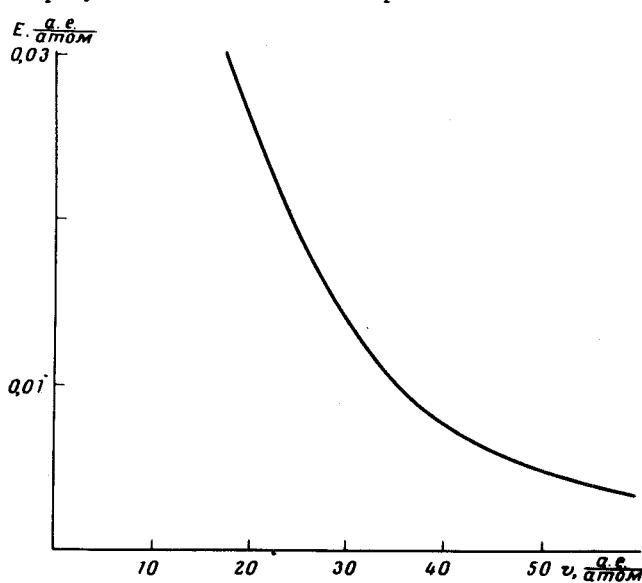


Рис. 6. Сумма статической энергии и энергии нулевых колебаний для ГПУ решетки

Статическая энергия на один атом как функция удельного объема приведена на рис. 1 и 2 для ГПУ решетки и решетки α -азота соответственно. Трехчастичная поправка отрицательна и растет по абсолютной величине с ростом плотности. При $v < 15$ ат. ед./атом необходимо учитывать дальнейшие члены в разложении [6]. На рис. 3 показана зависимость от объема энергии кристалла с учетом нулевых колебаний. Расчет последних выполнен аналогично [1] в дебаевском приближении.

Институт теоретической физики
им. Л.Д.Ландау
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
15 сентября 1977 г.

Литература

- [1] В.П.Трубицын. ФТТ, 8, 862, 1966.
- [2] V.Magnasco, G.F.Musso. J. Chem. Phys., 47, 1723, 1967.

- [3] G.A.Neece, F.J.Rogers, W.G.Hoover. J. Comput. Phys., 7, 621, 1971.
 - [4] W.G.Hoover, M.Ross, C.F.Bender, F.J.Rogers, R.J.Olness. Phys. Earth Planet. Interiors, 6, 60, 1972.
 - [5] W.England, R.Etters, J.Raich, R.Danilovicz. Phys. Rev. Lett., 32, 758, 1974.
 - [6] L.H.Nosanow. Phys. Rev., 146, 120, 1966.
 - [7] Ф.В. Григорьев, С.Б. Кормер, О.Л. Михайлова, А.Т. Толочки, В.Д. Урлин. Письма в ЖЭТФ, 16, 286, 1972.
-