

doi: 103969/j. issn. 0490-6756. 2016. 01. 022

# 多体相互作用对固氩物态方程的影响

李继弘<sup>1,2</sup>, 郑兴荣<sup>1</sup>, 彭昌宁<sup>1</sup>

(1. 陇东学院物理系, 庆阳 745000;

2. 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065;)

**摘要:** 采用 *ab initio* 自洽场(SCF)HFD方法及原子团簇理论,运用 Gamess 程序定量地计算了最近邻原子间  $R=2.40-4.00\text{\AA}$  间高压下 fcc 晶体固氩的两体、三体结合能及物态方程. 对原子势能多体展开式的收敛性和截断性做了分析说明. 结果显示,固氩在高压区域,两体势对结合能的影响是正的,而三体势对结合能的影响则是负的. 在高压区域,两体势对固氩的结合能贡献了过多的排斥效应,加入三体分量的修正后,理论计算能够较好地解释到 80GPa 的压强.

**关键词:** 固氩;三体势;结合能;物态方程;从头算

**中图分类号:** O641, O561.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0490-6756(2016)01-0131-07

## Effect of many-body interactions on the equation of state for solid argon

LI Ji-Hong<sup>1,2</sup>, ZHENG Xing-Rong<sup>1</sup>, PENG Chang-Ning<sup>1</sup>

(1. Department of Physics, Longdong University, Qingyang 745000, China;

2. Institute of Atomic and Molecular Sciences, Sichuan University, Chengdu 610065, China;)

**Abstract:** By using *ab initio* self-consistent field Hartree-Fork methods and atomic clusters expanding theory and employing Gamess program, two- and three-body interaction energies and the equation of state for solid argon in fcc crystal have been quantificationally calculated at the neighboring atomic distance  $R=2.40-4.00\text{\AA}$  under high pressure. In addition, the convergence and truncation of atomic energy multi-body expansion are analyzed. It is found that two-body contribution to the cohesive energy is positive, while the three-body contribution is negative in solid argon under high pressure. At high pressure, only the consideration of the two-body contribution will overestimate the cohesive energy, hence it is necessary to introduce the three-body negative effects. The phenomenon of the experiment under 80GPa can be explained by considering the three-body potential.

**Key words:** Solid argon; Three-body interaction potential; Cohesive energy; Equation of state; *Ab initio* calculations

## 1 引言

氩是结构相对简单的惰性元素,具有满壳层电子分布结构和较大的电子带隙,运用量子力学可以

对单个氩原子的光谱特性和结构做出非常精确的描述,并能对两个氩原子之间的相互作用势函数给出相当精确的预言,这使得氩成为高压下凝聚态物质性质研究的典型体系之一<sup>[1-3]</sup>. 在低密度区,氩

收稿日期: 2015-03-09

基金项目: 庆阳市自然科学基金(ZJ201306)

作者简介: 李继弘(1969—),女,甘肃庆阳人,教授,主要从事原子分子结构及材料计算研究. E-mail: ldxyjlh@163.com

原子间的相互作用可近似采用可加性有效对势进行描述. BFW<sup>[4]</sup>、MSV III<sup>[5]</sup>、HFD-B<sup>[6,7]</sup>、HFDID<sup>[8]</sup>等分别提出了两体势模型. 其中 BFW 势模型的优点是能够较为广泛地与凝聚相数据进行比较, MSV III、HFD-B、HFDID 势模型是在拟合了一些低密度区物质性质得到的, 且低密度区物质的性质一般只由两体相互作用决定, 所以两体势能很好的适合低密度区物质性质的研究, 此外 Ross<sup>[9]</sup>根据冲击波实验数据拟合得到 EXP-6 势, 在密度不太高的情况下, 处理凝聚态微观粒子相互作用时, 也能较好描述体系对势能的影响. 然而, 对于高密度区, 由于原子分布紧密, 不仅两个原子间存在相互作用, 三个、四个等多个原子间也同时存在相互作用, 多体效应在很大程度上影响着高密度物质的性质, 这时需要考虑多体相互作用<sup>[7,9]</sup>.

在研究零温状态方程时, 人们多采用的是 linear-muffintin-orbitals (LMTO) 能带论方法来计算固体的总能量随体积的变化关系, 然而 LMTO 方法不能直接给出氩原子间各多体相互作用分量对总能量的影响, 但多体展开方法却能将复杂的多体作用问题简化成对一些由少数原子构成团簇的处理, 近而由多体势获得体系的总能量, 相比之下具有一定的优越性. 目前, 人们对高密度氩状态方程的多体修正大都采用 HFD 两体修正来近似, 而两体修正随着压缩度的增大给体系引入了过多的效应, 此时理论压强值较实验值偏低, 并且这种偏差不能用实验误差来解释. 尽管有人曾推测三体及更高阶多体势对高密度氩的压缩特性有很重要的影响, 但目前关于该问题深入研究的报道却很少. 在实际固体中, 人们所考虑的团簇组成原子数越多, 所遇到的几何构型越为复杂, 计算越繁琐, 对计算精度的要求也越高.

目前, 关于氩的三体及三体以上高阶多体分量对压缩特性的影响越来越受到人们的关注, 对该问题的解决有利于人们对凝聚态物质内部复杂相互作用规律认识的深化. 两体、三体相互作用势可以由 Pauli 排斥效应引起的交换相互作用(即 exchange 项)和色散相互作用(通常指 Axilrod-Teller 项, 简称 AT 项)两部分来描述, 高压下决定物质性质的主要是短程排斥作用. 本文采用 Hartree-Fock(HF) self-consistent-field (SCF) 方法计算该作用的大小, 首先运用 SCF 方法计算固氩中任意一个原子的两体、三体相互作用能及其与周围多个近邻原子间的短程排斥作用能, 即中心原子势能,

并进一步采用原子团簇方法和多体势展开理论, 将该中心原子势能展开为两体、三体相互作用能分量的求和形式. 运用多体分量来展开中心原子势能的一个优点是能够讨论多体展式的收敛性和截断精度, 从而判断出三体分量的合理截断位置. 对于不能由 SCF 方法计算得出的长程关联能, 我们采用 HFD-C2 势<sup>[10]</sup>的色散项来考虑. 室温下固氩晶体的等温压缩性质除受上述能量的影响外, 还会受到晶格零点振动和温度的影响.

本文采用 Aziz<sup>[6-8]</sup> 两体势及 Loubeyre<sup>[11]</sup> 和 Freiman<sup>[12]</sup> 等人提出的三体势及原子团簇理论, 对最近邻原子间距为  $R=2.40-4.00\text{\AA}$  间高压下 fcc 晶体固氩的原子势能进行三体展开<sup>[13]</sup>, 并对其收敛性和截断性进行分析讨论, 同时, 给出两体、三体分量对固氩结合能的影响大小以及物态方程.

## 2 理论模型与计算方法

### 2.1 Aziz 半经验两体势函数

Aziz 势函数是 R. A. Aziz 和 M. J. Slaman<sup>[6]</sup> 在研究稀有气体 He 等物质的压缩特性时使用的理论模型下推导得到的一个函数形式, 即 Hartree-Fock-Dispersion, 简称为 HFD. Aziz 势函数的最初形式为:

$$V(x) = e[V_1^*(x + V_2^*)], \quad (1)$$

$$V_2^* = -F(x) \sum_{j=0}^2 C_{2j+6}/x^{2j+6}, \quad (2)$$

$$F(x) = \begin{cases} \exp\{-[D/(x-1)]^2\}, & x < D \\ = 1, & x \geq 1 \end{cases} \quad (3)$$

$$V_1^*(x) = A \exp(-\alpha x) \quad (4)$$

在 Aziz 的研究<sup>[8]</sup> 中, 由 HFD 理论, 相互作用势  $\Phi_{int}$  都是由  $\Phi_{SCF}$  和  $\Phi_{Cor}$  两部分组成, 即有

$$\Phi_{int} = \Phi_{SCF} + \Phi_{Cor} \quad (5)$$

上式中的  $\Phi_{SCF}$  表示自洽场中 HFD 两体相互作用势, 且  $\Phi_{SCF}$  由下式决定

$$\Phi_{SCF} = A \exp(-\alpha R) \quad (6)$$

其中的参数  $A$  和  $\alpha$  是通过拟合从头开始计算 SCF 的结果得到的有关  $R$  的一个函数. 其数值分别为  $A = 8.73933927 \times 10^4$ ,  $\alpha = 9.03228328$ .  $\Phi_{Cor}$  是下面这个函数的形式

$$\Phi_{Cor} = -(C_6 R^{-6} + C_8 R^{-8} + C_{10} R^{-10}) F(R) \quad (7)$$

其中

$$F(R) = \exp[-(DR_m R^{-1} - 1)^2], \\ R < DR_m F(R) = 1R \geq DR_m, \quad (8)$$

(7) 和 (8) 式中的参数  $C_6 = 65.30 \text{ a. u.}$ ,  $C_8 = 1510.00 \text{ a. u.}$ ,  $C_{10} = 4.80000000 \times 10^4 \text{ a. u.}$ ,  
 $R_m = 3.7570 \text{ \AA}$ ,  $D = 1.28$ .

## 2.2 半经验三体势函数

在 Loubeyre<sup>[11]</sup> 的研究中, 三体相互作用势的公式为

$$\Phi_3 = \{-A \exp[-a(r_1 + r_2 + r_3)] + C(r_1 r_2 r_3)^{-3}\} \times (1 + 3 \cos t_1 \cos t_2 \cos t_3) \quad (9)$$

在上式中,  $A = 2929433.3e$ ,  $a = 1.650 \text{ \AA}$ ,  $C = 3370e$ ,  $e = 143.224K$ ,  $r_1, r_2, r_3, t_1, t_2, t_3$  是原子内部三角形结构的参数. 如图 1 所示, 本文给出了一个正三角形的构型图.

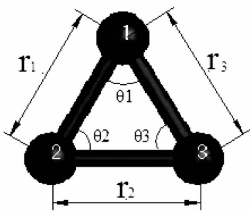


图 1 三原子的原子构型

Fig. 1 The structure model in three-atomic system

## 2.3 原子势能的多体展开理论

考虑固氫晶体中任意原子  $O$  与周围  $(n-1)$  个近邻原子间的相互作用  $V$ , 并考虑到三体相互作用项, 即

$$V = U_2(O) + U_3(O) \quad (10)$$

其中  $U_2(O)$  表示  $O$  与周围  $(n-1)$  个近邻原子间的两体相互作用,  $\Phi_2$  采用的是 Aziz<sup>[6]</sup> 势

$$U_2(O) = \sum \Phi_2(r_{O_i}) \quad (11)$$

其中  $r_{O_i}$  表示在一个有  $n$  个原子的原子团簇中处于中心位置的原子  $O$  与其周围的  $(n-1)$  个原子的相互作用的距离.

$$U_3(O) = \sum \Phi_3(r_{O_i}, r_{O_j}, r_{ij}) \quad (12)$$

$U_3(O)$  表示  $O$  与周围  $(n-1)$  个近邻原子间的三体相互作用,  $\Phi_3$  采用 Loubeyre<sup>[11]</sup> 提出的三体势函数计算, 其中  $r_{O_i}, r_{O_j}, r_{ij}$  分别表示中心原子  $O$  与周围原子  $i, j$  及  $i$  与  $j$  间的两两相互作用距离. 原子的晶体结合能为<sup>[14]</sup>

$$E = \frac{1}{2}U_2(O) + \frac{1}{3}U_3(O) \quad (13)$$

零温压缩时固体体积  $V$  与压强  $p$  的关系为

$$p = -\frac{dE}{dV} \quad (14)$$

利用(14)式可以由结合能  $E$  和体积  $V$  计算出

$p$  的大小.

## 3 结果与讨论

### 3.1 两体势、三体势能多体展开式的收敛性与截断性

用多体展开式计算原子势能时, 多体展开级数收敛的越快计算越省时. 对于截断性, 在密度较低的区域原子势能的多体展式只需要展开到低次项就可以截断, 但在密度高的区域需要考虑高次项. 首先我们研究随近邻原子数  $(n-1)$  的增加, 原子势能的变化情况(如图 2 所示). 由图 2 可见, 只要考虑的近邻原子数  $(n-1)$  足够大, 晶格原子的势能就会趋于饱和值. 其中的主要贡献来自于中心原子与最近邻原子的相互作用, 随着最近邻原子间距  $R$  减小, 还需考虑第二、第三壳层等近邻原子的影响. 比如在  $R=3.0 \text{ \AA}$ 、 $2.6 \text{ \AA}$  时, 考虑到中心原子  $O$  与第一近邻级 12 个原子的相互作用, 就能获得较为准确的原子的势能  $V_n(O)$ . 当原子间距变小到  $2.4 \text{ \AA}$  时, 还需加入第二近邻级 6 个原子、甚至第三近邻级 24 个原子的贡献,  $V_n(O)$  值才基本趋于饱和. 当然, 在计算能力允许的条件下考虑近邻级原子数越多越好, 但考虑到计算效率, 近邻原子数不宜取得太大. 在本文所研究的原子间距范围内只考虑前三个近邻级中 42 个原子的贡献也能得到较好的结果, 如图 3 所示. 在本文的计算中, 对于  $R=2.6-3.55 \text{ \AA}$  的距离, 我们只考虑到三体, 在  $R=2.4-2.55 \text{ \AA}$  的距离, 本文计算到了四体. 在多体展开计算中, 我们令  $V_n$  代表多体展开级数中两体项到第  $n$  体项之和, 即  $V_n = \sum_{i=2}^n U_i(O)$ . 图 3 中  $V_n$  指

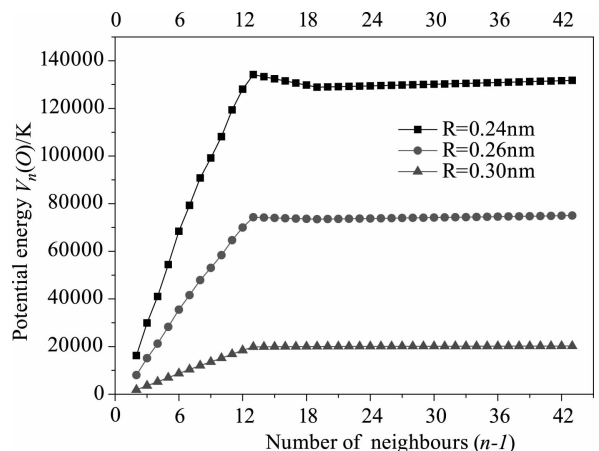


图 2 原子势能随近邻原子数的变化

Fig. 2 The potential energy of atom as function of neighbour atom number

$V_n(O)$ ,  $U_2$  指  $V_2(O)$ ,  $U_3$  指  $V_3(O)$ , 以此类推.

表 1 是我们以  $R=2.45\text{\AA}$  的计算结果来说明截断精度的选取及多体展式的收敛情况. 多体展式在何处截断与中心原子及其近邻原子的空间位置分布密切相关. 对于晶体, 原子间距越小所需考虑的多体项越多. 在原子间距  $R=2.45\text{\AA}$  时, 如果考虑到前三个近邻级共 42 个近邻原子的贡献 ( $L=3$ ), 原子势  $V_n(O) = 108095.3\text{K}$  (见表 1),  $U_2(O) = 164748$ .

$2\text{K}$ , 两体势的截断精度  $U_2(O)/V_n(O) = 152.4\%$ , 即两体项排斥效应过强, 需要三体项的吸引效应来抵消一部分, 但加入三体项 ( $U_3(O) = -49287.5\text{K}$ ) 后,  $-U_3(O)/V_n(O) = 45.6\%$ , 又表明三体项负效应太强, 需要引入四体项来中和一部分, 以此类推, 当加入更高多体势后, 截断误差就很小. 多体展开式只有考虑了充足的多体项贡献后才具有可截断性, 本文中所选取截断误差在  $5\%$  以内.

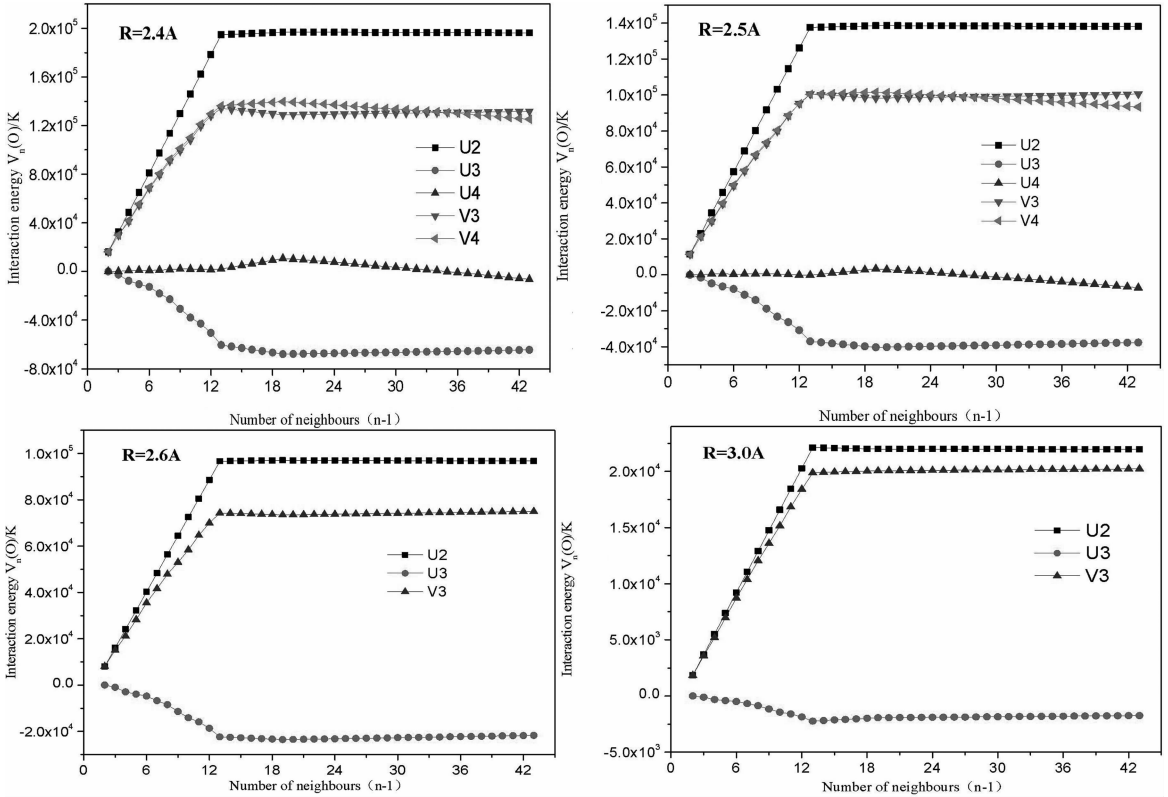


图 3  $R=2.4, 2.5, 2.6, 3.0\text{\AA}$  时 fcc 晶格原子势能及其各多体项势能随近邻原子数的变化

Fig. 3 The potential energy of atom and multi-body item in fcc lattice as function of neighbour atom number at the neighboring atomic distance  $R=2.4, 2.5, 2.6, 3.0\text{\AA}$

表 1  $R=2.45\text{\AA}$  时 fcc 晶格 Ar 原子势能及各多体项势能 (单位: K)

Tab. 1 The values of potential energy (in units of K) of atom and multi-body item in fcc solid argon lattice with the neighboring atomic distance  $R=2.45\text{\AA}$

壳层数	$n-1$	$U_n(O)$	$U_2(O)$	$U_3(O)$	$U(40)$	$U_2/V_n$	$-U_3/V_n$	$U_4/V_n$
1	12	117048.8	163786.1	-47402.6	655.3	1.3993	0.40498	0.00568
2	18	119082	165258	-52412.4	6236.4	1.38777	0.44014	0.05237
3	42	108095.3	164748	-49287.5		1.5241	0.45596	

### 3.2 两体势、三体势对结合能的影响

对于固氩晶体, 选定任一原子  $O$  为研究对象后, 将  $O$  周围不同壳层 ( $i = 1, 2, 3, 4 \dots$ ) 的近邻原子依次放入, 近邻原子数 ( $n-1$ ) 的取值只要足够大并使  $U_2(O)$ 、 $U_3(O)$  的计算结果收敛就行.  $U_3$

( $O$ ) 等项的收敛性随着原子间距的变大而增快, ( $n-1$ ) 的取值相应变小, 计算结果见表 2. 从表 2 的计算结果可以发现, 两体势、三体势对固氩压缩特性的影响在  $R$  较大时, 两者的差别很小, 例如在  $R = 3.55\text{\AA}$  时, 三体势不到两体势的  $0.4\%$ , 在这种情

况下,三体势对固氩的压缩特性影响很小,可以忽略不计,只需要考虑到两体势就已足够.但随着 R 的减小,即压强的增大,三体势对固氩的影响也逐渐增大.在  $R=2.75\text{\AA}$  时,三体势的影响已经达到了两体势的 19%,这时三体势对固氩压缩特性的影响不可以忽略.在  $R=2.40\text{\AA}$  时,三体势的影响已经达到了两体势的 38%.可以肯定,在  $R < 2.00\text{\AA}$  时,三体势与两体势的比值会越来越大,对固氩压缩特性的影响也会越来越大.其中两体势对结合能的影响为正值,三体势对结合能的影响为负值.随着压缩度的增大,三体势的影响比例逐渐变大.所以,在 R 小到一定范围时,若用两体作用势描述固氩的压缩特性,会出现较大的偏差,此时必须考虑三体势对固氩压缩特性的影响.

图 4 显示的是考虑两体势计算的固氩结合能和考虑三体势计算的固氩结合能随原子间距 R 的变化曲线.比较两者可以看出,在 R 较大时只考虑到两体势的结合能与考虑到三体势的结合能的曲线几乎是重合的,此时的三体势对结合能的影响很小,可以不考虑.随着 R 减小,三体势的作用逐渐表现出来,对结合能的影响越来越大,两者的曲线大约在  $R=2.90\text{\AA}$  出现了较大的偏差.这充分说明这时三体势对结合能的影响已不可忽略.

图 5 给出的是本文从头算的两体、三体势对固氩结合能的结果与 Aziz 和 Loubyre 的理论结果的比较.从图 5 可以看出,在 R 较大时本文的计算结果与

前人的结果很接近,此时的三体势对结合能的影响很小,可以不考虑.随着 R 减小,本文的计算结果与前人的理论结果差异也越大,这主要由于两体势以上的多体势对结合能的影响已不可忽略形成的.

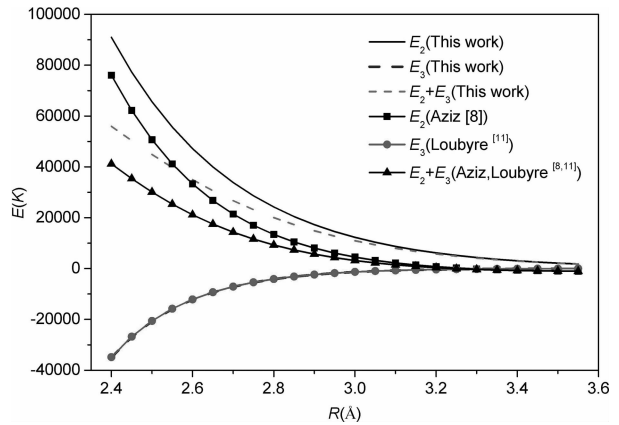


图 5 两体势、三体势对结合能的贡献的比较

Fig. 4 Comparison the pair potential and three-body potential contributions to the cohesive energy of solid argon

表 2 固氩的两体势、三体势对结合能的贡献

Tab. 2 Contributions of the pair potential and three-body potential to the binding energy in solid argon

$R(\text{\AA})$	$E_2(0)(\text{K})$	$E_3(0)(\text{K})$	$E_2(0)+E_3(0)(\text{K})$	$E_2(0)/E_3(0)(\%)$
2.40	90963.5	-35029.0	55934.4	38.51
2.45	77272.2	-26950.2	50321.9	34.88
2.50	65600.8	-20720.4	44880.3	31.59
2.55	55656.3	-15917.0	39739.3	28.60
2.60	47188.0	-12214.1	34973.9	25.88
2.65	39980.8	-9360.5	30620.3	23.41
2.70	33850.7	-7162.4	26688.3	21.16
2.75	28640.1	-5470.2	23169.9	19.10
2.80	24214.0	-4168.3	20045.7	17.21
2.85	20456.7	-3167.7	17289.1	15.48
2.90	17269.6	-2399.3	14870.3	13.89
2.95	14568.0	-1810.1	12757.8	12.43
3.00	12280.0	-1359.0	10920.6	11.07
3.05	10342.6	-1014.2	9328.4	9.81
3.10	8704.4	-751.3	7953.2	8.63
3.15	7319.9	-551.2	6768.7	7.53
3.20	6150.8	-399.6	5751.2	6.50
3.25	5164.2	-285.0	4879.3	5.52
3.30	4332.5	-198.8	4133.7	4.59
3.35	3631.7	-198.8	3497.4	3.70
3.40	3041.9	-86.4	2955.4	2.84
3.45	2545.7	-51.2	2494.5	2.01
3.50	2128.8	-25.5	2103.3	1.20
3.55	1778.7	-7.1	1771.6	0.40

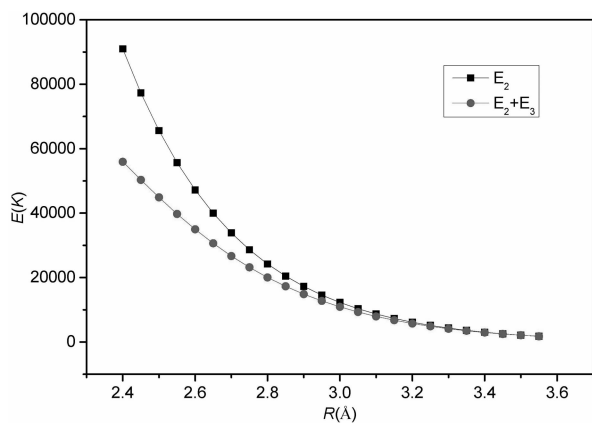


图 4 固氩结合能 E(K)(黑色线是只考虑两体势的结果,红色线是同时考虑两体势和三体势的结果).

Fig. 4 Cohesive energy  $E(K)$  of solid argon (black line as results of considering two-body potential and red line as results of considering two-body potential and three-body contribution to cohesive energy of solid argon comparison

### 3.3 物态方程

表 3 列出了我们利用式(14)由结合能和体积算得的考虑到两体势的压强  $P_2$ 、考虑到三体势的压强  $P_3$ 、Aziz<sup>[8]</sup> 和 Loubeyre<sup>[11]</sup> 的理论值, Grimsditch<sup>[13]</sup> 的等人实验值. 图 6 做出的是理论计算的压强随体积的变化曲线和实验得到的压强随体积的变化曲线.

由表 3 与图 6 可以看出, 只考虑到两体势的压强  $P_2$  和考虑到三体势的压强  $P_3$  与实验值在低压区域(小于 10GPa)符合的很好, 三者几乎是重合的. 在低压区域理论值  $P_2$ 、 $P_3$  与实验的一致性说明本文的计算工作是可靠的. 在高压区域,  $P_2$ 、 $P_3$  与实验值发生了分离,  $P_2$  的值偏高,  $P_3$  的值偏低,  $P_3$  的值偏低的原因是因为没有考虑零点振动能的贡献, 严格来说,  $P = -\frac{dE}{dV} + \frac{\gamma(V)}{V} \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{1}{2} h\nu_i \right]$ , 第二项为零点振动能对压强的贡献. 而式(14)中忽略了零点振动能, 由此造成了结果的偏低. 同时,  $P_3$  的值相对于实验值偏低也说明有更高阶的四体、五

体相互作用等更高阶相互作用的影响. 从图中我们还可以看到在考虑三体相互作用后, 在压强区域 0—80GPa 理论结果基本上与实验结果吻合, 说明考虑到三体后能够对目前固氩实验数据范围(0—80GPa)做出令人满意的描述.

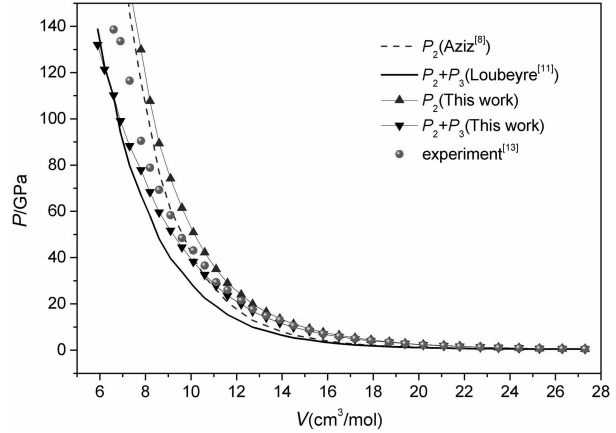


图 6 压强随体积的变化曲线

Fig. 6 pressure  $P$  as a function of volume  $V$

表 3 考虑到两体势的压强  $P_2$ 、三体势的压强  $P_3$  和实验值

Tab. 3 Two-body potential pressure  $P_2$  and the three body potential pressure  $P_3$  and experimental values

R(Å)	V(cm <sup>3</sup> /mol)	$P_2$ (GPa)	$P_2+P_3$ (GPa)	$P_2$ (GPa) <sup>[8]</sup>	$P_2+P_3$ (GPa) <sup>[11]</sup>	实验(GPa) <sup>[13]</sup>
2.40	5.9	345.39	138.79	330.5	132.0	176.2
2.45	6.2	275.45	122.57	274.2	121.3	152.5
2.49	6.6	229.77	109.57	227.5	110.2	138.6
2.54	6.9	183.08	94.04	188.7	99.1	133.6
2.59	7.3	145.77	79.80	156.6	88.3	116.5
2.64	7.8	115.98	67.07	129.9	77.9	90.5
2.68	8.2	96.53	58.03	107.7	68.4	78.9
2.73	8.6	76.67	48.12	89.4	59.6	69.3
2.78	9.1	60.83	39.67	74.2	51.7	58.4
2.82	9.6	50.52	33.86	61.5	44.5	48.5
2.87	10.1	40.00	27.66	50.9	38.2	43.1
2.92	10.6	31.64	22.50	42.2	32.6	36.6
2.96	11.1	26.20	19.02	35.0	27.8	29.4
3.01	11.6	20.68	15.37	29.0	23.5	26.0
3.06	12.2	16.30	12.38	24.0	19.9	21.5
3.11	12.7	12.83	9.94	19.9	16.8	17.7
3.15	13.3	10.58	8.33	16.5	14.1	14.9
3.20	13.9	8.31	6.66	13.6	11.8	13.1
3.25	14.5	6.52	5.32	11.3	9.9	10.6
3.29	15.2	5.37	4.44	9.3	8.3	8.8
3.34	15.8	4.21	3.54	7.7	6.9	7.1

续表

$R(\text{\AA})$	$V(\text{cm}^3/\text{mol})$	$P_2(\text{GPa})$	$P_2+P_3(\text{GPa})$	$P_2(\text{GPa})^{[8]}$	$P_2+P_3(\text{GPa})^{[11]}$	实验(GPa) <sup>[13]</sup>
3.39	16.5	3.30	2.82	6.4	5.8	6.0
3.44	17.2	2.59	2.25	5.3	4.8	5.0
3.48	17.9	2.15	1.89	4.4	4.0	4.2
3.53	18.7	1.70	1.52	3.6	3.4	3.5
3.58	19.4	1.36	1.24	2.9	2.8	2.8
3.62	20.2	1.15	1.06	2.4	2.3	2.3
3.67	21.1	0.94	0.88	2.0	1.9	1.9
3.72	21.8	0.78	0.75	1.7	1.6	1.6
3.76	22.7	0.69	0.67	1.3	1.3	1.3
3.81	23.5	0.61	0.60	1.1	1.1	1.1
3.86	24.4	0.55	0.54	0.9	0.9	0.9
3.91	25.3	0.51	0.51	0.7	0.7	0.7
3.95	26.3	0.49	0.49	0.6	0.6	0.6
4.00	27.3	0.47	0.47	0.5	0.5	0.5

## 4 结 论

本文采用 *ab initio* 自洽场 SCF、HFD 方法及原子团簇理论, 运用 gamess 程序定量地计算了最近邻原子间  $R=2.40-4.00\text{\AA}$  间高压下 fcc 晶体固氩的两体、三体结合能及物态方程. 对原子势能多体展开式的收敛性和截断性做了分析说明. 结果显示, 固体在高压区域, 两体势对结合能的影响是正的, 而三体势对结合能的影响则是负的. 在高压区域, 两体势对固氩的结合能贡献了过多的排斥效应, 加入三体分量的修正, 理论计算结果能够较好地解释到 80 GPa 的压强.

### 参考文献:

[1] 孟川民, 姬广富, 黄海军. 固氩高压物态方程和弹性性质的密度泛函理论计算[J]. 高压物理学报, 2005, 19: 353.

[2] 孟川民, 姬广富, 杨向东. 固态氩弹性性质的量子力学从头计算[J]. 原子与分子物理学报, 2005, 22: 234.

[3] 辛冰. 百吉帕压力下固态氢的状态方程[J]. 高压物理学报, 1992, 6: 254.

[4] Barker J A, Fisher R A, Watts R O. Liquid argon; Monte Carlo and molecular dynamics calculations [J]. Mol Phys, 1971, 21: 657.

[5] 王藩侯, 李西军, 经福谦. 氩 MS $\text{\AA}$  势的多体相互作用修正[J]. 中国工程物理研究院科技年报, 1998.

[6] Aziz R A, Slaman M J. The argon and krypton interatomic potentials revisited [J]. Mol Phys, 1986, 58: 679.

[7] Aziz R A, Slaman M J. The repulsive wall of the Ar-Ar interatomic potential reexamined [J]. Chem Phys, 1990, 92: 1030.

[8] Aziz R A. A highly accurate interatomic potential for argon [J]. Chem Phys, 1993, 99: 4518.

[9] Ross M. Shock compression and the melting curve for argon [J]. Phys Rev A, 1973, 8: 1466.

[10] Aziz R. Accurate Intermolecular Potential for Neon [J]. High Temp High Pressures, 1980, 12: 565.

[11] Loubeyre P. Three-body-exchange interaction in dense rare gases [J]. Phys Rev B, 1988, 37: 5432.

[12] Freiman Y A, Tretyak S M. Many-body interactions and high-pressure equations of state in rare-gas solids [J]. Low Temperature Physics, 2007, 33: 545.

[13] Grimsditch M, Loubeyre P, Polian A. Brillouin scattering and three-body forces in argon at high pressures[J]. Phys Rev B, 1986, 33: 7192.

[14] 田春玲, 刘福生, 蔡灵仓等. 四体相互作用对固氩压缩特性的贡献[J]. 物理学报, 2003, 52: 1218.