

Расчёт равновесных свойств плотного разогретого дейтерия методом молекулярной динамики волновых пакетов

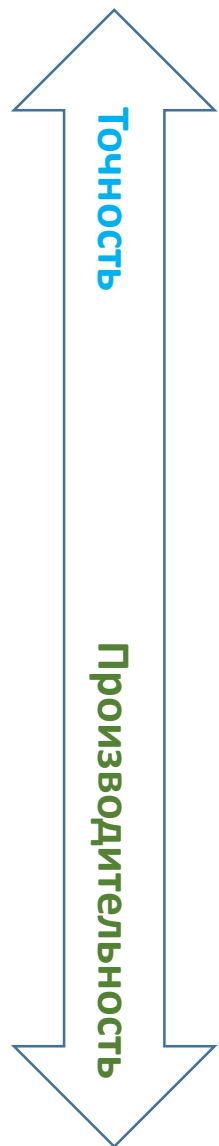
Лавриненко Я.С., Морозов И.В., Валуев И.А.

*Объединенный институт высоких температур РАН
Московский физико-технический институт (НИУ)*

1. Введение
2. Описание модели неидеальной электрон-ионной плазмы и метода МДВП-ФП
3. Ударная адиабата дейтерия
4. Квазиизэнтропическая сжимаемость плазмы дейтерия и гелия

1. Введение

Методы моделирования неидеальной плазмы



1. Монте-Карло в терминах интегралов по траекториям (PIMC)
моделирование из первых принципов, высокая вычислительная сложность, нет электронной динамики, только равновесные состояния
2. Методы функционала плотности (DFT и TD-DFT)
 - DFT: относительно высокая производительность, только ионная динамика, равновесное состояние электронной подсистемы
 - TD-DFT: неадиабатическая динамика, низкая производительность
3. Молекулярная динамика с волновыми пакетами
МД + связанные состояния, квантовая динамика электронов, обменное взаимодействие
 - МДВП с антисимметризацией
 - МДВП-ФП
 - Метод электронного силового поля (eFF)
 - Приближение Хартри
4. Классическая молекулярная динамика
высокая производительность, динамика электронной и ионной подсистем, неравновесные процессы, псевдопотенциал, приближенный учет квантовых эффектов

2. Метод молекулярной динамики волновых пакетов

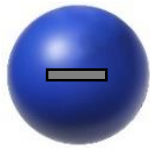
Основы метода WPMD

Гауссовский волновой пакет для одиночного электрона:

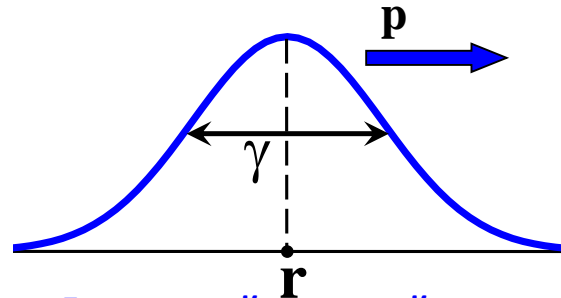
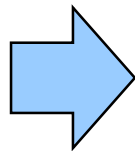
$$\varphi(\mathbf{x}, t) = \left(\frac{3}{2\pi\gamma^2} \right)^{3/4} \exp \left\{ - \left(\frac{3}{4\gamma^2} - \frac{ip_\gamma}{2\hbar\gamma} \right) (\mathbf{x} - \mathbf{r})^2 + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{r}) \right\}$$

Параметры пакета (8 действительных значений на частицу):

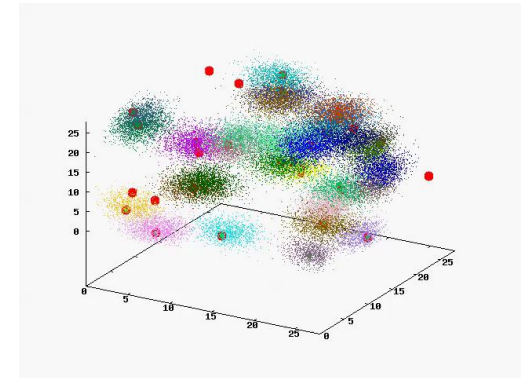
(\mathbf{r}, \mathbf{p}) координаты частицы и её скорость
 γ ширина волнового пакета ($\gamma > 0$)
 p_γ сопряженный с шириной пакета импульс



Электрон как частица



Гауссовский волновой пакет



1. D. Klakow, C. Toepffer, P.-G. Reinhard, Semiclassical molecular dynamics for strongly coupled Coulomb systems, J. Chem. Phys. v. 101, p. 10766 (1994).
2. M. Knaup, P.G. Reinhard, C. Toepffer, G. Zwicknagel, Wave packet molecular dynamics simulations of warm dense hydrogen, J. Phys. A, v. 36, p. 6165 (2003).
3. B. Jakob, P.-G. Reinhard, C. Toepffer, G. Zwicknagel, Wave packet simulation of dense hydrogen, Phys. Rev. E, 2007, v. 76, p. 036406.

Приближение Хартри

Волновой пакет, представляющий электрон

$$\varphi(\mathbf{x}, t) = \left(\frac{3}{2\pi\gamma^2} \right)^{3/4} \exp \left\{ - \left(\frac{3}{4\gamma^2} - \frac{ip_\gamma}{2\hbar\gamma} \right) (\mathbf{x} - \mathbf{r})^2 + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{r}) \right\}$$

Многоэлектронная волновая функция

$$\Psi(\{\mathbf{x}_k\}, t) = \prod_k \phi_k(\mathbf{x}_k, t)$$

Гамильтониан

$$\hat{H} = \hat{K}_e + \hat{V}_{ei} + \hat{V}_{ee} + \hat{H}_{ext} = - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k - \sum_{k,i} \frac{eq_i}{|\hat{\mathbf{x}}_k - \mathbf{R}_i|} + \sum_{k < m} \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{x}}_k - \hat{\mathbf{x}}_m|} + \hat{H}_{ext}, \quad H = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

Уравнения движения

$$\dot{\mathbf{r}}_k(t) = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_k}, \quad \dot{\mathbf{p}}_k(t) = - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_k}, \quad \dot{\gamma}_k(t) = \frac{\partial H}{\partial p_{\gamma_k}}, \quad \dot{p}_{\gamma_k}(t) = - \frac{\partial H}{\partial \gamma_k}$$

МДВП с антисимметризацией

Гамильтониан:

$$\hat{H} = \hat{K}_e + \hat{V}_{ei} + \hat{V}_{ee} + \hat{H}_{ext} = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k - \sum_{k,i} \frac{eq_i}{|\hat{\mathbf{x}}_k - \mathbf{R}_i|} + \sum_{k < m} \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{x}}_k - \hat{\mathbf{x}}_m|} + \hat{H}_{ext}$$

Многоэлектронная волновая функция

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \prod_k \varphi_k(\mathbf{x}, t) \quad \longrightarrow \quad \Psi(\mathbf{x}, t) = (N! \det(\mathbf{S}))^{-1} \sum_{\sigma} \text{sign}(\sigma) \prod_k \varphi_{\sigma_k}(\mathbf{x}, t)$$

Норм-матрица $\mathbf{N} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$

$$N_{\alpha\beta} = \frac{\partial}{\partial q_{\alpha}^* \partial q_{\beta}} \ln \langle \Psi(\mathbf{q}^*) | \Psi(\mathbf{q}) \rangle$$

Уравнения движения

$$\dot{\mathbf{r}}_k(t) = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_k}, \quad \dot{\mathbf{p}}_k(t) = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_k}, \quad H = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

$$\dot{\gamma}_k(t) = \frac{\partial H}{\partial p_{\gamma_k}}, \quad \dot{p}_{\gamma_k}(t) = -\frac{\partial H}{\partial \gamma_k}$$

$$\sum_{\alpha} N_{\alpha\beta} \frac{dq_{\alpha}}{dt} = \frac{\partial H}{\partial q_{\beta}}$$

q_i are 8 WP parameters per electron

$$\{\mathbf{r}, \mathbf{p}, \gamma, p_{\gamma}\}_{\alpha}$$

3. Метод МДВП-ФП

Комбинированный метод МДВП-ФП

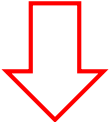
Волновой пакет, представляющий электрон

$$\varphi(\mathbf{x}, t) = \left(\frac{3}{2\pi\gamma^2} \right)^{3/4} \exp \left\{ - \left(\frac{3}{4\gamma^2} - \frac{ip_\gamma}{2\hbar\gamma} \right) (\mathbf{x} - \mathbf{r})^2 + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{r}) \right\}$$

Многоэлектронная волновая функция

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \prod_k \varphi_k(\mathbf{x}, t)$$

Гамильтониан

$$\hat{H} = - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k - \sum_{k,i} \frac{eq_i}{|\hat{\mathbf{x}}_k - \mathbf{R}_i|} + \sum_{k<l} \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{x}}_k - \hat{\mathbf{x}}_l|} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{H}_{\text{xc}}$$


Уравнения движения

$$\dot{\mathbf{r}}_k(t) = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_k}, \quad \dot{\mathbf{p}}_k(t) = - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_k}, \quad \dot{\gamma}_k(t) = \frac{\partial H}{\partial p_{\gamma_k}}, \quad \dot{p}_{\gamma_k}(t) = - \frac{\partial H}{\partial \gamma_k}$$

Дополнительная часть Гамильтониана

$$\hat{H}_{XC} = \left(E_{XC}[n] - \sum_i E_{XC}[n_i] \right) + \left(T_s[n] - \sum_i T_s [n_i] \right)$$

Расчет электронной плотности из параметров волновых пакетов

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{k=1}^N \varphi_k(\mathbf{r}, t) \varphi_k^*(\mathbf{r}, t)$$

Энергия обменно-корреляционного взаимодействия (LSDA)

$$E_{XC}^{LSDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \epsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

Дополнительная кинетическая энергия

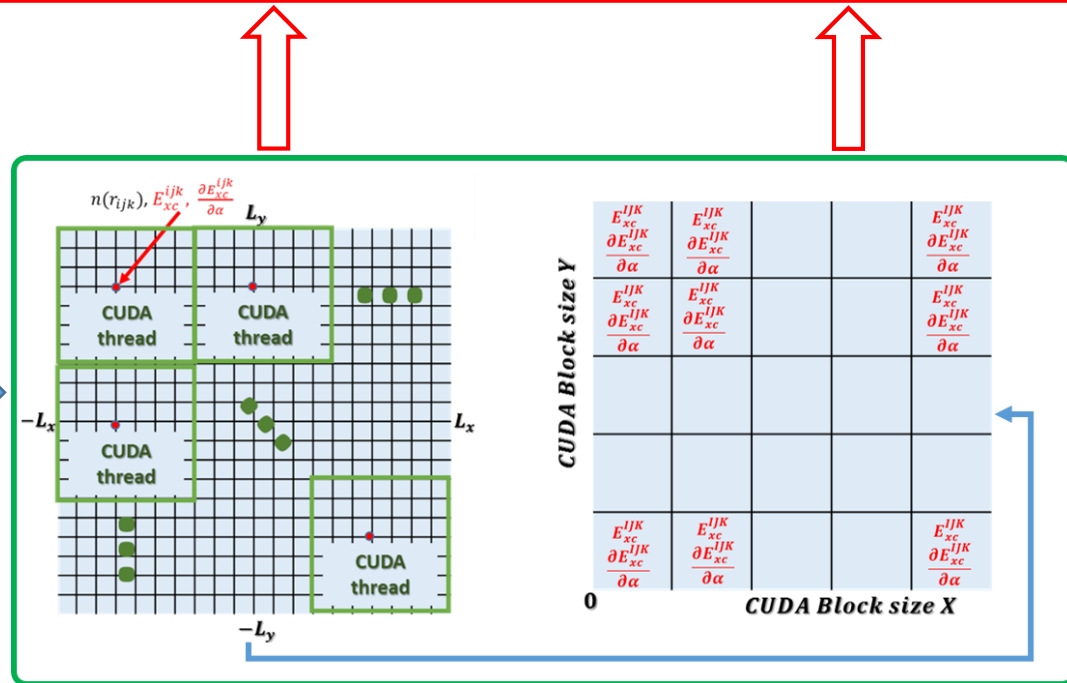
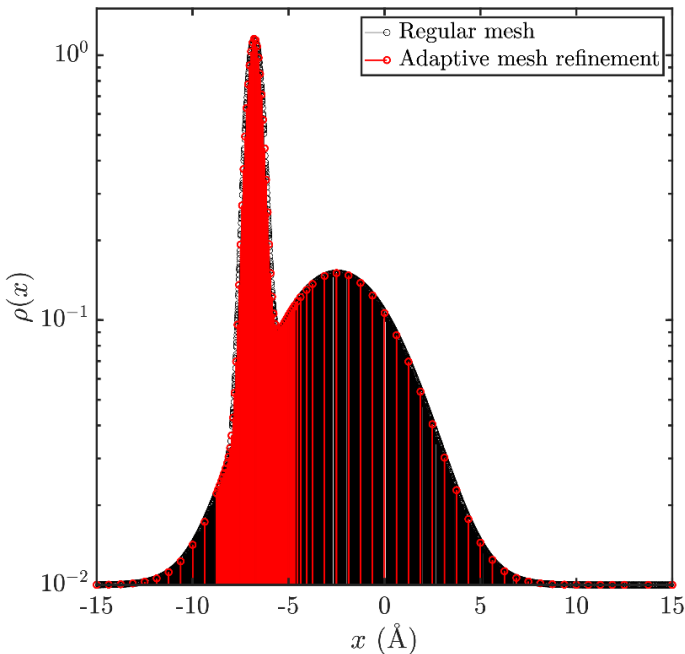
$$T_s[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r}.$$

Использование графических ускорителей

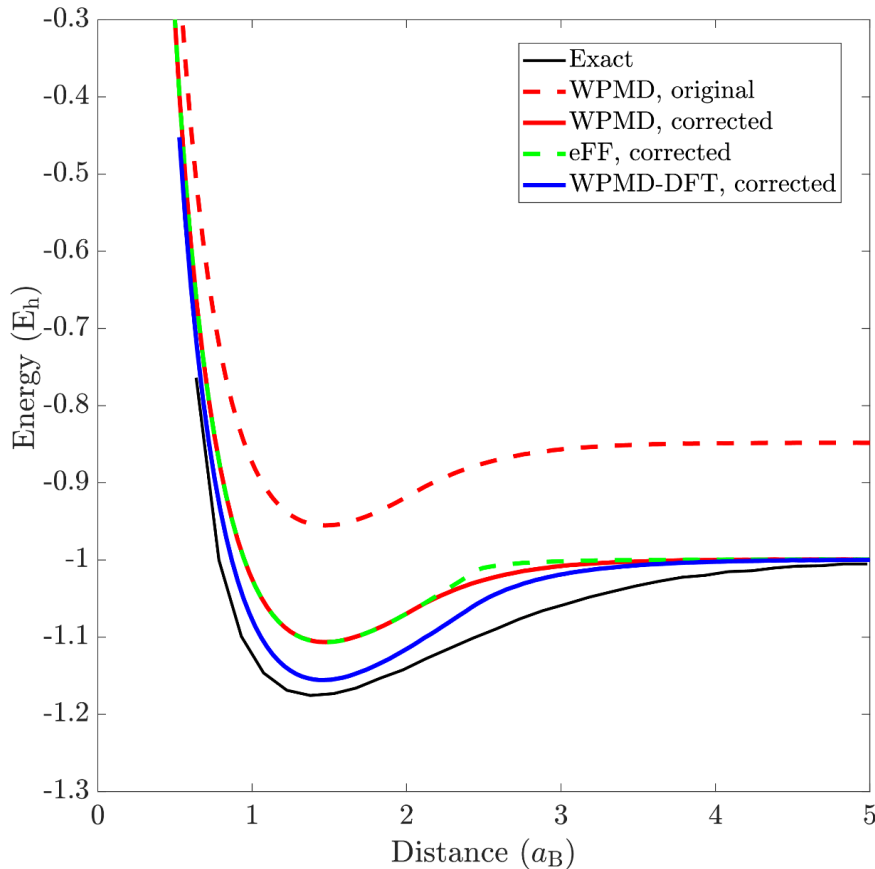
$$H_{\text{ext}} = (E_{\text{XC}}[n] - \sum_i E_{\text{XC}}[n_i]) + (T_s[n] - \sum_i T_s[n_i])$$

$$n_{ijl} = \sum_{k=1}^{N_e} \int_{x_i-h/2}^{x_i+h/2} dx \int_{y_j-h/2}^{y_j+h/2} dy \int_{z_l-h/2}^{z_l+h/2} dz \varphi_k(x, y, z) \varphi_k^*(x, y, z),$$

$$E_{\text{XC}}^{\text{LSDA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \epsilon_{\text{XC}}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad T_s[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r}, \quad \frac{\partial E_a}{\partial q} = \left(\frac{\partial T_s[n]}{\partial n} + \frac{\partial E_{\text{XC}}[n]}{\partial n} \right) \frac{\partial n}{\partial q}$$



Основное состояние молекулы водорода

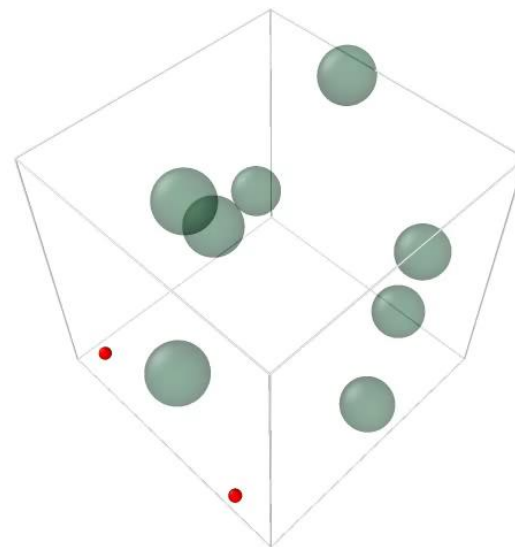
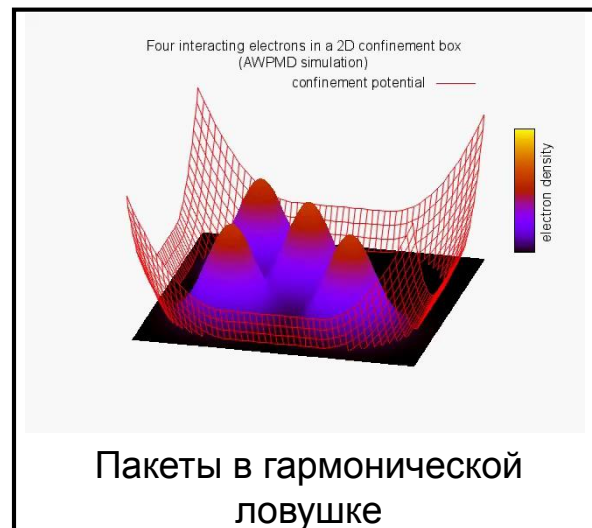
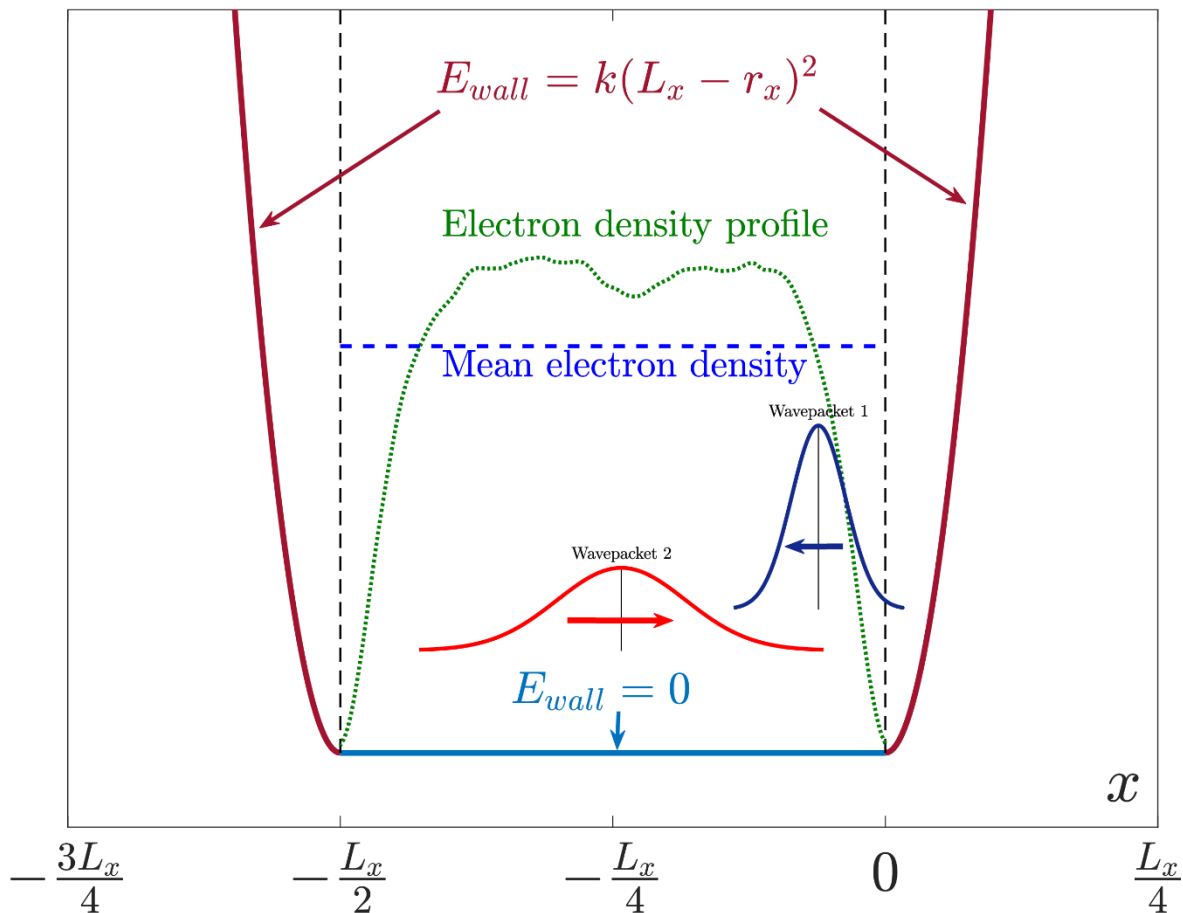


Энергия связи в молекуле водорода в зависимости от расстояния между атомами

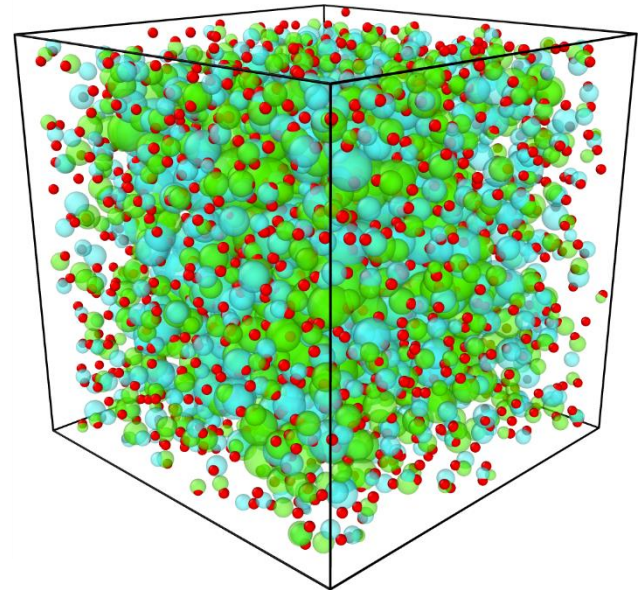
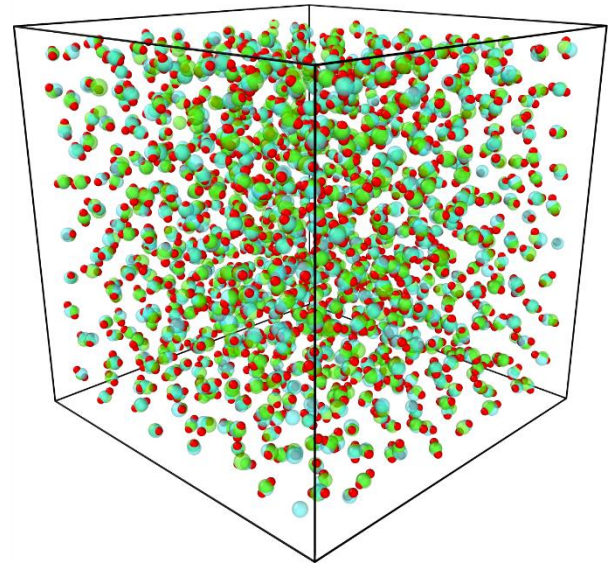
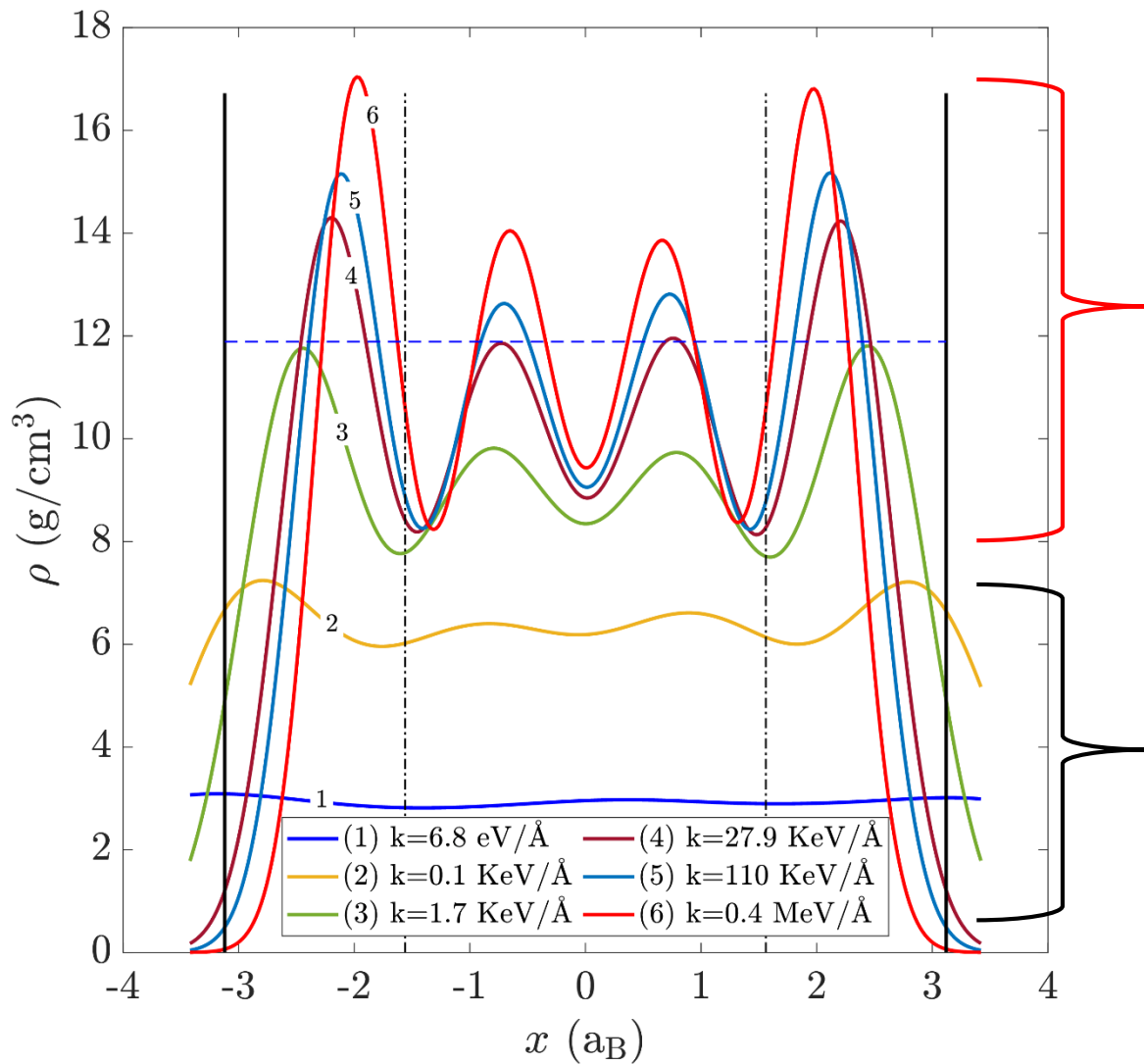
	Exact	WPMD (Hartree)	Δ , %	WPMD-DFT	Δ , %
Энергия диссоциации, эВ	4.52	2.91	35.6	4.23	6.4
Длина связи, Å	0.74	0.79	6.8	0.78	5.4

Отражающие граничные условия

$$E_{\text{wall}}(x) = k(L_x - r_x)^2, \quad |r_x| > L_x / 2$$

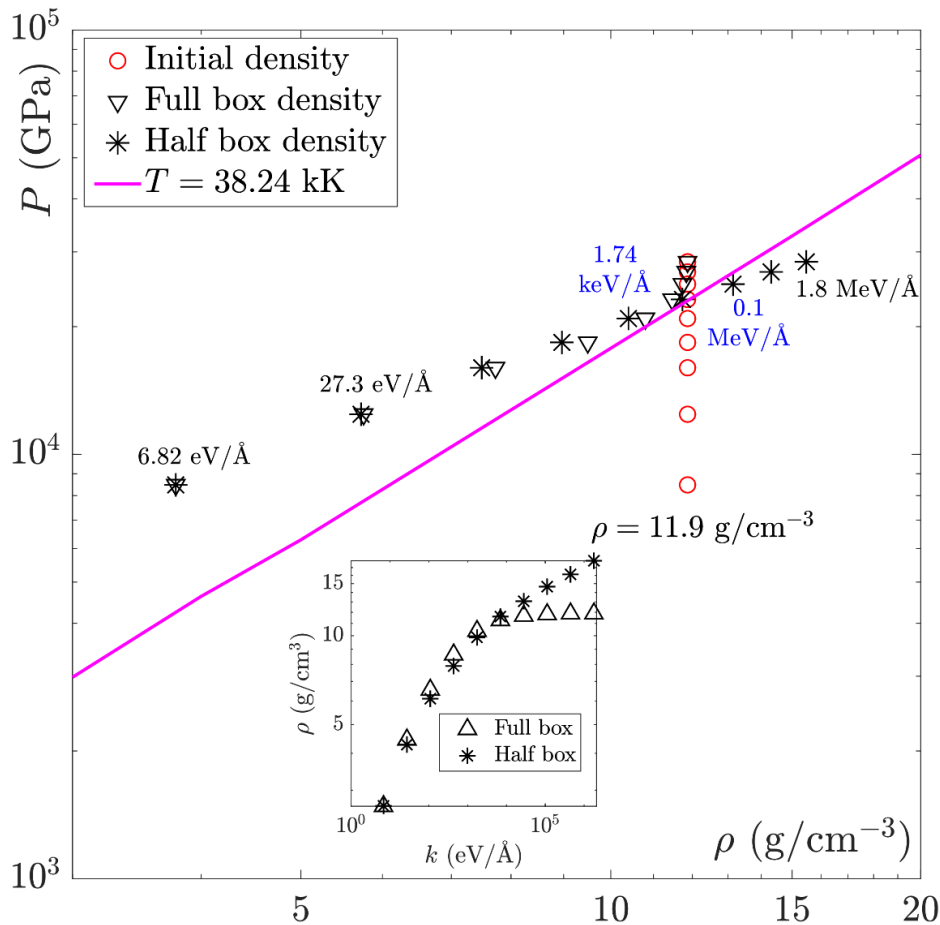


Профили электронной плотности



Распределение электронной плотности вдоль ячейки для $\rho = 12$ г/см³ и температуры $T = 38.24$ kK

Коррекция параметров с учётом неоднородности электронной плотности



Зависимость давления от силы отражающих стенок, нанесённая на изотермы водородной плазмы

Способы определения средней электронной плотности:

○ – стандартная формула для полного числа частиц и объема

$$n_e = \frac{N_e}{V}$$

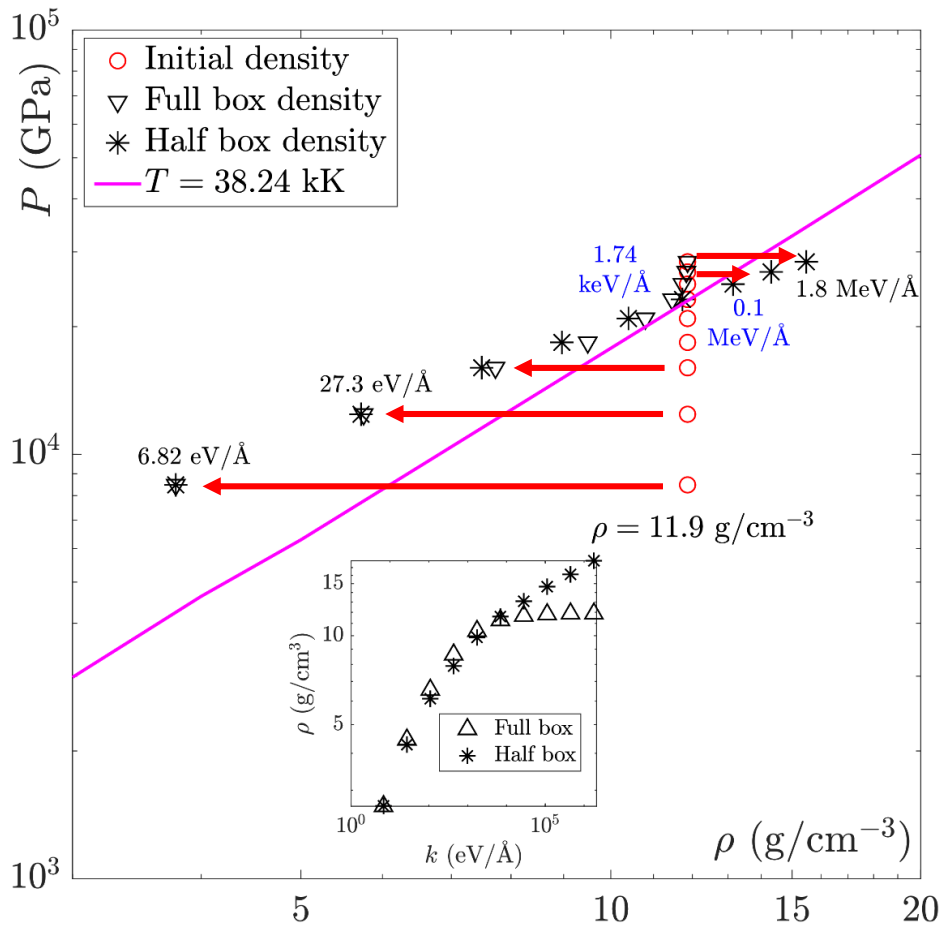
▽ – усреднение фактической плотности пакетов по всему объему

$$\langle n_e(\mathbf{r}) \rangle_{V,t} = \frac{1}{V} \int_{-L_x/2}^{L_x/2} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} \int_{-L_z/2}^{L_z/2} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \leq n_e$$

* – усреднение фактической плотности пакетов по внутренней области

$$\langle n_e(\mathbf{r}) \rangle_{V/8,t} = \frac{8}{V} \int_{-L_x/4}^{L_x/4} \int_{-L_y/4}^{L_y/4} \int_{-L_z/4}^{L_z/4} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Коррекция параметров с учётом неоднородности электронной плотности



Зависимость давления от силы отражающих стенок, нанесённая на изотермы водородной плазмы

Способы определения средней электронной плотности:

○ – стандартная формула для полного числа частиц и объема

$$n_e = \frac{N_e}{V}$$

▽ – усреднение фактической плотности пакетов по всему объему

$$\langle n_e(\mathbf{r}) \rangle_{V,t} = \frac{1}{V} \int_{-L_x/2}^{L_x/2} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} \int_{-L_z/2}^{L_z/2} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \leq n_e$$

* – усреднение фактической плотности пакетов по внутренней области

$$\langle n_e(\mathbf{r}) \rangle_{V/8,t} = \frac{8}{V} \int_{-L_x/4}^{L_x/4} \int_{-L_y/4}^{L_y/4} \int_{-L_z/4}^{L_z/4} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Преимущества семейства методов МДВП:

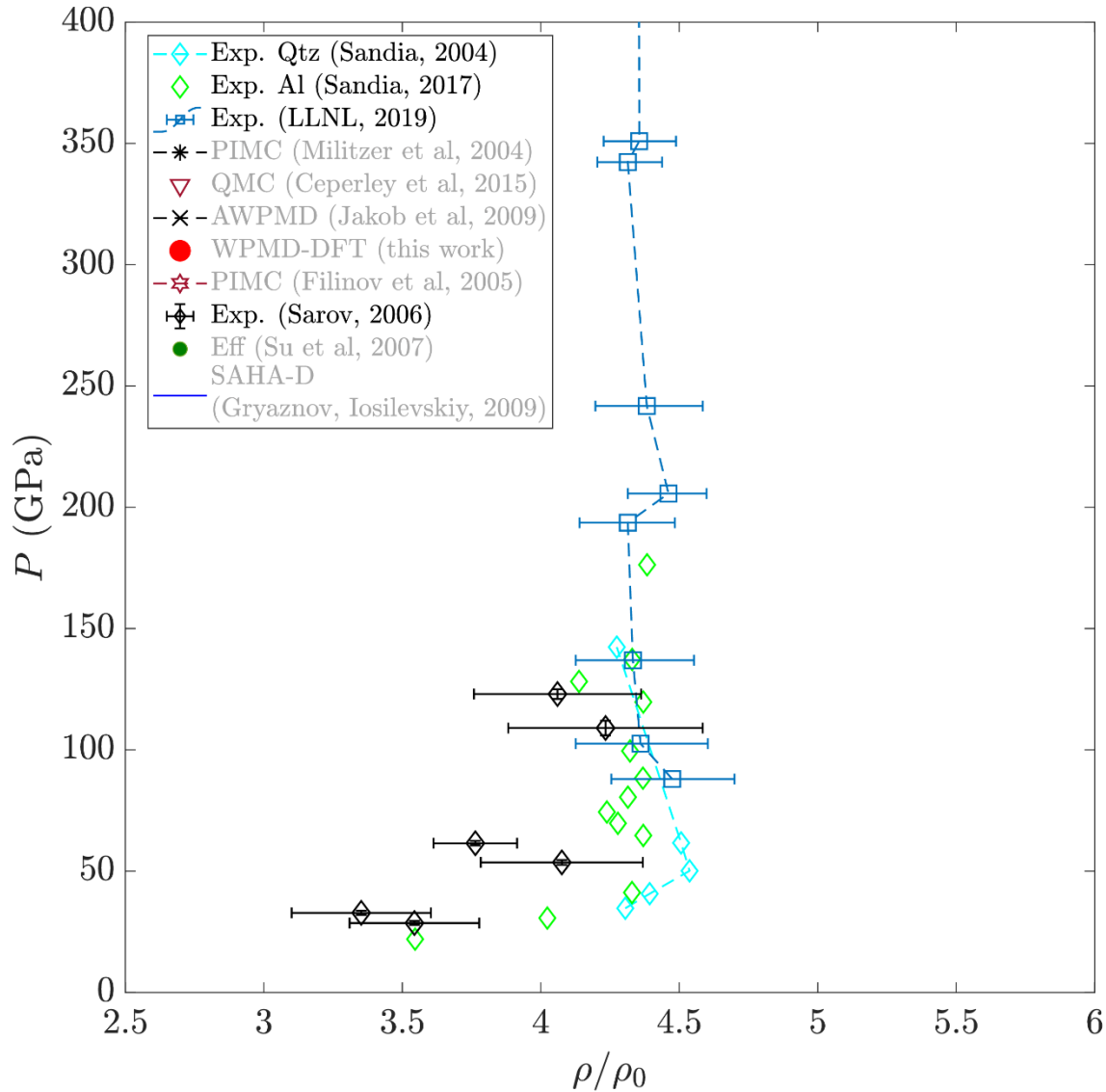
- Более высокая точность описания связанных состояний и обменно-корреляционного взаимодействия по сравнению с классической МД
- Возможность моделирования совместной (неадиабатической) динамики электронов и ионов, исследования неравновесных систем и релаксационных процессов.
- Высокое быстродействие по сравнению с DFT, TD-DFT, Multiconfigurational Time Dependent Hartree-Fock, etc.

Недостатки семейства методов МДВП:

- Необходимость использования специальных граничных условий из-за расплывания волновых пакетов для свободных электронов
- Необходимость использования графических ускорителей при расчете обменно-корреляционного взаимодействия. Низкое быстродействие МДВП с антисимметризацией
- Сложность описания многоэлектронных атомов

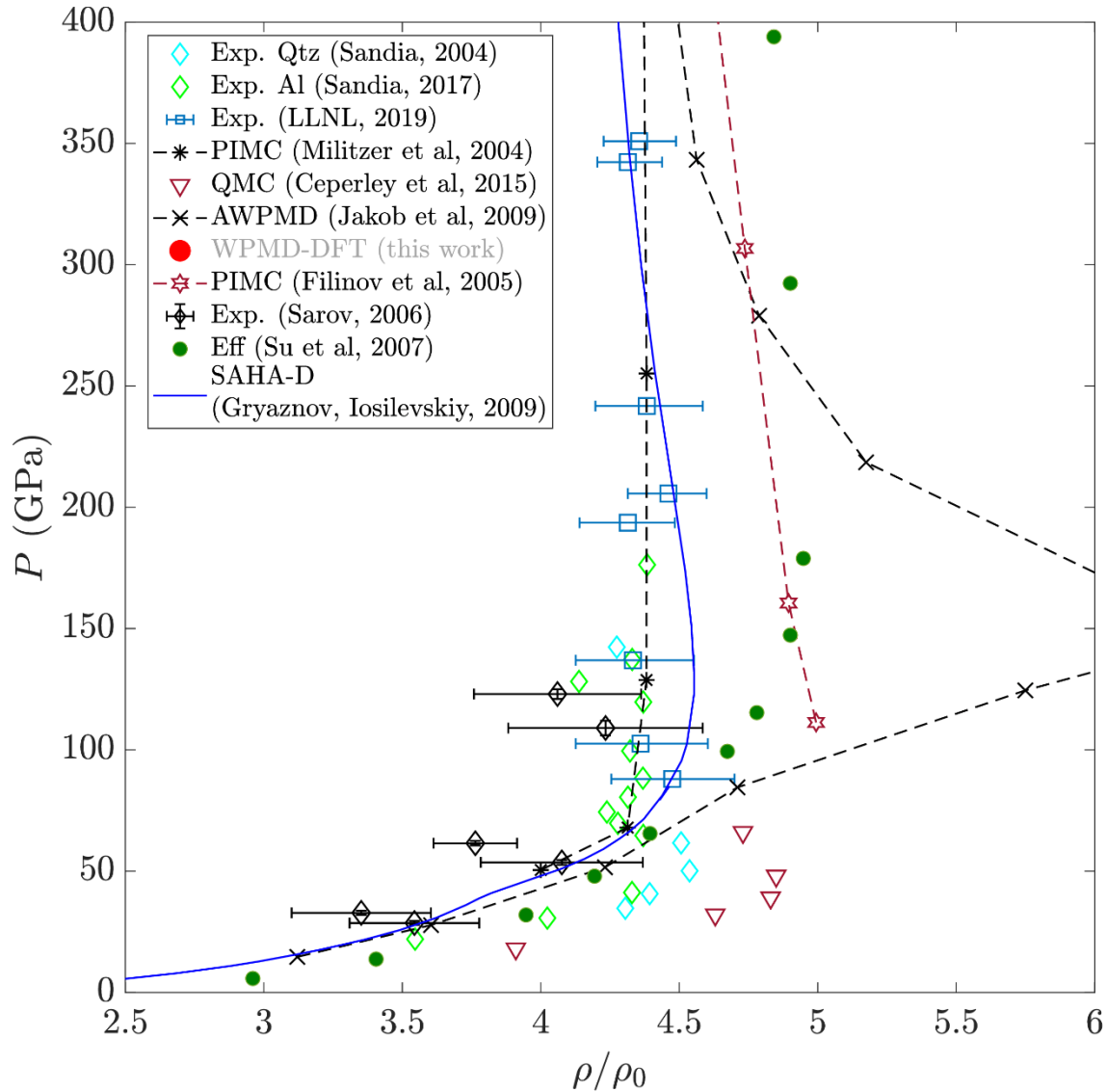
4. Исследование термодинамических свойств равновесной неидеальной плазмы дейтерия

Ударная адиабата дейтерия



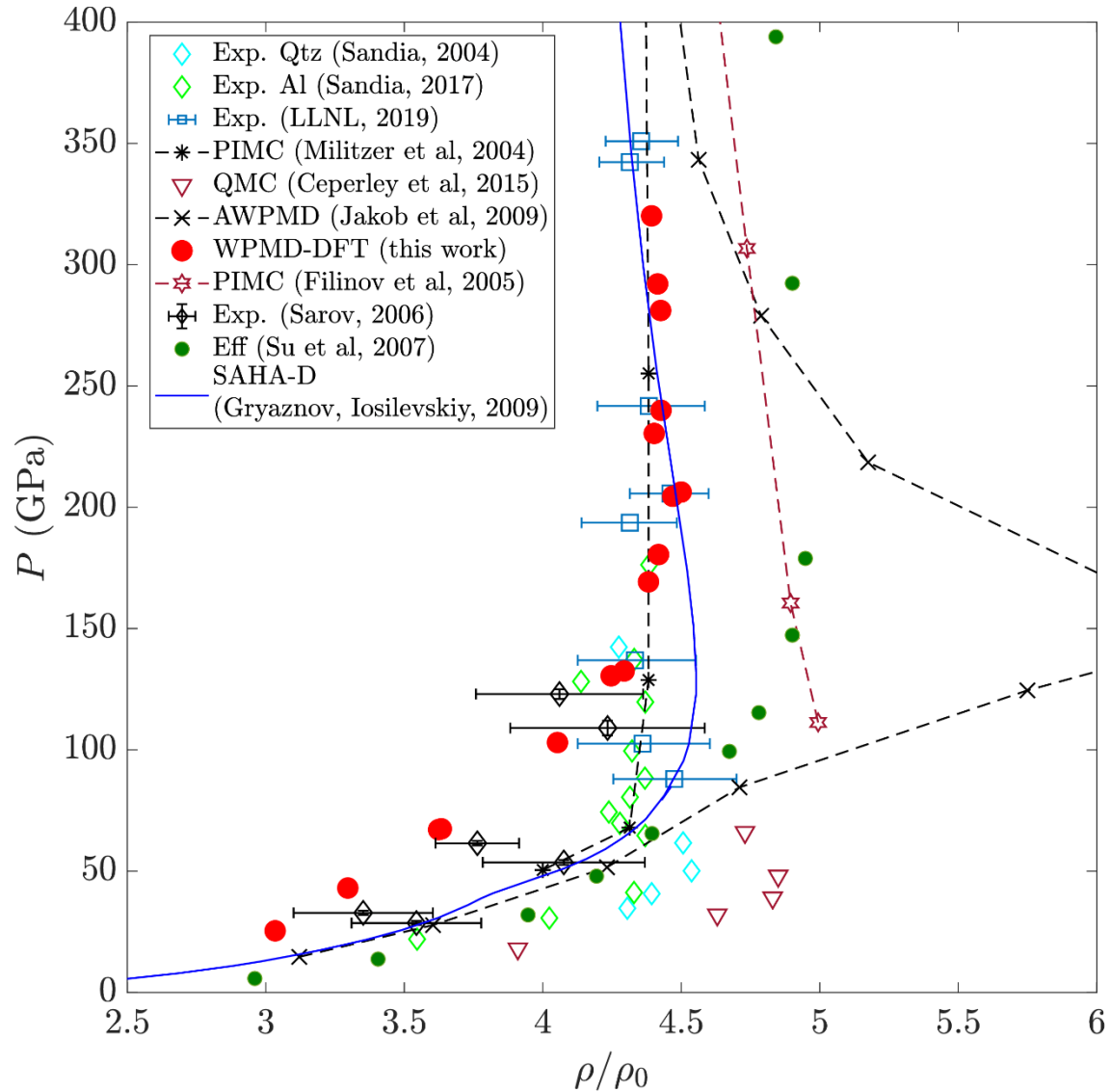
Давление в зависимости от степени сжатия

Ударная адиабата дейтерия



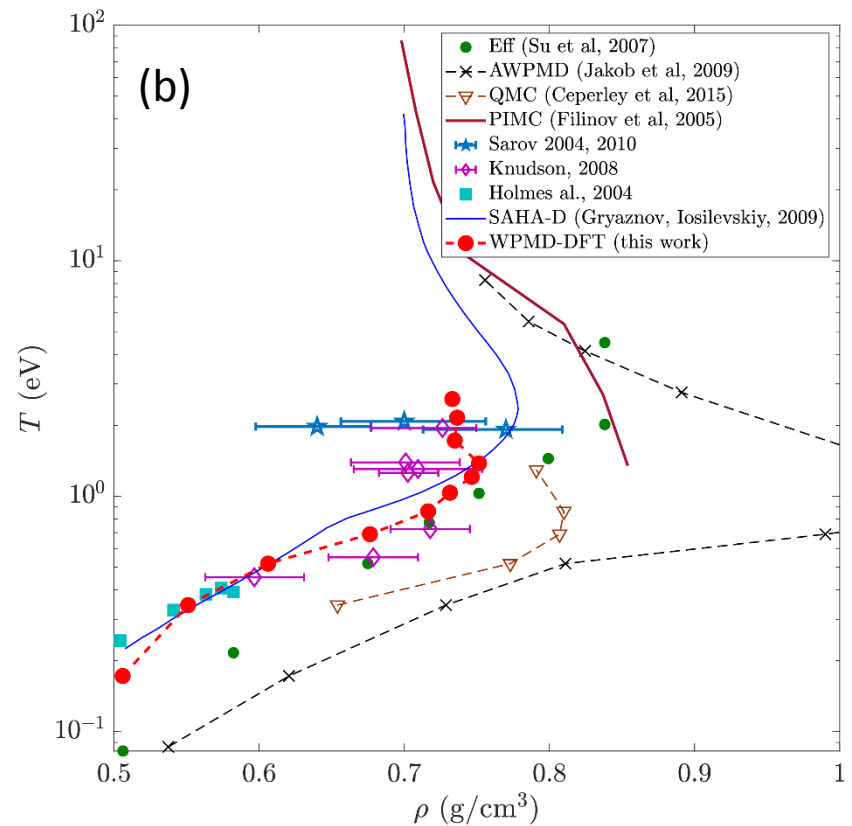
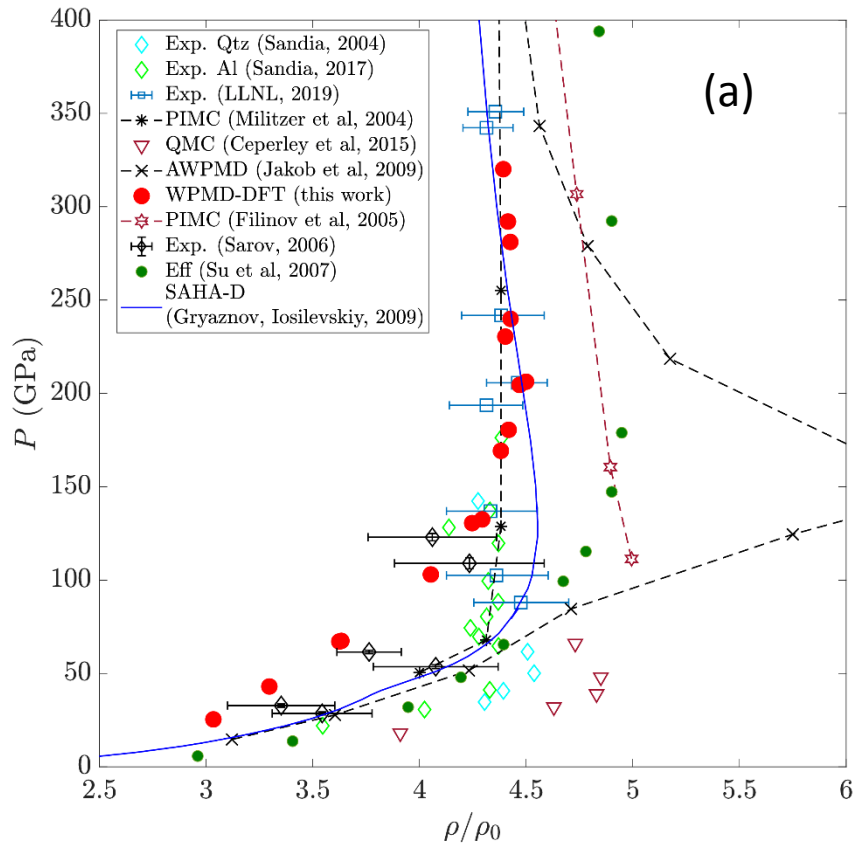
Давление в зависимости от степени сжатия

Ударная адиабата дейтерия



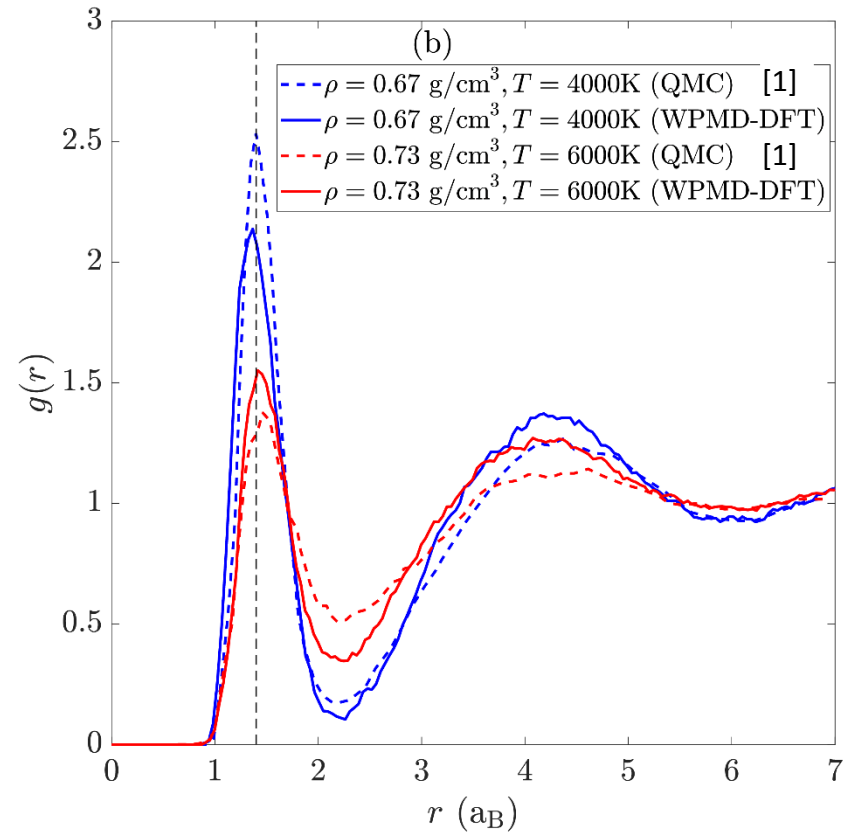
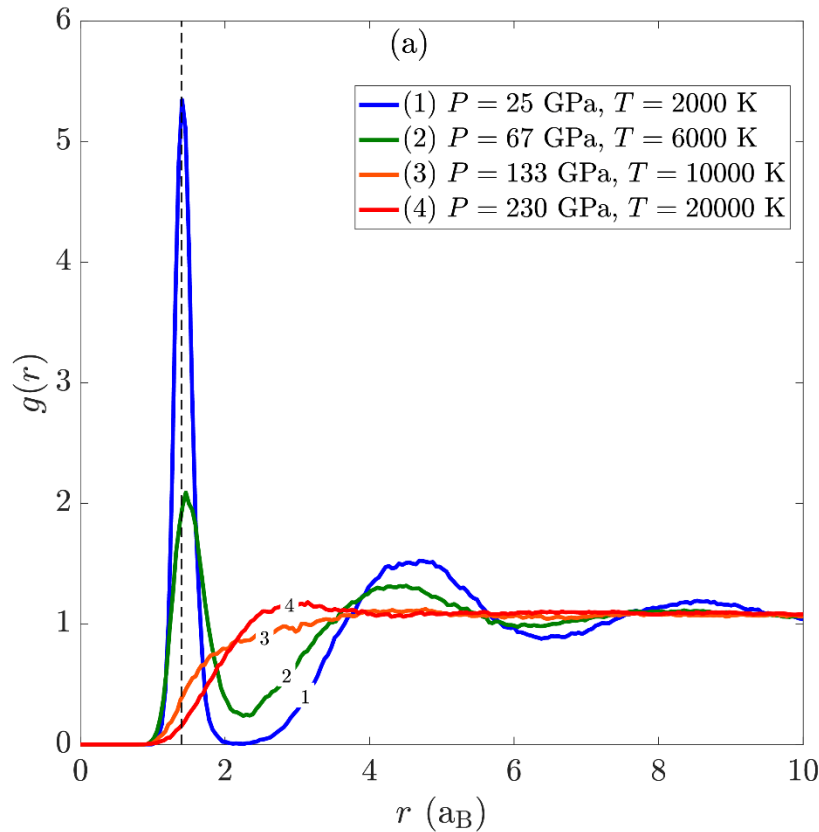
Давление в зависимости от степени сжатия

Ударная адиабата дейтерия



Давление (a) и температура (b) в зависимости от степени сжатия.

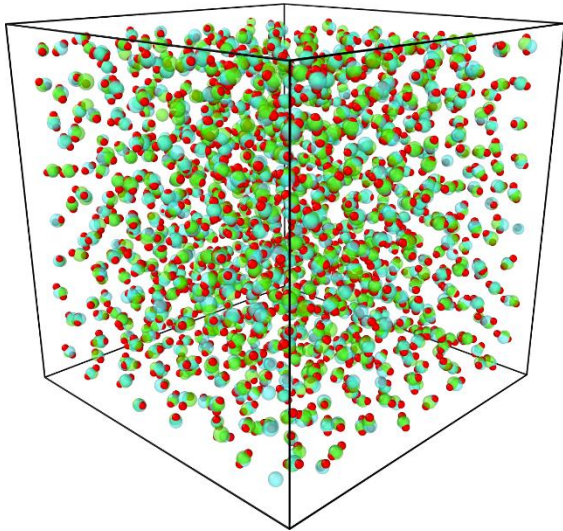
Парные корреляционные функции



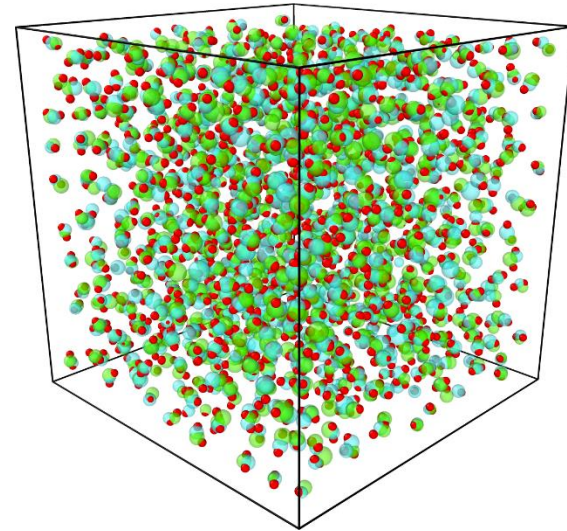
Ион-ионные парные корреляционные функции для различных значений плотности и температуры

Визуализация состояний моделируемой системы

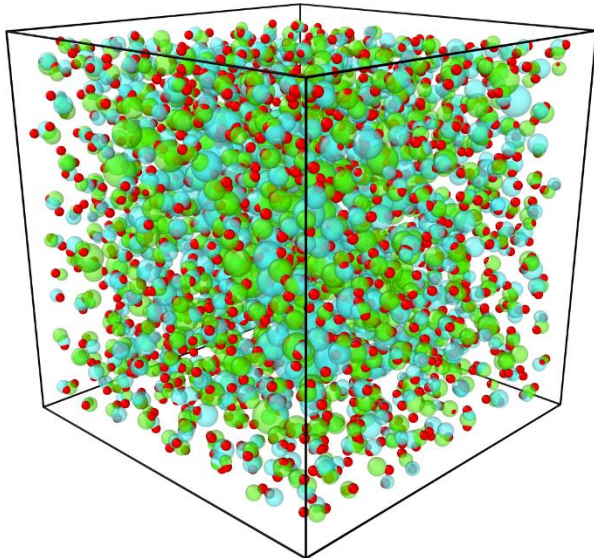
$\rho = 0.51 \text{ г=см}^3 \text{ T} = 2000 \text{ К}$



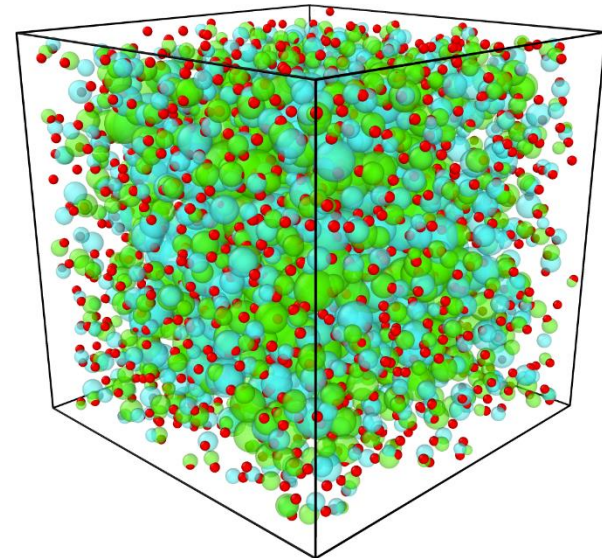
$\rho = 0.61 \text{ г=см}^3 \text{ T} = 6000 \text{ К}$



$\rho = 0.71 \text{ г=см}^3 \text{ T} = 10000 \text{ К}$

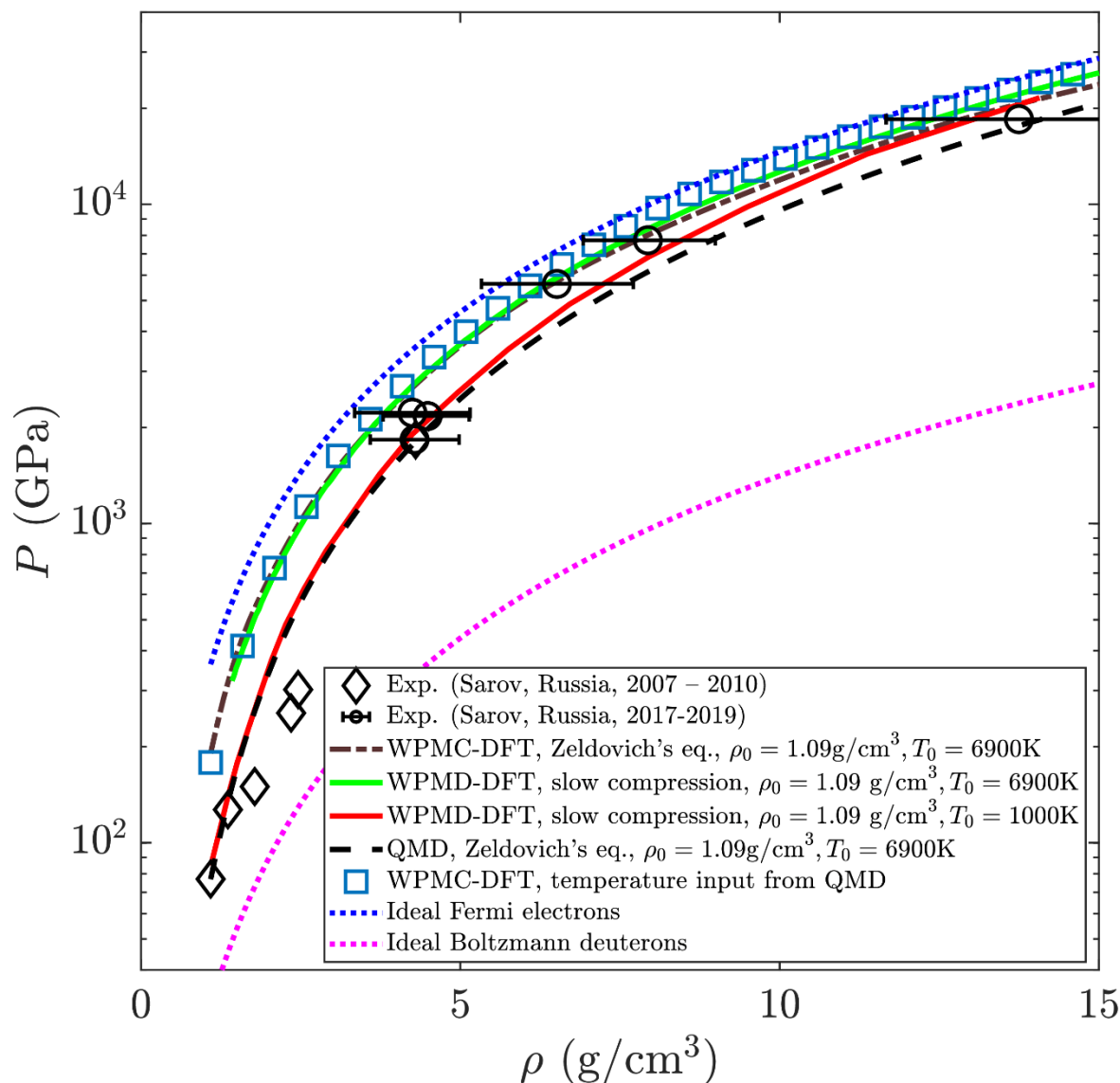


$\rho = 0.74 \text{ г=см}^3 \text{ T} = 20000 \text{ К}$



5. Квазиизэнтропическое сжатие дейтерия и гелия

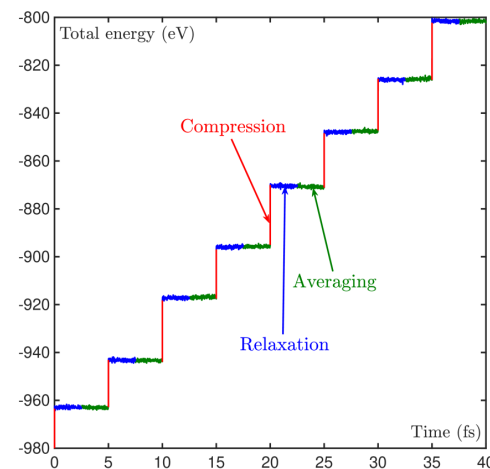
Квазиизэнтропическая сжимаемость плазмы дейтерия



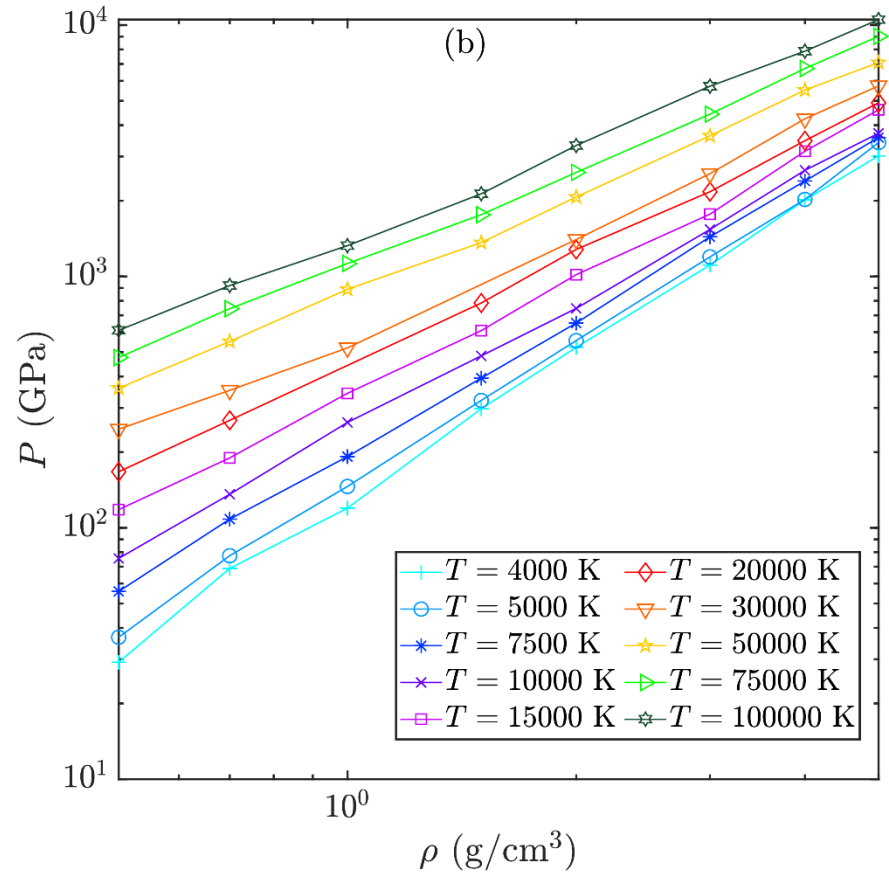
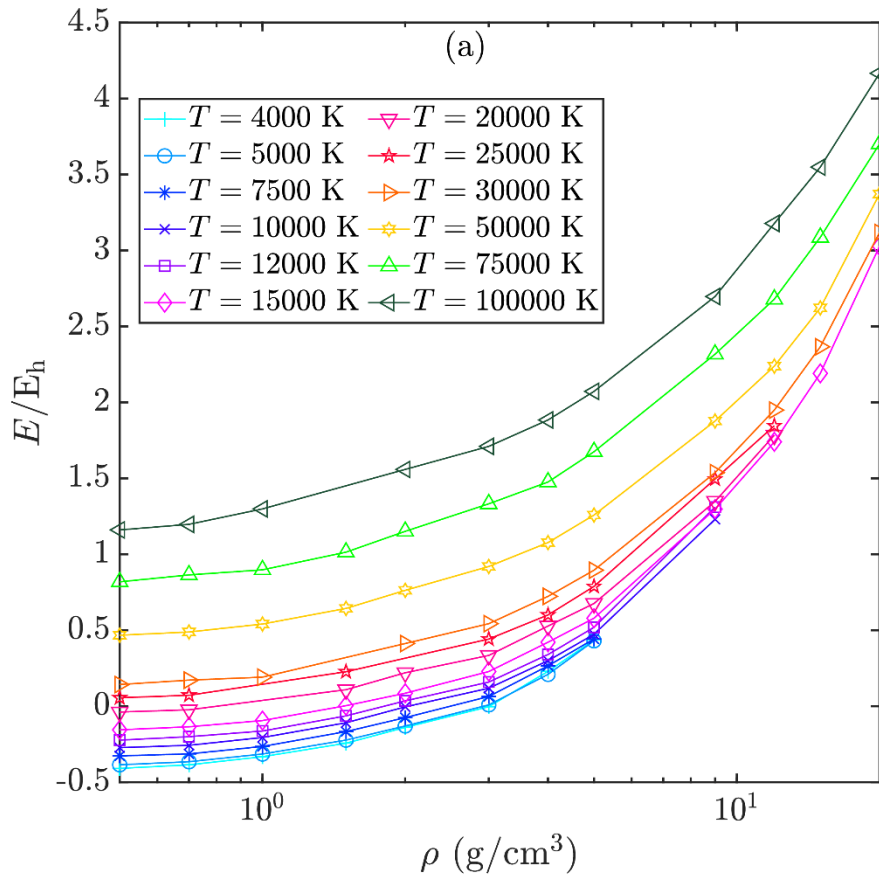
1. Решение уравнения Зельдовича

$$\left. \frac{dT}{dV} \right|_S = -T \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_V$$

2. Прямое моделирование изоэнтропического сжатия

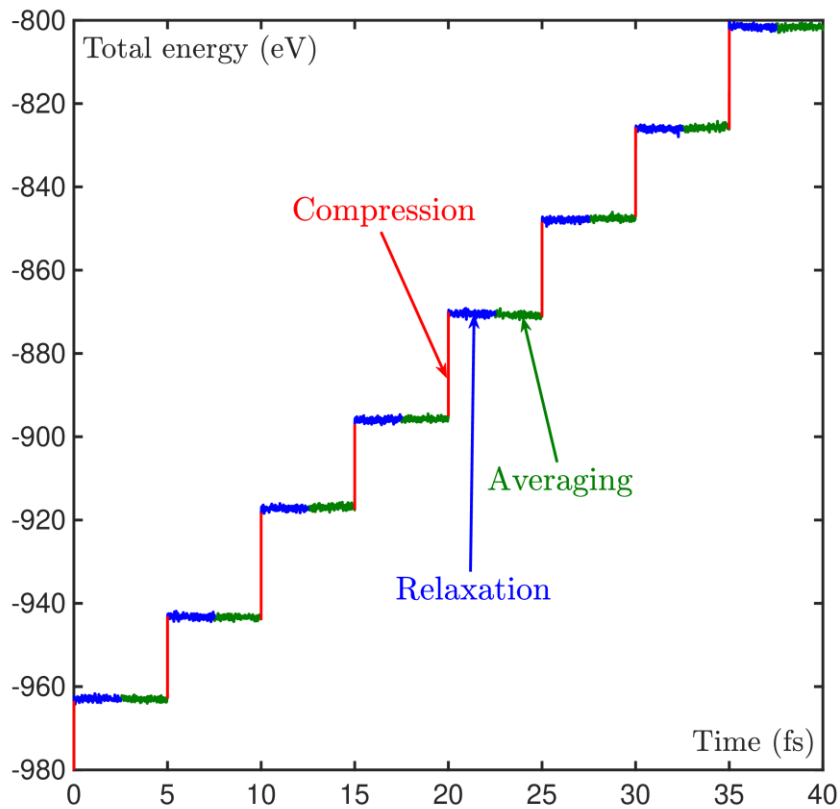


Уравнение состояния дейтериевой плазмы

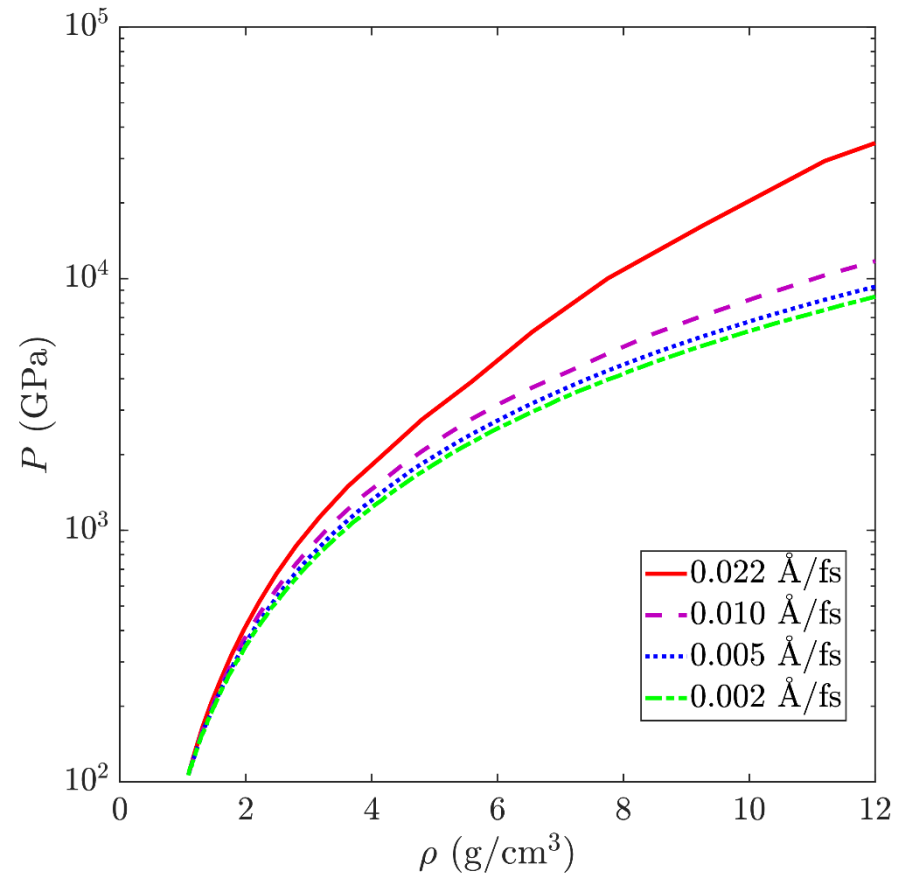


Энергия (a) и давление (b) в зависимости от электронной плотности

Квазиизэнтропическое сжатие

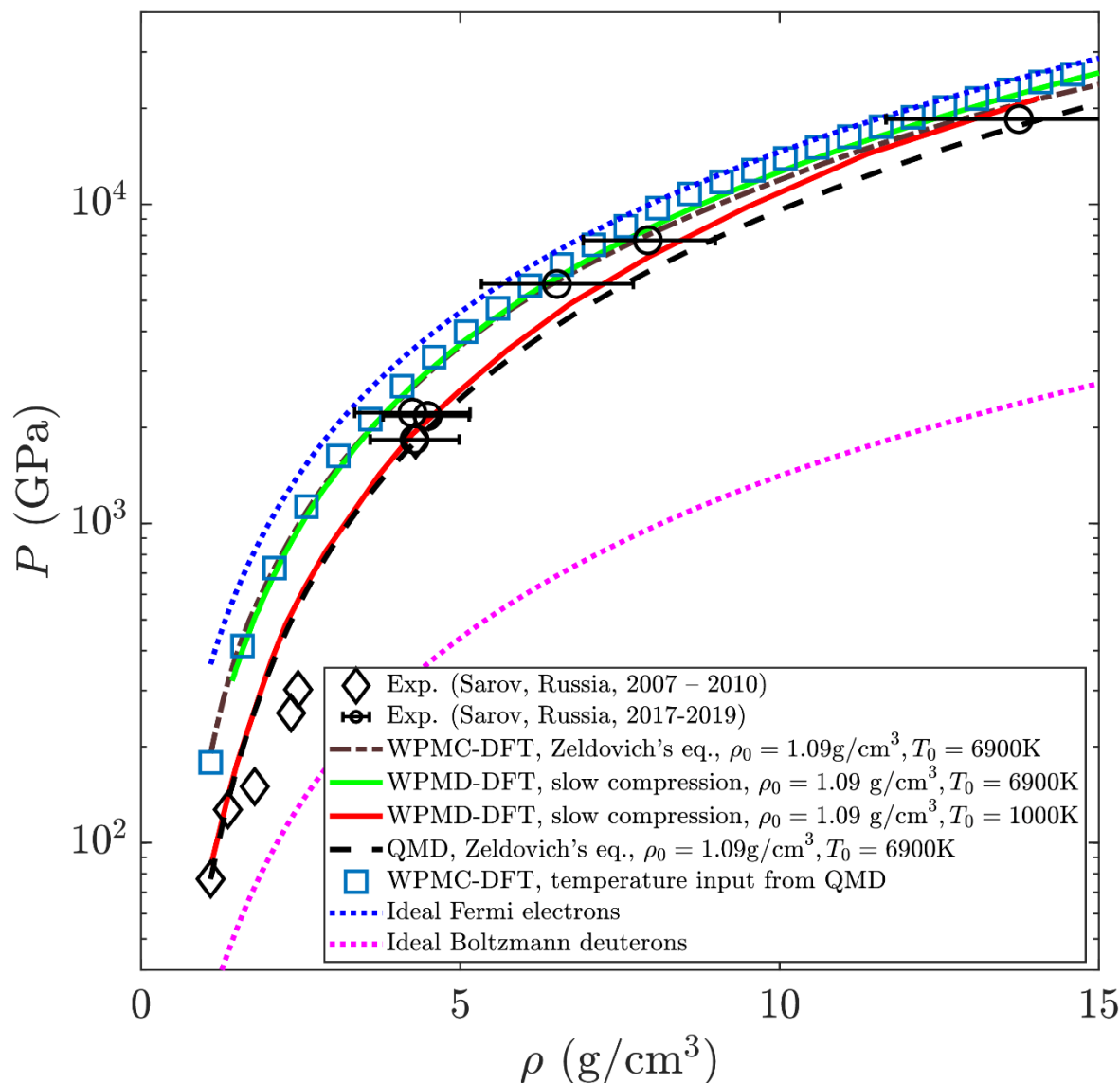


Полная энергия системы от времени.
Моделирование начинается с точки
 $n_e = 1.06 \text{ г/см}^3$ и $T = 6 \text{ 900К}$.



Давление в зависимости от
электронной плотности для
различных скоростей сжатия

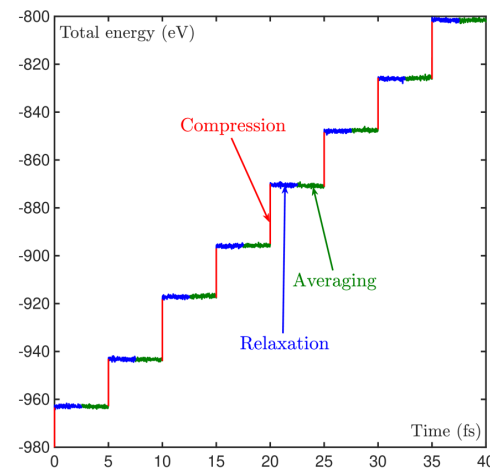
Квазиизэнтропическая сжимаемость плазмы дейтерия



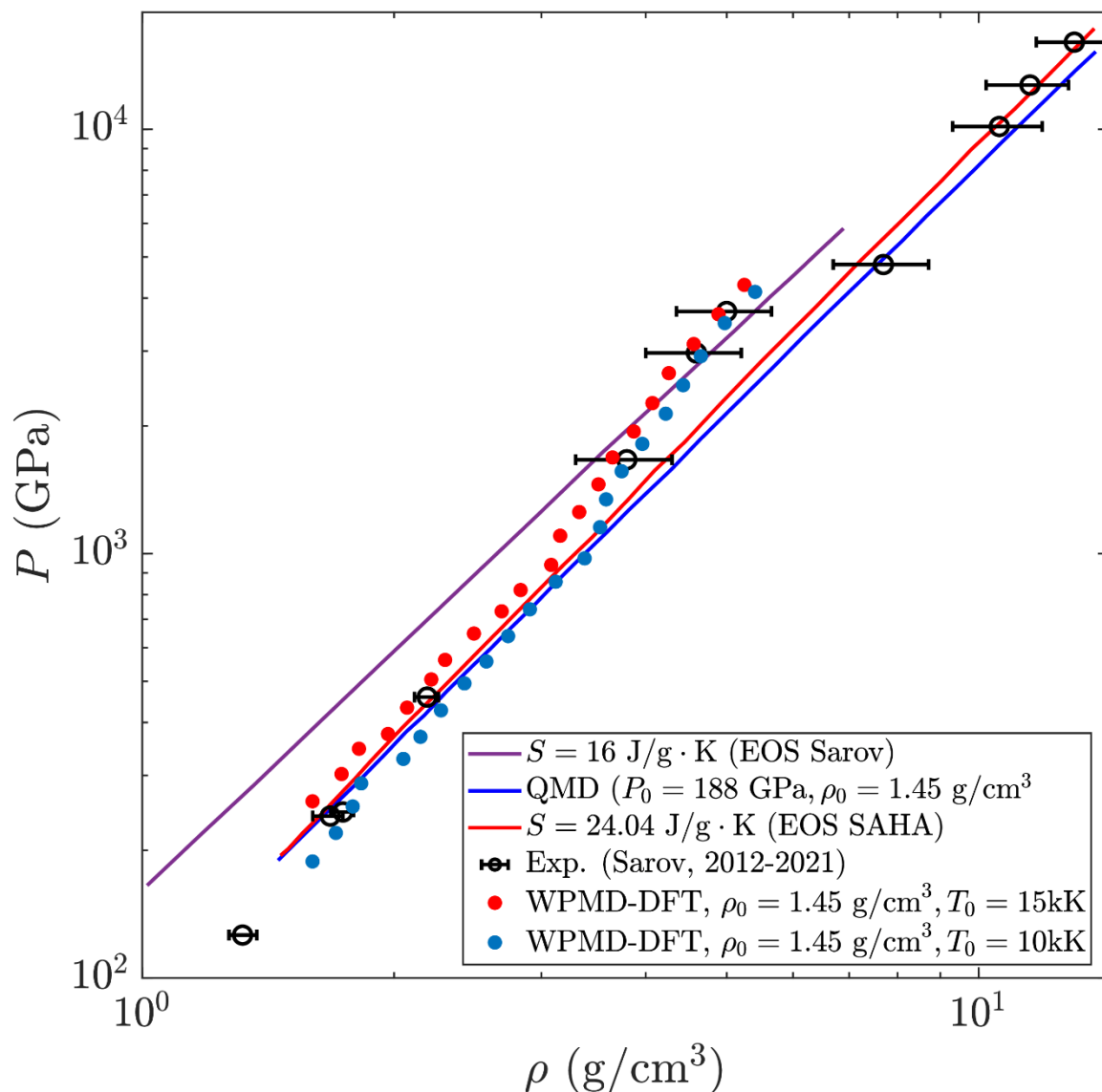
1. Решение уравнения Зельдовича

$$\left. \frac{dT}{dV} \right|_S = -T \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_V$$

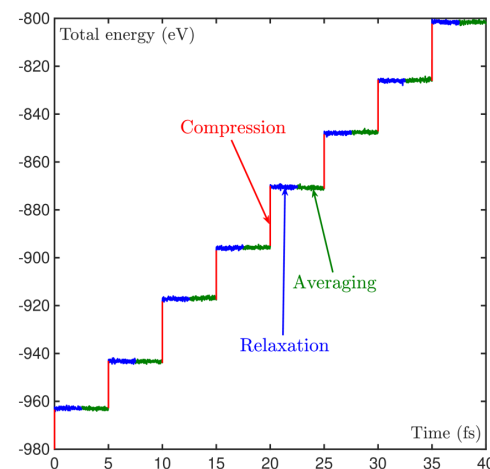
2. Прямое моделирование изоэнтропического сжатия



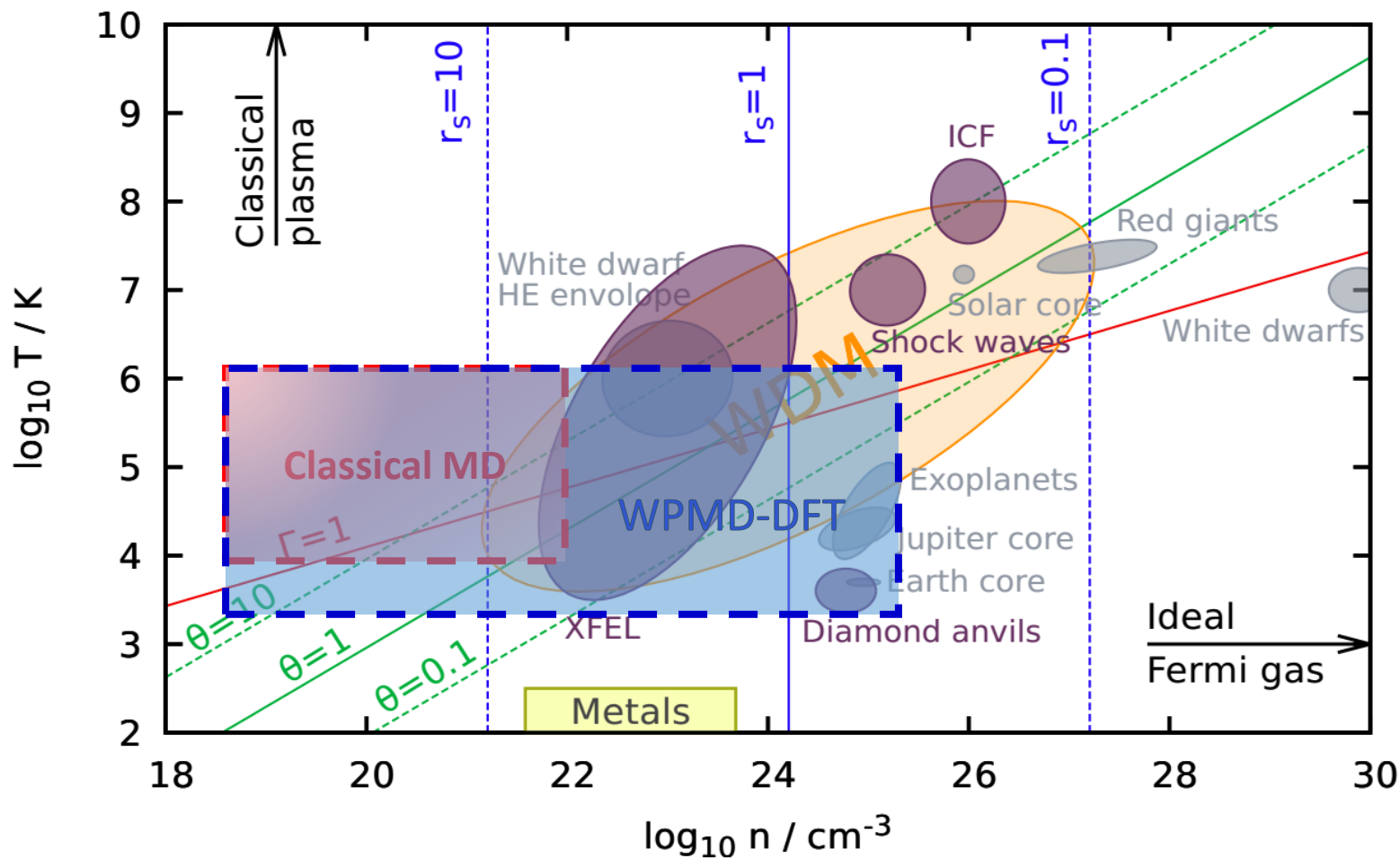
Квазиизэнтропическая сжимаемость плазмы гелия



2. Прямое моделирование изоэнтропического сжатия



Области целесообразной применимости МД и МДВП-ФП



Nonideality parameter
for electrons

$$\Gamma = \left(\frac{4\pi n_e}{3} \right)^{1/3} \frac{e^2}{kT}$$

Degeneracy parameter

$$\theta = kT / \varepsilon_F$$

Number of electrons in
the Debye sphere

$$N_D = \frac{4\pi r_D^3}{3} n_e$$

Выводы

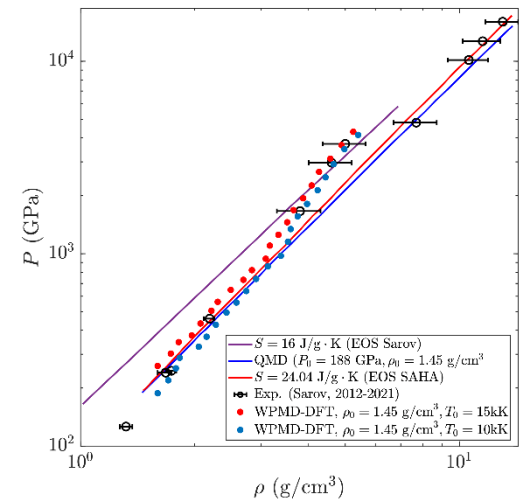
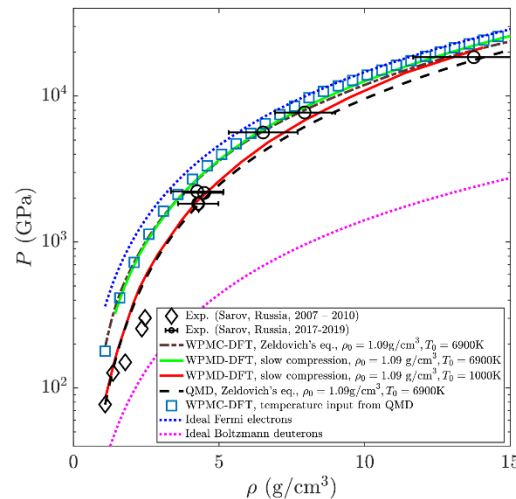
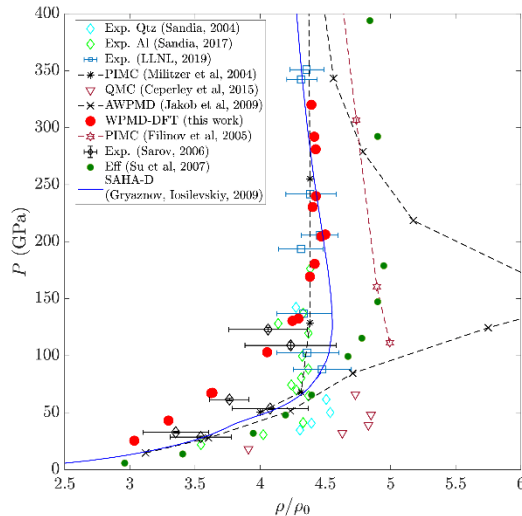
1. Предложена модель неидеальной электрон-ионной плазмы МДВП-ФП, основанная на представлении электронов в форме гауссовских волновых пакетов и учете обменно-корреляционного взаимодействия, выраженного через функционал электронной плотности.

$$\varphi(\mathbf{x}, t) = \left(\frac{3}{2\pi\gamma^2} \right)^{3/4} \exp \left\{ - \left(\frac{3}{4\gamma^2} - \frac{ip_\gamma}{2\hbar\gamma} \right) (\mathbf{x} - \mathbf{r})^2 + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{r}) \right\}$$

$$\hat{H} = - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k - \sum_{k,i} \frac{eq_i}{|\hat{\mathbf{x}}_k - \mathbf{R}_i|} + \sum_{k < l} \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{x}}_k - \hat{\mathbf{x}}_l|} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{H}_{\text{XC}}$$

$$\hat{H}_{\text{XC}} = \left(E_{\text{XC}}[n] - \sum_i E_{\text{XC}}[n_i] \right) + \left(T_s[n] - \sum_i T_s[n_i] \right)$$

2. С помощью метода МДВП-ФП исследованы равновесные свойства неидеальной плазмы дейтерия и гелия. Продемонстрирована возможность метода моделировать системы с концентрацией электронов $10^{19} - 10^{24} \text{ см}^{-3}$



1. Lavrinenko, Ya. S. Equilibrium properties of warm dense deuterium calculated by the wave packet molecular dynamics and density functional theory method / Ya. S. Lavrinenko, P. R. Levashov, D. V. Minakov, I. V. Morozov, I. A. Valuev // Phys. Rev. E. — 2021. — Vol. 104, no. 4. — P. 045304
2. Сжимаемость неидеальной плазмы дейтерия и гелия в области давлений до ~ 20000 ГПа / Ильяев Р. И. Фортов В. Е. Ерунов и др. // ЖЭТФ. — 2021. — том. 160, — № 5, — С. 735

