

Свойства и структура водородного флюида вблизи линии кристаллизации

Е. С. Якуб

Одесский государственный медицинский университет, 65026, Одесса, Валиховский пер., 2
E-mail: unive@paco.net

Статья поступила в редакцию 10 ноября 1999 г.

В рамках неэмпирического атом-атомного приближения исследованы термодинамические свойства и функции распределения сильно сжатого молекулярного водорода. Квантовые поправки введены на основе вариационного подхода Фейнмана. Методом Монте-Карло рассчитаны давление, энергия, сжимаемость, тепловое расширение, теплоемкость и скорость звука при температурах 200–500 К и давлениях до 5 ГПа. Результаты сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными. Показана необходимость учета эффектов нежесткости молекул и квантовых эффектов при вычислении вкладов меж- и внутримолекулярных сил в термодинамические функции. Предсказано поведение свойств водородного флюида вблизи линии кристаллизации за пределами исследованной области и оценен скачок объема при кристаллизации водорода при $T = 300$ К.

В межах неемпіричного атом-атомного наближення досліджено термодинамічні властивості та функції розподілу сильно стиснутого молекулярного водню. Квантові поправки запроваджено на підставі варіаційного підходу Фейнмана. Методом Монте-Карло розраховано тиск, енергію, стисливість, теплове розширення, теплоємність і швидкість звуку при температурах 200–500 К та тиску до 5 ГПа. Результати порівнюються з існуючими експериментальними даними. Показано необхідність урахування ефектів нежорсткості молекул і квантових ефектів при обчисленні внесків між- та внутрішньомолекулярних сил в термодинамічні функції. Передбачено поведінку властивостей водневого флюїду поблизу лінії кристалізації за межами дослідженої області та оцінено стрибок об'єму при кристалізації водню при $T = 300$ К.

PACS: 67.20.+k; 61.20.Ja; 61.25.Em; 05.70.Ce

Введение

Термодинамические, транспортные и структурные свойства изотопов водорода в конденсированной фазе интенсивно исследуются в течение многих лет. Богатый экспериментальный материал накоплен в криогенной области [1]. При высоких давлениях наиболее важные экспериментальные результаты получены в твердой фазе методом алмазных наковален [2]. В последние годы достигнут существенный прогресс и в исследовании сильно сжатого водородного флюида в области высоких температур, при которых в динамических экспериментах был обнаружен переход в металлическое состояние [3]. При низких температурах водородный флюид исследован значительно меньше. Имеющиеся в литературе данные позволили получить уравнение состояния для флюидной фазы нормального водорода при температурах до 500 К и давлениях до 2 ГПа [4].

Как видно на рис. 1, между областью, экспериментально исследованной статическими методами, и областью, изученной в динамических экспериментах, имеется значительный разрыв. При высоких давлениях и умеренных температурах область флюидной фазы водорода, примыкающая к линии кристаллизации, остается практически неисследованной. Проведение эксперимента здесь связано со значительными трудностями, поэтому теоретическое предсказание свойств сильно сжатого водородного флюида особенно актуально [5]. В то же время выбор неэмпирических методов предсказания свойств столь плотных систем весьма ограничен. Методы, основанные на прямом квантовомеханическом компьютерном моделировании, например ПИМС (Path-Integral Monte Carlo [6]), требуют очень больших вычислительных ресурсов, не обеспечивая в то же время достаточной точности. Более простой подход, ос-

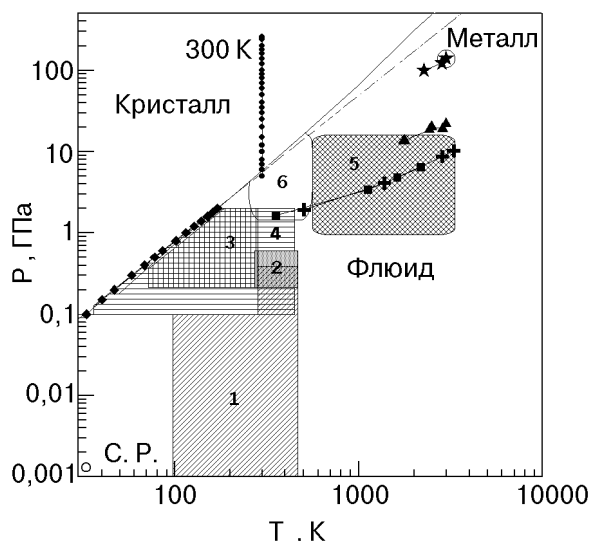


Рис. 1. P - T зависимость водородного флюида на линии кристаллизации по Россу [19] (сплошная линия), линейная экстраполяция в логарифмических координатах (штриховая линия). Выделены области экспериментального исследования: Михельс с сотр., 1959 [15] (1); Циклис с сотр., 1975 [16] (2); Миллс с сотр., 1977 [17] (3); области применимости: уравнения состояния Шейниной с сотр., 1993 [4] (4); классического атом-атомного приближения [7] (5); атом-атомного приближения с квантовыми поправками (настоящая работа) (6). $C. P.$ — критическая точка жидкость-пар (\circ); данные, полученные при различных типах сжатия: ударном [18], [20] (\blacksquare , $+$); двойном ударном (за отраженной ударной волной) [20] (\blacktriangle); квазизоэнтропическом [3] (\star); статическом (алмазные наковальни) [2] (\bullet); данные на линии кристаллизации [1,2] (\blacklozenge).

нованный на атом-атомном приближении [7], использует по сути классическую механику и непосредственно не применим к легким молекулам при относительно низких температурах.

Трудности в теоретическом предсказании свойств сильно сжатого водорода обусловлены не только значительными квантовыми эффектами [5]. Молекулярный водород обладает рядом особенностей в межмолекулярном взаимодействии, отличающих его от всех других гомоядерных двухатомных систем. Исключительно мягкое отталкивание его молекул на коротких расстояниях благодаря отсутствию внутренних электронных оболочек определяет уникальную способность водорода сжиматься более чем в десять раз по объему в конденсированном состоянии без существенных изменений его молекулярной структуры [2]. Эта особенность приводит к определенным трудностям при применении к водороду хорошо разработанных методов теории жидкостей, использующих модель жестких непроницаемых молекул.

Вместе с тем законы взаимодействия атомов и молекул водорода в настоящее время хорошо изучены [5]. Имеется несколько теоретических моделей, способных описать нецентральное взаимодействие изотопов водорода [2,5]. Предпринят и ряд успешных попыток объяснить на основе этих моделей фазовые переходы, наблюдаемые в конденсированном водороде при высоких давлениях [5] и низких температурах, где квантовые свойства кристалла являются доминирующими. В области высоких температур, напротив, успешное описание результатов динамических экспериментов оказалось возможным на основе чисто классических моделей [7]. Здесь атом-атомное приближение дает простую и достаточно надежную основу для предсказания свойств водородного флюида при высоких давлениях [9]. В рамках атом-атомного приближения удастся сравнительно просто описать эффекты, связанные с нежесткостью молекул водорода и проявляющиеся в изменении длины химической связи и частоты внутримолекулярных колебаний.

Эффекты нежесткости, играя важную роль в сильно сжатом водородном флюиде при высоких температурах [7,9], остаются существенными и при промежуточных температурах, особенно вблизи линии кристаллизации, где плотность флюида высока. Однако в этой области нельзя пренебрегать также и квантовыми эффектами, особенно для легких изотопов водорода. Целью настоящей работы является исследование возможности применения атом-атомного приближения в сочетании с учетом квантовых поправок для предсказания поведения плотного водорода вблизи линии кристаллизации.

Атом-атомное приближение

В атом-атомном приближении [7,9] энергия взаимодействия молекул водорода выражается через энергии взаимодействия отдельных пар атомов. Два атома водорода, как известно, взаимодействуют по-разному в зависимости от их суммарного спина [10]. В основном синглетном состоянии $^1\Sigma$ атомы образуют молекулу H_2 — связанное состояние с глубиной ямы 4,75 эВ и длиной связи около 0,74 Å. В возбужденном триплетном состоянии $^3\Sigma$ кривая энергии взаимодействия не имеет минимума (за исключением небольшой дисперсионной ямы на расстоянии более 3 Å).

Атом-атомное приближение позволяет сравнительно просто выразить энергию межмолекулярного взаимодействия через энергию взаимодействия атомов внутри молекулы и основывается на

применении теоремы Бёма—Альрикса, доказанной авторами [8] в приближении Хартри—Фока, использующем для представления молекулярных орбиталей линейные комбинации атомных орбиталей (ЛКАО МО). Согласно этой теореме, энергия невалентного взаимодействия двух атомов (т.е. энергия взаимодействия двух атомов, входящих в разные молекулы с замкнутыми электронными оболочками), равна средневзвешенной (т.е. с учетом кратности вырождения по проекциям спина и орбитального момента) величине энергии взаимодействия двух свободных атомов, рассчитанной в том же приближении.

Согласно этой же теореме, потенциал невалентного взаимодействия атомов водорода $\varphi(r)$ может быть вычислен как линейная комбинация синглетного и триплетного потенциалов с весами, пропорциональными мультиплетностям этих состояний:

$$\varphi(r) = \frac{1}{4} U(^1\Sigma |r) + \frac{3}{4} U(^3\Sigma |r). \quad (1)$$

Здесь $U(^1\Sigma |r)$ — энергия взаимодействия двух атомов в основном $^1\Sigma$ -состоянии (с антипараллельными спинами); $U(^3\Sigma |r)$ — энергия взаимодействия атомов в возбужденном $^3\Sigma$ -состоянии (с параллельными спинами).

Полная энергия двух молекул H_2 , находящихся в основном электронном состоянии $^1\Sigma$, в рамках атом-атомного приближения состоит из внутри- и межмолекулярного вкладов:

$$U_2 = U(^1\Sigma |R_{12}) + U(^1\Sigma |R_{34}) + \varphi(r_{13}) + \varphi(r_{14}) + \varphi(r_{23}) + \varphi(r_{24}). \quad (2)$$

Индексы 1 и 2 относятся к атомам, связанным друг с другом в первой молекуле, а индексы 3 и 4 — к атомам, связанным во второй молекуле. Здесь и далее $R_{ij} = R_{12}, R_{34}, \dots$ — внутримолекулярные межатомные расстояния (мгновенные длины химических связей в молекулах), а $r_{ij} = r_{13}, r_{14}, \dots$ обозначают мгновенные (межмолекулярные) расстояния между атомами.

Для N молекул обобщение (2) запишется в виде

$$U_N = \sum_{intra} U(^1\Sigma |R_{ij}) + \sum_{inter} \varphi(r_{ij}). \quad (3)$$

Первая сумма в (3) распространяется на внутримолекулярные взаимодействия всех N молекул, а вторая сумма — на все $2N(N-1)$ пар атомов, входящих в разные молекулы.

Для описания внутримолекулярной потенциальной энергии в $^1\Sigma$ -состоянии для области срав-

нительно низких температур в настоящей работе использовалась функция Морзе:

$$U(^1\Sigma |R) = D_e \left\{ \exp[-2\beta(R/R_e - 1)] - 2 \exp[-\beta(R/R_e - 1)] \right\}. \quad (4)$$

Потенциал (4) содержит три параметра, определенных по результатам квантовомеханических расчетов [10] и практически совпадающих с найденными из спектроскопических измерений: $R_e = 0,74126 \text{ \AA}$ — длину химической связи в молекуле; $D_e = 4,788 \text{ эВ}$ — энергию связи атомов в молекуле и параметр $\beta = 1,4403$.

Для представления потенциала невалентного взаимодействия $\varphi(r)$ использовалась аппроксимация, предложенная Саумоном и Шабрие [13]:

$$\varphi(r) = \varepsilon \left\{ \gamma \exp[-2s_1(r - r^*)] - (1 + \gamma) \exp[-s_2(r - r^*)] \right\}. \quad (5)$$

Параметры $r^* = 3,2809 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 1,74 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$, $\gamma = 0,4615$, $s_1 = 1,6367 \text{ \AA}^{-1}$, $s_2 = 1,2041 \text{ \AA}^{-1}$, входящие в (5), получены авторами [13] на основе известных вариационных расчетов для молекулы H_2 Колоса и Вольневича [10]. Формула (5) дает возможность очень точно описать потенциал (1) в широком интервале расстояний (от 0,5 до 3,5 \AA), включающем как область сильного отталкивания на малых, так и область слабого дисперсионного притяжения на больших расстояниях.

Таким образом, атом-атомное приближение (1)–(3) в сочетании с потенциалами (4) и (5) позволяет достаточно просто определить потенциальную поверхность основного состояния системы произвольного числа молекул водорода. Заметим, что это приближение вовсе не содержит подгоночных параметров, найденных по экспериментальным данным, а использует только парные потенциалы $U(^1\Sigma |R)$ и $U(^3\Sigma |R)$, вычисленные «ab initio» [10].

Сопоставление предсказаний атом-атомного приближения с результатами прямых квантовомеханических расчетов энергии взаимодействия H_2 – H_2 и опытов по рассеянию молекулярных пучков показало [7], что это приближение вполне удовлетворительно описывает короткодействующее отталкивание молекул, но несколько переоценивает молекулярное притяжение на больших расстояниях. Это видно на рис. 2, где представлены потенциалы взаимодействия двух молекул водорода, усредненные по всем ориентациям. К тому же, атом-атомное приближение на больших рас-

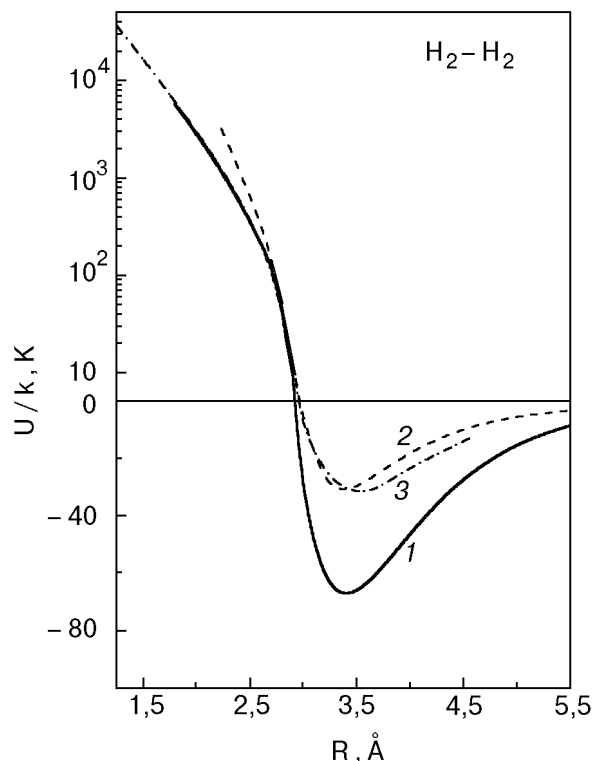


Рис. 2. Изотропная часть потенциала взаимодействия двух молекул водорода: потенциал атом-атомного приближения, усредненный по всем ориентациям при фиксированной длине связи $R_e = 0,74 \text{ \AA}$ (1); эмпирический потенциал Леннарда-Джонса ($\sigma = 2,95 \text{ \AA}$, $\epsilon/k = 32 \text{ K}$) (2); потенциал Сильверы–Гольдмана [12] (3).

стояниях не воспроизводит асимптотического поведения ориентационной части межмолекулярного потенциала, в частности его квадруполь-квадрупольной составляющей. Этот недостаток, существенный при относительно низких плотностях, может оказаться важным и при описании фазовых переходов в твердом водороде [5]. Вместе с тем при высоких давлениях в изотропной фазе, где основную роль играют короткодействующие силы отталкивания, эта особенность атом-атомного приближения играет второстепенную роль. Результаты предсказания термодинамических свойств ударно сжатых водорода и дейтерия на его основе хорошо согласуются с экспериментальными данными при высоких температурах и давлениях до сотен килобар (десятков ГПа) [7,9].

Как показали расчеты [9], при сверхвысоких (мегабарных) давлениях атом-атомное приближение начинает заметно переоценивать межмолекулярное отталкивание. Это связано, по-видимому, с тем, что оно вовсе игнорирует электронное возбуждение, приводящее в конечном счете к металлизации водородного флюида при высоких температурах и плотностях. Поэтому область при-

менимости атом-атомного приближения (см. рис. 1) ограничена по плотности (давлению) как сверху, так и снизу.

Квантовые поправки

Для предсказания термодинамического поведения плотного дейтерия и особенно водорода при более низких температурах на основе атом-атомного приближения необходимо учесть в его рамках квантовомеханические эффекты, играющие определяющую роль в поведении этих легких молекул при низких температурах. В настоящей работе использован подход, предложенный Фейнманом и основанный на развитой им вариационной процедуре для свободной энергии [11].

Согласно этому подходу, свободную энергию квантовомеханической частицы, находящейся во внешнем поле, можно приближенно вычислять классическим методом, если заменить ее потенциальную энергию $V(r)$ некоторым эффективным потенциалом $\tilde{U}(r, T)$, определяемым как [11]

$$\tilde{U}(r, T) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} V(r + \lambda t) \exp(-t^2) dt. \quad (6)$$

Параметр

$$\lambda = \hbar / \sqrt{6mkT}. \quad (7)$$

играет роль квантовомеханической длины волны, связанной с данной частицей. Здесь и далее k — постоянная Больцмана.

В простейших случаях квантовые поправки к потенциалу, вводимые в приближении (6), легко вычисляются явно. Так, для гармонического осциллятора $V(R) = \frac{1}{2} m\omega^2(R - R_e)^2$ с частотой ω и равновесным расстоянием R_e формула (6) дает не зависящую от расстояния поправку

$$\tilde{U}(R, T) = \frac{m\omega^2}{2}(R - R_e)^2 + \frac{(\hbar\omega)^2}{24kT}, \quad (8)$$

обратно пропорциональную температуре и близкую по смыслу к вкладу энергии нулевых колебаний.

Для экспоненциально-отталкивательного потенциала $V(r) = A \exp(-br)$ формула (6) приводит просто к перенормировке предэкспоненциального множителя, который становится зависящим от температуры:

$$A \rightarrow A \exp\{\lambda^2 b^2 / 4\}. \quad (9)$$

Как видно, учет квантовых эффектов в рамках фейнмановского подхода здесь сводится просто к некоторому увеличению эффективного межатомного отталкивания. Грубую оценку возможного влияния этих эффектов на отталкивание атомов легко сделать, учтя, что параметр b для многих атомов близок к 2 (а.е.)^{-1} [7]. Так, для дейтерия при $T = 500 \text{ К}$ прирост отталкивания составит только около 2,5%, но для водорода при $T = 200 \text{ К}$ — уже около 20%.

Таким образом, можно полагать, что в исследуемом интервале температур учет квантовомеханических эффектов в *межмолекулярном* взаимодействии может быть проведен на уровне поправок к межмолекулярному потенциалу, а рамки фейнмановского вариационного подхода [11] для сильно сжатых изотопов водорода могут оказаться вполне приемлемыми.

Если при температурах выше 500 К квантовые поправки в межмолекулярном взаимодействии будут весьма незначительными, то при температурах ниже 200 К влияние квантовомеханических эффектов, напротив, слишком существенно для того, чтобы ограничиться упомянутыми выше поправками. К счастью, в этой области свойства водородного флюида исследованы экспериментально практически вплоть до линии кристаллизации [1,4].

Что касается *внутримолекулярных* колебаний, то их квантовый характер проявляется при заметно более высоких температурах, так что использование поправок типа (8) в исследуемом интервале температур оказывается недостаточным. Величина в (8) становится соизмеримой с самой величиной теплоемкости уже при температурах, превышающих 1000 К.

Учитывая это, а также то, что поправка (8) дает только первый, линейный по обратной температуре, член разложения точного выражения для вклада теплоемкости гармонического осциллятора в свободную энергию, можно (оставаясь формально в рамках фейнмановского подхода (6)), заменить $(\hbar\omega)^2/24kT$ в (8) на

$$kT \ln \left(\frac{\sinh z}{z} \right), \quad (10)$$

где $z = \hbar\omega/kT$. Функция (10) переходит в $(\hbar\omega)^2/24kT$ при высоких температурах, а при низких дает точное выражение для вклада гармонического осциллятора в свободную энергию и

другие термодинамические свойства. Такая модификация фейнмановского подхода никак не может претендовать на строгость, однако способна дать возможность продвинуться в его рамках в область более низких температур, о чем судить можно только при непосредственном сопоставлении с опытом. Ниже приведены результаты такого сравнения.

Расчеты методом Монте-Карло

Для предсказания свойств водородного флюида на основе атом-атомного приближения с квантовыми поправками, введенными выше, был избран метод статистических испытаний Монте-Карло. Такой подход позволяет исключить известные неточности решения статистической задачи, присущие современным методам теории, таким, как метод интегральных уравнений или метод термодинамической теории возмущений. Собственные же ошибки, присущие методу Монте-Карло, на современном уровне компьютерных вычислений легко контролируются и сводятся к приемлемым пределам.

Расчет проводился в *NVT*-ансамбле, N атомов водорода помещались в прямоугольную ячейку с периодическими граничными условиями. Размер ячейки определялся задаваемой плотностью, исходная конфигурация соответствовала случайному распределению молекул с длинами связей, близкими к равновесной длине связи R_e . Каждый шаг эксперимента заключался в том, что случайным образом выбирался отдельный атом, для которого делалась попытка перемещения в новое положение в пределах заданного расстояния Δ . Дискриминация шагов проводилась по стандартному методу Метрополиса [14]. Величина Δ подбиралась таким образом, чтобы около 40% шагов были успешными. После начального периода установления равновесия, который обычно требовал около 1000 успешных шагов/атом*, начиналось накопление суммарных значений полной энергии, давления, а также их квадратов и произведения для расчета необходимых свойств флюида. Процесс накопления статистики повторялся после того, как каждый атом смещался в среднем три раза в новое положение, и продолжался обычно на протяжении 40 тысяч успешных шагов на атом до полной стабилизации всех средних и достижения для них приемлемых значений вероятных ошибок, которые оценивались стан-

* В состояниях, близких к линии кристаллизации, существенно замедляется процесс установления равновесия и число необходимых успешных шагов увеличивалось иногда до нескольких тысяч на атом.

дартными статистическими методами при доверительной вероятности 0,95.

Вычислялись следующие средние*:
давление

$$P = \frac{NkT}{V} + \frac{1}{3N} \left\langle \sum_{\text{intra}} R_{ij} \frac{\partial \tilde{U}(R_{ij})}{\partial R_{ij}} + \sum_{\text{inter}} r_{ij} \frac{\partial \tilde{\varphi}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right\rangle; \quad (11)$$

полная энергия

$$E = \frac{3}{2} kT + \frac{1}{2N} \left\langle \sum_{\text{intra}} \left[\tilde{U}(R_{ij}, T) - T \frac{\partial \tilde{U}(R_{ij}, T)}{\partial T} \right] + \left[\sum_{\text{inter}} \tilde{\varphi}(r_{ij}, T) - T \frac{\partial \tilde{\varphi}(r_{ij}, T)}{\partial T} \right] \right\rangle; \quad (12)$$

а также изотермическая сжимаемость $\beta_T = -(1/V) (\partial V / \partial P)_T$, термическое давление $P_T = T (\partial P / \partial T)_V$ и изохорная теплоемкость C_V . Выражения для этих термодинамических функций через потенциалы более громоздки, и мы не приводим их здесь.

Энергия внутримолекулярного взаимодействия атомов $U(^1\Sigma|R)$ вычислялась по (4), соответственно частота ω в (13) выражалась через параметры потенциала Морзе (4) и массу атома m :

$$\omega = \beta(R_e)^{-1} (2D_e)^{1/2} m^{-1/2}.$$

Эффективный потенциал внутримолекулярного взаимодействия атомов $\tilde{U}(R, T)$ рассчитывался на основе (4) с поправкой (10), как для гармонического осциллятора:

$$\tilde{U}(R, T) = U(^1\Sigma|R) + kT \left[\ln \left(\sinh \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right) \right) - \ln \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right) \right], \quad (13)$$

а эффективный потенциал межмолекулярного взаимодействия атомов $\tilde{\varphi}(r, T)$, согласно (5) и (9), равен

$$\tilde{\varphi}(r, T) = \varepsilon \{ \gamma c_1(T) \exp [-2s_1(r - r^*)] - (1 + \gamma) c_2(T) \exp [-s_2(r - r^*)] \}. \quad (14)$$

Здесь коэффициенты $c_k(T) = \exp \{-\lambda^2 s_k^2\}$, $k = 1, 2$.

Изобарная теплоемкость C_P , объемный коэффициент теплового расширения $\alpha_T = -(1/V) \times (\partial V / \partial T)_P$ и скорость звука a рассчитывались по известным термодинамическим соотношениям. Отдельно вычислялись характерные для модели нежестких молекул внутримолекулярные вклады в давление P_{intra} и внутреннюю энергию E_{intra} , которые, как уже было показано ранее [9], имеют заметную величину при высоких плотностях. Рассчитывались также плотности вероятности расположения связанных и несвязанных атомов на разных расстояниях (внутри- и межмолекулярные функции распределения протон-протон).

Все расчеты проведены для числа атомов в ячейке $N = 256$, а часть (при $T = 300$ К) и для $N = 500$ атомов (соответственно 128 и 250 молекул H_2 в ячейке). Потенциал межатомного взаимодействия «обрезался» на расстоянии $r_{\text{max}} = 7$ Å, что практически не вносило никаких новых погрешностей. Для оценки вклада квантовых эффектов расчеты были проведены также с учетом и без учета квантовых поправок. Результаты при различных температурах вдоль изобары 2 ГПа сопоставлены с данными эксперимента [4] в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Сравнение результатов машинного эксперимента Монте-Карло с данными, полученными в [4], в целом свидетельствует о их хорошем согласии.

Лишь расчетное давление водородного флюида даже при учете квантовых поправок несколько ниже (примерно на 0,2 ГПа), чем опытное. Точно такое же расхождение наблюдается и с данными, полученными при ударном сжатии [18,19], попадающими в рассматриваемый интервал температур (см. рис. 1). Это, очевидно, связано с упомянувшейся выше переоценкой притяжения молекул на больших расстояниях, характерного для атом-атомного приближения [9] (см. рис. 2).

Как и следовало ожидать, квантовые эффекты особенно сказываются на величине изохорной теплоемкости во всем исследованном интервале температур. Поправки к термическим коэффициентам и скорости звука менее существенны, но и здесь их учет улучшает согласие с экспериментом. По мере повышения температуры это согласие становится все более очевидным, хотя и при $T = 200$ К предсказания можно назвать вполне удовлетворительными для подхода, не содержа-

* Угловые скобки означают усреднение по цепи Маркова (в расчете на атом), генерируемой методом Монте-Карло.

Расчетные и экспериментальные термодинамические свойства водородного флюида ($N = 256$) при $T = 200$ К ($V = 11,17$ см³/моль, $\lambda = 0,20$ Å), 300 К ($V = 11,63$ см³/моль, $\lambda = 0,16$ Å) и 500 К ($V = 12,53$ см³/моль, $\lambda = 0,13$ Å) на изобаре $P = 2$ ГПа

T , К	Метод	P , ГПа	C_V/R	C_P/R	α_T , 10^{-3}K^{-1}	β_T , ГПа ⁻¹	a , км/с
200	Без квант. поправок	1,56	4,99	5,57	0,62	0,17	5,98
	С квант. поправками	1,81	2,84	3,26	0,48	0,15	6,59
	Эксп. [4]	2,00	2,98	3,62	0,42	0,15	6,40
300	Без квант. поправок	1,62	4,63	5,29	0,54	0,18	6,02
	С квант. поправками	1,75	3,22	3,62	0,37	0,15	6,59
	Эксп. [4]	2,00	3,24	3,64	0,39	0,16	6,38
500	Без квант. поправок	1,70	4,40	4,90	0,35	0,18	6,18
	С квант. поправками	1,72	3,12	3,56	0,32	0,18	6,34
	Эксп. [4]	2,00	3,14	3,68	0,36	0,18	6,37
	Δ_{calc}	0,01	0,03	0,05	0,02	0,02	0,05

Примечание: Δ_{calc} — абсолютная погрешность расчета.

щего ни одного подгоночного параметра. Видно, что квантовые поправки в данном диапазоне температур вносят примерно тот же вклад в давление (порядка 10%), который характерен и для внутримолекулярного вклада [9], связанного с нежесткостью молекул водорода. Учет квантовых поправок совершенно необходим при расчете не только теплоемкости, но и теплового расширения и существенно улучшает согласие с опытом, особенно при низких температурах.

В табл. 2 приведены результаты предсказания свойств водородного флюида при высоких плотностях на изотерме $T = 300$ К. Вторая и последующие строки таблицы относятся к области вблизи кривой кристаллизации ($P \gg 2$ ГПа), для которой экспериментальные данные нам пока неизвестны.

Оцененные погрешности расчета Монте-Карло, усредненные по всем экспериментам, представлены в табл. 1. Различие между результатами расчета при $N = 256$ и 500 можно увидеть, сопоставляя вторую строку в табл. 2 с данными в табл. 1, относящимися к тому же состоянию ($T = 300$ К, $V = 11,63$ см³/моль). При увеличении числа ато-

мов изменения значений большинства характеристик укладываются в рамки статистической погрешности. Давление и внутренняя энергия могут быть надежно оценены уже при $N = 256$. Вторые производные от свободной энергии — особенно коэффициенты теплового расширения и изотермической сжимаемости (а также связанная с последней скорость звука) — оказываются более чувствительными к числу атомов в ячейке.

Расчеты, проведенные за пределами экспериментально изученной области, позволили предсказать поведение сильно сжатого водородного флюида вблизи линии кристаллизации. На рис. 3 сравниваются кривые $P(V)$ флюидной и кристаллической фаз на изотерме $T = 300$ К. Как видно, при установленном независимо значении давления кристаллизации (5,6–5,9 ГПа, по оценкам разных авторов) между объемами флюида и кристалла наблюдается скачок примерно в 0,5 см³/моль, что хорошо согласуется с имеющимися при более низких температурах опытными данными [1,4]. Важно подчеркнуть, что удовлетворительное согласие с экспериментом достигается только при одновременном учете нежесткос-

Термодинамические свойства водородного флюида на изотерме $T = 300$ К

Приведенная плотность V_0/V	V , $\text{см}^3/\text{моль}$	P , ГПа	P_{in} , ГПа	E , эВ	E_{in} , эВ	C_v/R	C_p/R	α_T , 10^{-3}К^{-1}	β_T , ГПа $^{-1}$	a , км/с
2,42	11,63	1,76	0,16	-4,483	-4,568	3,12	3,64	0,44	0,158	6,53
2,82	10,00	2,97	0,25	-4,457	-4,568	3,18	3,58	0,32	0,094	7,69
3,13	9,00	4,31	0,36	-4,429	-4,568	3,15	3,51	0,27	0,067	8,63
3,31	8,50*	5,25	0,44	-4,409	-4,568	3,07	3,40	0,25	0,056	9,15

Примечание: $V_0 = 28,16 \text{ см}^3/\text{моль}$ — объем жидкого водорода при атмосферном давлении; * — состояние вблизи равновесного с твердой фазой.

ти молекул (в частности, внутримолекулярного вклада в давление) и квантовых поправок.

На рис. 4 показаны зависимости внутри- и межмолекулярных составляющих функций распределения атом-атом от температурной плотности. Как оказалось, даже очень незначительные изменения внутримолекулярной функции распределения с давлением способны привести к заметному вкладу нежесткости в термодинамические свойства (см. табл. 2).

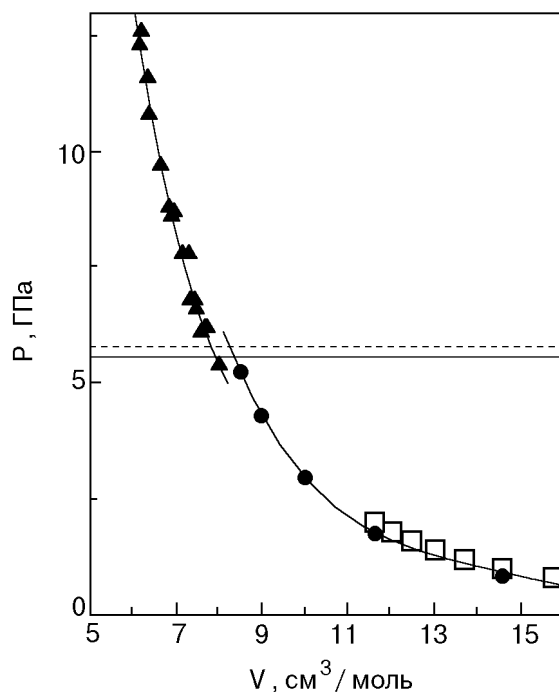


Рис. 3. Переход кристалл-флюид при 300 К в нормальном водороде (по кривым $P(V)$): данные статического эксперимента в твердой фазе Мао и Хемли [2] (\blacktriangle); атом-атомное приближение с квантовыми поправками (настоящая работа) (\bullet); уравнение состояния Шейниной с сотр. [4] для флюида (\square); Горизонтальные линии: сплошная — линейная экстраполяция $\ln P_s - \ln T$, штриховая — расчет $P_s(T)$ Росса [19].

Заключение

Атом-атомное приближение — относительно простой неэмпирический подход, тем не менее пригодный для количественного предсказания поведения простых молекулярных жидкостей под давлением. Все, что требуется для применения этого подхода, — это знание потенциалов взаимодействия двух изолированных атомов в различных электронных состояниях образуемой ими двухатомной квазимолекулы. Такие потенциалы (определенные с большой точностью) теперь доступны не только для водорода, но и для азота, фтора и других простых гомоядерных систем. Предсказания атом-атомного приближения находятся в разумном согласии с существующими экспериментальными данными как при высоких [7,9], так и при умеренных температурах, несмотря на то, что атом-атомные потенциалы не содержат явно вкладов короткодействующих многочастичных и дальнедействующих электростатических межмолекулярных сил, а также не учитывают в полной мере электронного возбуждения молекул.

В настоящей работе введены квантовые поправки к атом-атомному приближению и показано, что оно может быть распространено на область относительно низких температур. Рассчитаны термодинамические свойства и параметры структуры водородного флюида при высоких давлениях, за пределами экспериментально изученной области вблизи линии кристаллизации.

Несмотря на то что атом-атомному приближению присущ ряд недостатков, отмеченных выше, это приближение как неэмпирический подход имеет свои несомненные преимущества и собственную сферу применения. Выражения для термодинамических функций в рамках атом-атомного приближения просты [9], отдельные вклады в

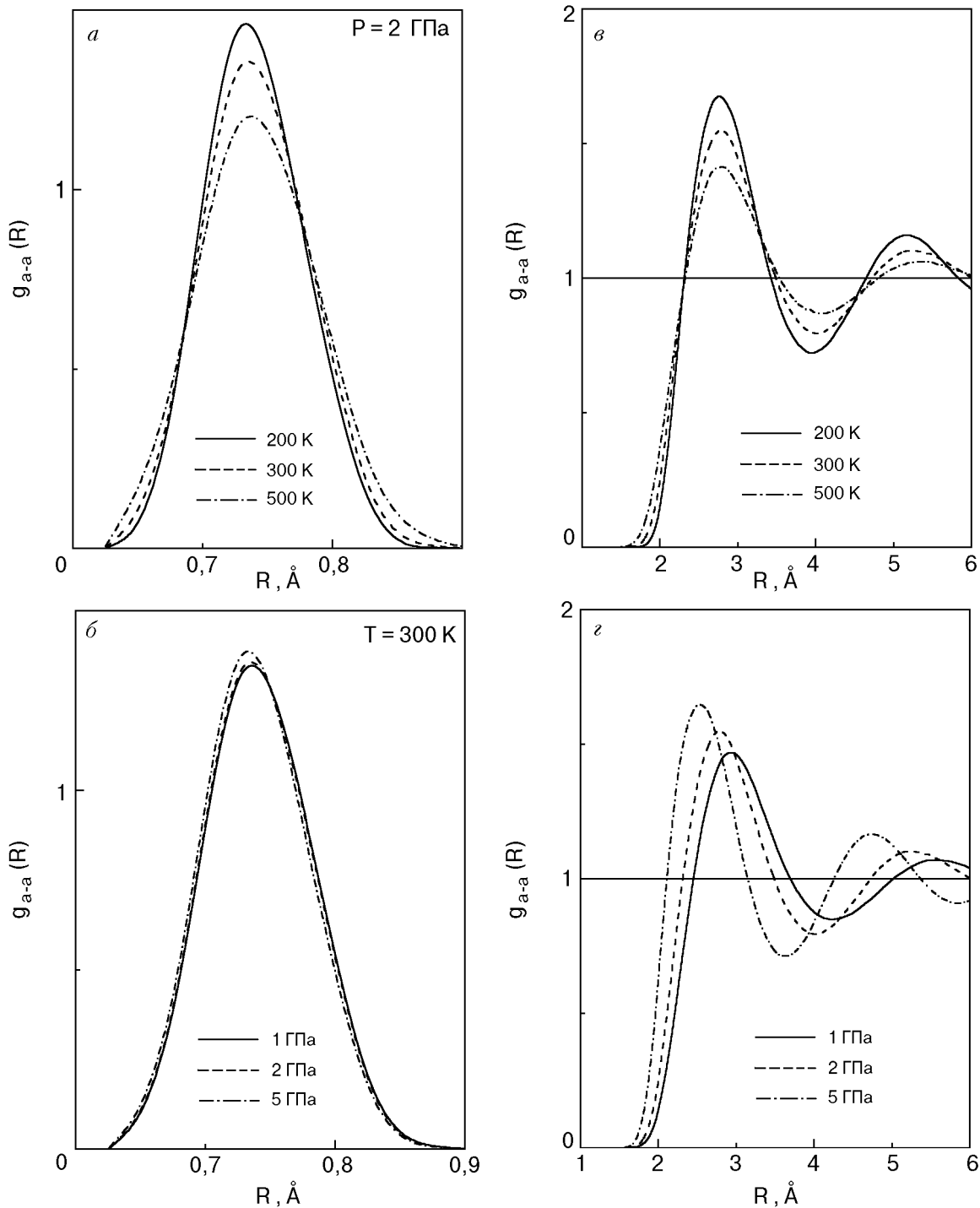


Рис. 4. Бинарная функция распределения атом-атом при $P = 2 \text{ ГПа}$ и различных температурах (а, в) и при $T = 300 \text{ К}$ и различных давлениях (б, г); (а, б – внутримолекулярная часть, в, г – межмолекулярная часть).

них имеют ясный физический смысл. Оно требует минимальной исходной информации для предсказания свойств, дает возможность описывать эффекты молекулярной нежесткости и может быть полезным для предсказания поведения молекулярных флюидов при высоких давлениях не только в рамках метода Монте-Карло или теории интегральных уравнений [7,9], но также и при

молекулярно-динамическом расчете диффузии, вязкости и других транспортных свойств сжатых жидкостей.

В диапазоне относительно низких температур, в котором эффективность методов «ab initio» [6] наиболее проблематична, атом-атомное приближение, не будучи столь требовательным к компьютерным ресурсам, имеет преимущество. Его

применение может оказаться полезным также и при исследовании структуры и свойств твердого водорода и других двухатомных гомоядерных систем при высоких давлениях [21].

1. *Свойства конденсированных фаз водорода и кислорода*, Б. И. Веркин (ред.), Наукова думка, Киев (1984).
2. H. K. Mao and R. J. Hemley, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 671 (1994).
3. S. T. Weir, A. C. Mitchell, and W. J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1860 (1996).
4. А. А. Шейнина, Н. Г. Березняк, В. П. Воробьева, М. А. Хаджмурадов, *ФНТ* **19**, 504 (1993).
5. *Physics of Cryocrystals*, V. G. Manzhelii and Yu. A. Freiman (eds.), AIP Press, Woodbury, New York (1966).
6. W. R. Margo, D. M. Ceperley, C. Pierleoni, and B. Bernu, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1240 (1996).
7. Е. С. Якуб, *ФНТ* **20**, 739 (1994).
8. H.-J. Bohm and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **77**, 2028 (1982).
9. E. S. Yakub, *Physica* **B265**, 31, (1999).
10. W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **41**, 3363 (1965); *ibid.* **43**, 2429 (1966).
11. Р. Фейнман, Ф. Хибс, *Квантовая механика и интегралы по траекториям*, Мир, Москва (1968).
12. I. F. Silvera and V. V. Goldman, *J. Chem. Phys.* **69**, 4209 (1978).
13. D. Saumon and G. Chabrier, *Phys. Rev.* **A44**, 5122 (1990).
14. N. Metropolis, V. Rosenbluth, N. Rosenbluth, A. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
15. A. Michels, W. De Graaff, T. Wassenaar, J. M. H. Levelt, and P. Louwse, *Physica*, **25**, 85 (1963).
16. Д. С. Циклис, В. Я. Масленникова, С. Д. Гаврилов, А. И. Егоров, Г. В. Тимофеева, *ДАН СССР* **220**, 1384 (1975).
17. R. L. Mills, D. H. Liebenberg, J. C. Bronson, and L. C. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **66**, 3076 (1977).
18. R. D. Dick, and G. I. Kerley, *J. Chem. Phys.* **73**, 5264 (1980).
19. M. Ross, in: *Shock Waves in Condensed Matter*, J. R. Asay, R. A. Graham, and G. K. Starub (eds.), Elsevier, 19 (1984).
20. W. J. Nellis, A. C. Mitchell, M. van Thiel, G. R. Devine, R. J. Triantor, and N. Brown, *J. Chem. Phys.* **79**, 1480 (1983).
21. E. S. Yakub, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 357(1998).

Properties and structure of hydrogen fluid near crystallization line

E. S. Yakub

Thermodynamic properties and distribution functions of highly compressed molecular hydrogen are studied within the framework of non-empirical atom-atom approach. The quantum corrections based on the variational Feynman approach are introduced. Pressure, energy, compressibility, thermal expansion, heat capacity and sound velocity in a temperature range 200–500 K at pressures up to 5 GPa are computed using the Monte Carlo technique. The results are compared with the available experimental data. The necessity of considering the molecular non-rigidity and the quantum effects in the calculation of inter- and intramolecular contributions to the thermodynamic functions is demonstrated. The behavior of the hydrogen fluid properties near the crystallization line beyond the experimentally explored region is predicted and the volume jump under crystallization of hydrogen at $T = 300$ K is estimated.