

Монте-Карло моделирование металлического водорода: фазовый переход и уравнение состояния

А. А. Новоселов^{1,a}, О. В. Павловский^{2,b}, М. В. Улыбышев²

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра квантовой теории и физики высоких энергий.

²Институт теоретических проблем микромира МГУ. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

E-mail: ^anovoselov@goa.bog.msu.ru, ^bovp@goa.bog.msu.ru

Статья поступила 02.10.2013, подписана в печать 06.11.2013.

Проведено численное моделирование атомарного (металлического) водорода методом РИМС (Монте-Карло для интеграла по траекториям). Исследован диапазон температур и плотностей, в котором поведение электронов определяется квантовой статистикой, а протонов — классической. В этой области получены уравнения состояния в виде зависимостей внутренней энергии и давления от температуры и плотности. Эти зависимости позволяют выявить и исследовать фазовый переход между кристаллом и жидкостью.

Ключевые слова: метод Монте-Карло, металлический водород, уравнение состояния.

УДК: 538.9. PACS: 62.50.-p, 61.20.Ja, 64.30.-t, 67.80.F-

Введение

Статья посвящена моделированию металлического водорода при помощи вычисления интеграла по траекториям методом Монте-Карло (Path integral Monte Carlo — РИМС) [1]. В исследуемом диапазоне температур и плотностей электроны образуют вырожденный ферми-газ, в то время как ядра могут быть описаны классической статистикой. Эти два факта в совокупности позволяют на самом раннем этапе избежать известной «проблемы знака» для фермионов. Цель исследования — получение зависимостей внутренней энергии и давления от температуры и плотности. Также изучается фазовый переход кристалл-жидкость в широком диапазоне плотностей.

Изучение металлического водорода представляет интерес как с точки зрения астрофизики, так и в связи с прогрессом в экспериментах на алмазных наковальнях (diamond anvil cell), в которых недавно был получен металлический водород [2, 3].

Мы изучаем зависимость свойств атомарного водорода от температуры и давления, описываемых соответственно параметрами β

$$\beta = 1/k_B T \quad (1)$$

и r_s (радиус Вигнера-Зейтца):

$$\rho = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r_s^3}. \quad (2)$$

Моделируется область конечного объема, содержащая $N_p = 128$ частиц. В процессе моделирования вычисляются внутренняя энергия (как сумма кинетической и потенциальной энергии частиц)

$$E = K + V \quad (3)$$

и давление P . Как известно, функции $E(\rho, T)$ и $P(\rho, T)$ обеспечивают полное термодинамическое описание системы. В качестве естественной меры упорядоченности системы мы вычисляем отношение Линдемманна

$$\Lambda = \frac{\sqrt{\langle x^2 \rangle}}{R_n}. \quad (4)$$

Здесь $\langle x^2 \rangle$ — смещение частицы относительно ее положения в кристаллической решетке, а R_n — расстояние между ближайшими соседними частицами. Отношение Линдемманна позволяет явно различить кристаллическую и жидкую фазы.

В работе часто используются «ядерные» единицы измерения: $k_e = \hbar = e = m_p = 1$; здесь k_e — постоянная Кулона, а m_p — масса протона. Соответствующие единицы основных физических величин следующие: ядерный боровский радиус $a_{0N} = L_N = 2.88199 \cdot 10^{-14}$ м для расстояния; ядерный хартри $\text{Ha} = E_N = 8.00516 \cdot 10^{-15}$ Дж для энергии; $\rho_N = 3.34420 \cdot 10^{26}$ Па для давления; $\rho_N = 6.98747 \cdot 10^{13}$ кг/м³ для плотности и $T_N = 5.79811 \cdot 10^8$ К для температуры. В ядерных единицах масса электрона составляет $m_e = 5.44617 \cdot 10^{-4}$, а (электронный) боровский радиус $a_{0e} = 1/m_e = 1.83615 \cdot 10^3$.

1. Модель

Гамильтониан модели металлического водорода запишем в виде

$$H_{\text{full}} = K_N + K_e + V_0 + V_e + V_{\text{int}}. \quad (5)$$

Здесь K_N и K_e — кинетическая энергия ядер (протонов) и электронов соответственно; V_0 , V_e и V_{int} — потенциальная энергия взаимодействия межъядерного, электрон-электронного и ядер с электронами соответственно; все они представляют собой сумму парных кулоновских взаимодействий, например:

$$V_0 = \sum_{i_1=1}^{N_p} \sum_{i_2=1}^{i_1-1} \frac{1}{r_{i_1 i_2}}. \quad (6)$$

Существует достаточно широкий диапазон температур и плотностей, в котором, с одной стороны, электроны можно рассматривать как вырожденный ферми-газ и использовать модель Томаса-Ферми [4] (т.е. квантовый характер их статистики имеет определяющий

характер), но, с другой стороны, протоны заведомо невырождены и их статистика не важна. В таких предположениях мы можем рассматривать только протоны, причем применять для них классическую (больцмановскую) статистику. Учет электронов приводит к томас-фермиевской экранировке взаимодействия [5]. Таким образом, эффективный гамильтониан [6]

$$H_{\text{full}} = K_N + V_N. \quad (7)$$

Здесь V_N — потенциальная энергия протонов с экранированным взаимодействием:

$$V_N = \sum_{i_1=1}^{N_p} \sum_{i_2=1}^{i_1-1} \frac{\exp\{-r_{i_1 i_2}/R_{\text{TF}}\}}{r_{i_1 i_2}}. \quad (8)$$

Томас-фермиевский радиус экранировки R_{TF} определяется по формуле

$$R_{\text{TF}} = \sqrt[3]{\frac{\pi}{12} \sqrt{a_0 e r_s}}. \quad (9)$$

Гамильтониан (5) может быть сведен к (7) при следующих условиях. Во-первых, ядерные (сильные) взаимодействия между протонами должны быть пренебрежимо малы, т. е. расстояние между ними (приблизительно равно r_s) должно быть много больше их размера R_p . Во-вторых, теория Томаса–Ферми должна быть применима к электронам: для этого внутри радиуса экранировки должно находиться большое количество электронов. Отсюда очевидно следует, что расстояние между ядрами должно быть меньше (электронного) боровского радиуса. Таким образом, наши приближения применимы для плотностей, соответствующих

$$R_p \ll r_s \ll a_0 e. \quad (10)$$

Соответствующие ограничения в ядерных единицах и в СИ следующие: $R_p \approx 3 \cdot 10^{-2} \approx 9 \cdot 10^{-16}$ м и $a_0 e \approx 2 \cdot 10^3 \approx 5 \cdot 10^{-11}$ м. Приведем также оценки для предельных плотностей (2): $\rho_{\text{min}} \approx 3 \cdot 10^3$ кг/м³ и $\rho_{\text{max}} \approx 6 \cdot 10^{17}$ кг/м³.

Кроме этого наше приближение корректно, если электроны вырождены, а протоны — нет. Температуру вырождения можно оценить как $\beta_d \approx m r_s^2$. Таким образом, допустимый диапазон температур зависит от давления и определяется соотношениями

$$m_e r_s^2 \ll \beta \ll r_s^2. \quad (11)$$

Предельные температуры в ядерных единицах следующие: $\beta_{\text{min}} \approx 5 \cdot 10^{-4} r_s^2$ и $\beta_{\text{max}} \approx r_s^2$. Отсюда получаются следующие оценки при заданных плотностях (в единицах СИ): $T_{\text{min}} \approx 0.9 \rho^{2/3}$ кг^{-2/3} м² К и $T_{\text{max}} \approx 2 \cdot 10^5 \rho^{2/3}$ кг^{-2/3} м² К.

2. Вычисление интеграла по траекториям методом Монте-Карло

2.1. Формализм и методика РИМС

Этот раздел содержит краткое введение в формализм и методику РИМС; более подробно см. работы [7, 8].

Рассмотрим систему с гамильтонианом H и соответствующей ему матрицей плотности $\rho_{x_0 \rightarrow x_{N_t}} = \langle x_0 | e^{-\beta H} | x_{N_t} \rangle$, описываемую координатами \mathbf{x} , при

температуре β . Перейдем к мнимому времени и, введя «временной шаг» τ , по определению равный

$$1/T = \beta = N_t \tau, \quad (12)$$

разложим матрицу плотности в произведение N_t матриц плотности:

$$\langle x_0 | e^{-\beta H} | x_{N_t} \rangle = \prod_{t=0}^{N_t-1} \langle x_t | e^{-\tau H} | x_{t+1} \rangle \equiv \prod_{t=0}^{N_t-1} e^{-S_t} \equiv e^{-S}, \quad (13)$$

где S — «решеточное действие». Это разложение, получаемое при помощи формулы Троттера, полностью справедливо только при $N_t \rightarrow \infty$, но для практических целей численного моделирования N_t может быть выбрано достаточно большим, чтобы от него не зависел результат.

Далее вводя обозначение $D\mathbf{x} = \prod_{t=1}^{N_t} d\mathbf{x}_t$, запишем формулы для функции распределения и среднего значения наблюдаемой A :

$$Z = \text{tr } \rho = \int d\mathbf{x}_0 \langle x_0 | e^{-\beta H} | x_0 \rangle = \int D\mathbf{x} e^{-S}, \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{1}{Z} \text{tr}(A\rho) = \frac{1}{Z} \int d\mathbf{x}_0 \langle x_0 | A e^{-\beta H} | x_0 \rangle = \\ &= \frac{\int D\mathbf{x} A e^{-S}}{\int D\mathbf{x} e^{-S}} = \int A \frac{D\mathbf{x} e^{-S}}{\int D\mathbf{x} e^{-S}}. \end{aligned} \quad (15)$$

Формула (15) раскрывает основную идею метода РИМС. Пусть у нас есть (достаточно большой) набор траекторий $x = \mathbf{x}_0, \dots, \mathbf{x}_t, \dots, \mathbf{x}_{N_t}$, где вероятность того, что некоторая траектория будет включена в данный набор, пропорциональна ее «статвесу»

$$\pi(x) \sim e^{-S(x)}. \quad (16)$$

Среднее значение любой наблюдаемой может быть получено простым (арифметическим) усреднением по данному набору.

Способ получения набора траекторий с правильным (16) распределением основан на свойстве марковских цепей сходиться к некоторому предельному распределению. Для того чтобы марковская цепь с вероятностью перехода $\mathcal{P}(x \rightarrow x')$ сходилась к предельному распределению $\pi(x)$, достаточно выполнения условия детального баланса

$$\mathcal{P}(x \rightarrow x') \pi(x) = \mathcal{P}(x' \rightarrow x) \pi(x'). \quad (17)$$

Обобщенный алгоритм Метрополиса–Гастингса основан на разложении

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(x \rightarrow x') &= \mathcal{T}(x \rightarrow x') \mathcal{A}(x \rightarrow x') + \\ &+ \delta(x - x') \left\{ 1 - \int dy \mathcal{T}(x \rightarrow y) \mathcal{A}(x \rightarrow y) \right\}, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\mathcal{A}(x \rightarrow x') = \min \left[1, \frac{\mathcal{T}(x' \rightarrow x) \pi(x')}{\mathcal{T}(x \rightarrow x') \pi(x)} \right]. \quad (19)$$

Такая вероятность перехода удовлетворяет условию детального баланса для любого $\mathcal{T}(x \rightarrow x')$. Формула (19) означает следующее: генерируется пробная траектория с вероятностью \mathcal{T} ; она добавляется в набор с вероятностью \mathcal{A} или происходит ее возвращение к предыдущей траектории и добавление в набор еще одной ее копии с вероятностью $1 - \mathcal{A}$. Во-первых, распределение $\mathcal{T}(x \rightarrow x')$ должно быть близко к $\pi(x')$;

во-вторых, должен существовать алгоритм быстрой генерации соответствующих случайных чисел.

В примитивном алгоритме переход от старой траектории к новой состоит в попытке изменения координат на одном слое по мнимому времени t . Для больших систем и большого числа временных слоев такой алгоритм приводит к гигантской автокорреляции, в результате требуется много вычислительного времени для получения действительно статистически независимых траекторий. Эта проблема решается применением многоуровневого алгоритма [8]. Он основан на быстрой генерации траектории грубого приближения, которая увеличивает вероятность принятия более точной траектории в дальнейшем.

Рассмотрим многоуровневый алгоритм с делением пополам. Возьмем участок траектории длиной $2^{N_{\text{level}}}$ слоев, например $s = (\mathbf{x}_0, \dots, \mathbf{x}_{2^{N_{\text{level}}}})$. Эта часть траектории делится на уровни: нулевой $s_0 = (\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_{2^{N_{\text{level}}}})$ (не будет изменяться в течение данного многоуровневого хода), первый $s_1 = (\mathbf{x}_{2^{N_{\text{level}}-1}})$, второй $s_2 = (\mathbf{x}_{2^{N_{\text{level}}-2}}, \mathbf{x}_{2^{N_{\text{level}}-1}+2^{N_{\text{level}}-2}})$ и т. д. Введем «действие уровня» $\pi_k(s_k) \equiv \pi_k(s_0, \dots, s_{k-1}, s_k)$, которое является функцией s_k , а координаты на предыдущих уровнях являются параметрами. Действия на промежуточных уровнях могут быть выбраны произвольно, но действие последнего уровня должно быть равно настоящему решеточному действию:

$$\pi_{N_{\text{level}}}(s_{N_{\text{level}}}) = \pi(s). \quad (20)$$

Алгоритм типа Метрополиса–Гастингса с распределениями вероятностей

$$\mathcal{T}_k(s'_k) = \mathcal{T}_k(\dots, s'_{k-1}; s_k; s_{k+1}, \dots \rightarrow \dots, s'_{k-1}; s'_k; s_{k+1}, \dots), \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_k(s'_k) &= \mathcal{A}(\dots, s'_{k-1}; s_k; s_{k+1}, \dots \rightarrow \dots, s'_{k-1}; s'_k; s_{k+1}, \dots) = \\ &= \min \left[1, \frac{\mathcal{T}_k(s_k) \pi_k(s'_k) \pi_{k-1}(s_k)}{\mathcal{T}_k(s'_k) \pi_k(s_k) \pi_{k-1}(s'_k)} \right] \end{aligned} \quad (22)$$

удовлетворяет уровневому условию детального баланса на каждом уровне

$$\mathcal{P}_k(s'_k) \frac{\pi_k(s_k)}{\pi_{k-1}(s_{k-1})} = \mathcal{P}_k(s_k) \frac{\pi_k(s'_k)}{\pi_{k-1}(s'_{k-1})}, \quad (23)$$

что ведет к полному детальному балансу (17).

2.2. Подробности моделирования

Для моделирования используется кубическая ячейка с периодическими пространственными граничными условиями. Размер ячейки

$$L = \sqrt[3]{\frac{4}{3} \pi N r_s}. \quad (24)$$

$\alpha = x, y, z$ координаты i -й частицы на t -м временном слое обозначим $x_i^\alpha(t)$. Для полного описания системы также требуются «числа намоток» $n_i^\alpha(t) = -1, 0, 1$, которые показывают «перескок» траектории с одной границы ячейки на противоположную через периодические пространственные граничные условия. Потенциальная энергия взаимодействия частиц определяется расстоя-

нием между ними

$$r_{i_1 i_2}^{n_1 n_2 n_3}(t) = \sqrt{\sum_{\alpha=1}^3 (x_{i_1}^\alpha(t) - x_{i_2}^\alpha(t) + L n^\alpha)^2}. \quad (25)$$

Решеточное действие, соответствующее гамильтониану (7) с потенциальной энергией (8), имеет вид

$$-\ln \pi = S = S_T + S_V, \quad (26)$$

$$S_T = \sum_{t=1}^{N_t} \sum_{i=1}^{N_p} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{(x_i^\alpha(t) - x_i^\alpha(t-1) + L n_i^\alpha(t))^2}{2\tau}, \quad (27)$$

$$S_V = \sum_{t=1}^{N_t} \sum_{i_1=1}^{N_p} \sum_{i_2=1}^{i_1} \sum_{n_{i_1 i_2}^{1,2,3}(t)=-1}^1 \frac{\exp\{-r_{i_1 i_2}^{n_1 n_2 n_3}(t)/R_{\text{TF}}\}}{r_{i_1 i_2}^{n_1 n_2 n_3}(t)} \tau. \quad (28)$$

Будем использовать многоуровневый алгоритм. Действие уровня можно выбирать произвольно, но существует оптимальный выбор — интеграл полного решеточного действия по координатам следующих уровней:

$$\pi_k(s_k) = \int ds_{k+1} \dots ds_{N_{\text{level}}} \pi(s). \quad (29)$$

Этому условию удовлетворяет следующий алгоритм. В качестве пробной вероятности возьмем кинетическую часть действия

$$\mathcal{T}(x^\infty(t)|n(t+1) - n(t)) \sim \exp\left\{-\frac{(x^\infty - x_0)^2}{\tau}\right\}, \quad (30)$$

где введены обозначения $x_0 = \frac{x(t+1)+x(t-1)+L(n(t+1)-n(t))}{2}$, $x^\infty(t) \equiv x'(t) + L n'(t)$. Соответственно требуется лишь генерация распределения Гаусса (преобразованием Бокса–Мюллера) и определение $n'(t)$, $n'(t+1)$ и $x'(t)$ за счет условий $-L/2 < x'(t) < L/2$ и $n'(t+1) - n'(t) = n(t+1) - n(t)$. На каждом уровне используется временной шаг $\tau \rightarrow \tau_k = 2^{N_{\text{level}}-k} \tau$, а число намоток сохраняется $n_k(t+1) - n_k(t) = n_{k-1}(t)$. Соответствующая вероятность принятия

$$\mathcal{A}_k(s'_k) = \min \left[1, \frac{e^{-S_V(s'_k)}}{e^{-S_V(s_k)}} \right], \quad (31)$$

$S_V(s_k)$ определяется соотношением (28), в котором первая сумма берется только по временным слоям уровня s_k , τ в данном случае — настоящий временной шаг.

3. Результаты

Вычисления проводились для $N_p = 128$ частиц при следующих значениях параметров: $Na = 1/\beta$ от $0.5 \cdot 10^{-5}$ до $4.75 \cdot 10^{-5}$ с шагом $0.25 \cdot 10^{-5}$ и дополнительными точками $0.57 \cdot 10^{-5}$ и $0.66 \cdot 10^{-5}$; r_s изменялся от 200 до 450 с шагом 50. Эти значения параметров в ядерных единицах соответствуют значениям температуры от $2.9 \cdot 10^3$ до $27.7 \cdot 10^3$ К и плотности от $183 \cdot 10^3$ до $2085 \cdot 10^3$ кг/м³. Сетка точек, в которых производились вычисления, показана на рис. 1. Во всех отмеченных точках получены значения давления, кинетической и потенциальной энергии и отношения Линдемманна. В табл. 1, 2 представлены полученные значения при максимальной и минимальной исследованной плотности.

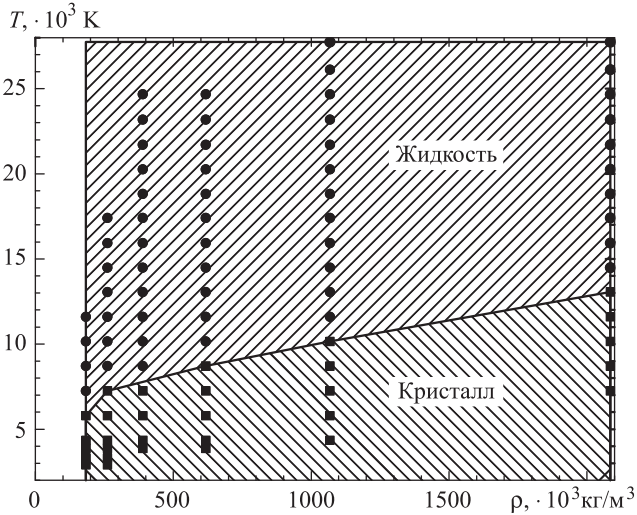


Рис. 1. Фазовая плоскость

Таблица 2

Параметры системы при $\rho = 183 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$,
 $V_\rho = 20\,686.0 \text{ кДж/моль}$

T , кК	K , МДж/моль	$V - V_\rho$, МДж/моль	$E - V_\rho$, МДж/моль	P , ППа
11.6	311.5(9)	392.0(1)	703.4(9)	4.3908(1)
10.2	304.1(8)	385.1(1)	689.1(8)	4.3894(1)
8.7	296.4(8)	378.5(1)	674.8(8)	4.3879(1)
7.2	292.9(7)	371.4(1)	664.2(7)	4.3869(1)
5.8	292.8(6)	327.5(1)	620.3(6)	4.3835(1)
4.3	290.8(5)	324.1(1)	614.9(5)	4.3831(1)
3.9	290.6(5)	323.4(1)	614.1(5)	4.3830(1)
3.3	290.4(5)	322.9(1)	613.3(5)	4.3829(1)
2.9	289.8(4)	322.9(1)	612.7(4)	4.3829(1)

Таблица 1

Параметры системы при $\rho = 2085 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$,
 $V_\rho = 117.678 \text{ МДж/моль}$

T , кК	K , МДж/моль	$V - V_\rho$, МДж/моль	$E - V_\rho$, МДж/моль	P , ППа
27.7	1.035(1)	2.089(1)	3.124(1)	262.010(2)
26.1	1.028(1)	2.085(1)	3.113(1)	261.997(2)
24.7	1.026(1)	2.080(1)	3.105(1)	261.988(2)
23.2	1.020(1)	2.076(1)	3.096(1)	261.975(2)
21.7	1.014(1)	2.072(1)	3.086(1)	261.964(2)
20.3	1.008(1)	2.068(1)	3.076(1)	261.950(2)
18.8	1.005(1)	2.065(1)	3.070(1)	261.942(2)
17.4	1.001(1)	2.061(1)	3.062(1)	261.932(2)
15.9	0.999(1)	2.057(1)	3.057(1)	261.925(1)
14.5	0.993(1)	2.054(1)	3.048(1)	261.912(1)
13.1	1.018(1)	1.967(1)	2.985(1)	261.899(1)
11.6	1.019(1)	1.964(1)	2.983(1)	261.899(1)
10.2	1.019(1)	1.961(1)	2.980(1)	261.894(1)
8.7	1.021(1)	1.959(1)	2.980(1)	261.895(1)
7.2	1.019(1)	1.958(1)	2.977(1)	261.891(1)

Мы видим, что свойства системы зависят от плотности значительно сильнее, чем от температуры. Внутренняя энергия почти полностью состоит из потенциальной энергии, определяемой расстоянием между протонами, т.е. плотностью. Чтобы выделить значимую часть потенциальной энергии, введем V_ρ — аналог энергии Маделунга. Она равна потенциальной энергии идеального кристалла при абсолютном нуле с юкавовским взаимодействием между узлами

$$V_\rho = \sum_{i_1=1}^{N_p} \sum_{i_2=1}^{i_1-1} \frac{\exp\{-r_{i_1 i_2}^0 / R_{TF}\}}{r_{i_1 i_2}^0}, \quad (32)$$

где r^0 — положения частиц в узлах объемно-центрированной кубической решетки.

3.1. Энергия, давление, уравнение состояния

Средняя внутренняя энергия $\langle E \rangle$ вычисляется по формуле (3) с учетом: (12), (27), (28):

$$\langle E \rangle = \langle K \rangle + \langle V \rangle = \left\langle \frac{3N_p}{2\tau} - \frac{S_T}{\beta} \right\rangle + \left\langle \frac{S_V}{\beta} \right\rangle. \quad (33)$$

На рис. 2 показана потенциальная энергия V как функция температуры при плотности $2085 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ($r_s = 200$). Мы наблюдаем небольшой рост с ростом температуры и резкий скачок при определенной температуре, указывающий на фазовый переход. На рис. 3 изображена кинетическая энергия при данной плотности. Она также растет с температурой, но при фазовом переходе имеет скачок вниз. При более низких плотностях этот скачок исчезает, и остается только излом (скачок производной). Таким образом, зависимость выглядит как фазовый переход первого рода при плотностях $261 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ и меньше и как фазовый переход второго рода при плотностях $618 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ и больше.

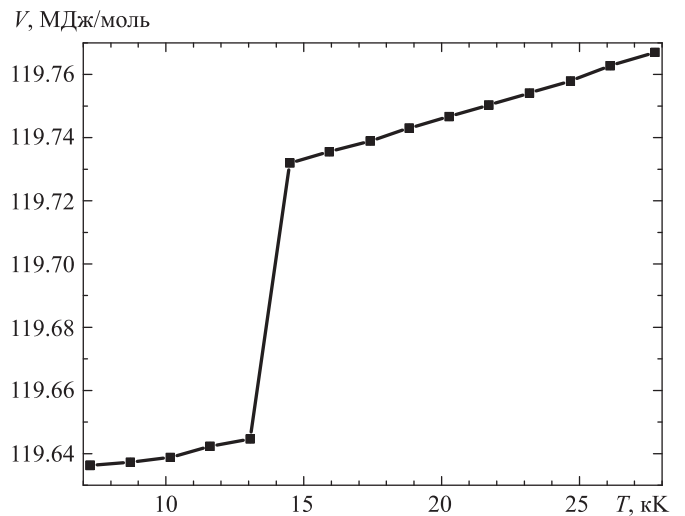


Рис. 2. $V(T)$ при $\rho = 2085 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ($r_s = 200$)

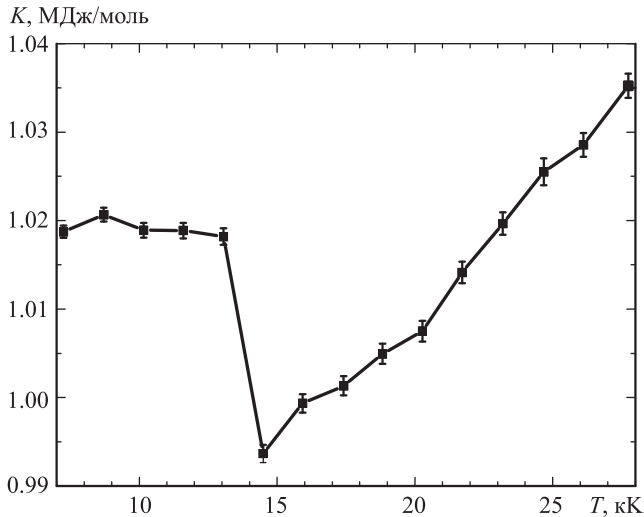


Рис. 3. $K(T)$ при $\rho = 2085 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ($r_s = 200$)

Наблюдаемая для давления имеет вид

$$\langle P \rangle = \frac{2}{3L^3} \left(\langle K \rangle - \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i<j} \frac{\partial V}{\partial r_{ij}} r_{ij} \right\rangle \right). \quad (34)$$

На рис. 4 изображена зависимость давления от температуры при плотности $2085 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ($r_s = 200$). Она испытывает скачок при той же температуре, что и энергия, что подтверждает существование фазового перехода. Как и энергия, давление в основном зависит от плотности и незначительно меняется с температурой, именно этого следовало ожидать в конденсированной среде. Недостатком этого свойства является сложность численных термодинамических расчетов, так как частные производные по температуре и плотности, встречающиеся в уравнениях, различаются на порядки величин. Формально функция $P(\rho, T)$ позволяет построить изобары, но разрешения численных данных для этого недостаточно, несмотря на большое количество точек на фазовой плоскости.

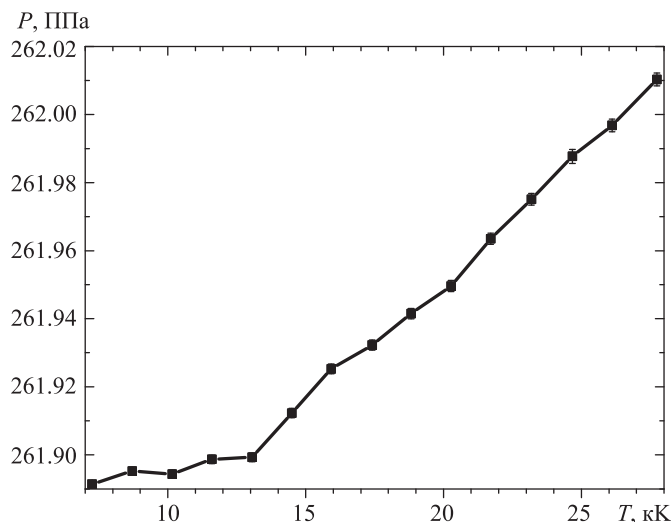


Рис. 4. $P(T)$ при $\rho = 2085 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ($r_s = 200$)

3.2. Фазовый переход

Отношение Линдемманна (4) — хорошая мера неупорядоченности кристаллической решетки, поэтому его можно использовать для обнаружения фазового перехода. На рис. 5 показано отношение Линдемманна для всего исследованного диапазона плотностей и температур: ясно виден фазовый переход. Пологий участок этих зависимостей в твердой фазе (слева внизу) содержит некоторую физическую информацию о неупорядоченности кристаллической решетки. Пологий участок в жидкой фазе (справа вверху) — артефакт конечного объема, его уровень зависит только от размера ячейки моделирования.

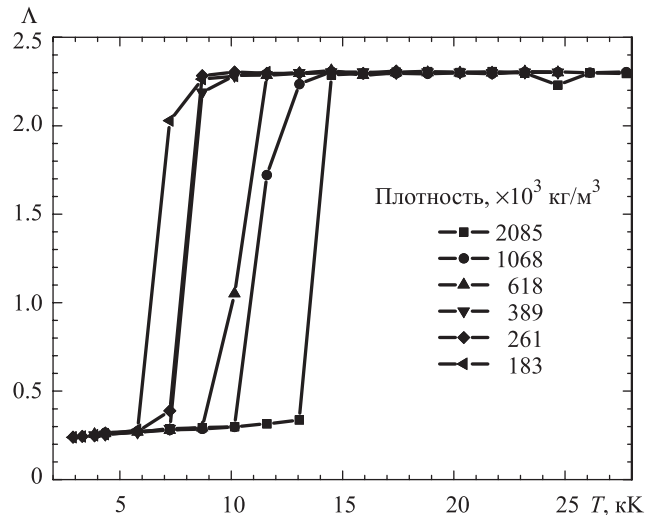


Рис. 5. Отношение Линдемманна при различных плотностях

Определив положение фазового перехода, построим фазовую диаграмму для металлического водорода (см. рис. 1). Тут надо сделать существенное замечание. Наблюдаемые в методе РМС являются средними по набору траекторий, получаемых в результате термализации, начатой с некоторой траектории. С некоторого момента начинают получаться равномерно распределенные конфигурации, но неизвестно, как скоро это произойдет. Также известно, что модели систем в окрестностях фазового перехода обычно плохо термализуются, особенно через этот переход. Например, мы начинаем с идеального кристалла при абсолютном нуле. Он быстро термализуется в некоторое твердое состояние, которое кажется устойчивым, но может впоследствии дотермализоваться в жидкое. Пример показан на рис. 6. Получение физических траекторий занимает непредсказуемо много вычислительного времени. Таким образом, полученное положение фазового перехода формально является его верхним пределом. Нижний предел можно получить моделированием, начиная с «жидкой фазы», но не стоит ожидать, что он будет сильно отличаться от полученного нами верхнего предела. Кроме того, оказывается, что термализация из жидкого в твердое состояние происходит так медленно, что ее вряд ли можно получить за приемлемое вычислительное время.

Другой способ определения положения фазового перехода заключается в термодинамическом интегрировании свободной энергии [9]. Это позволяет избежать

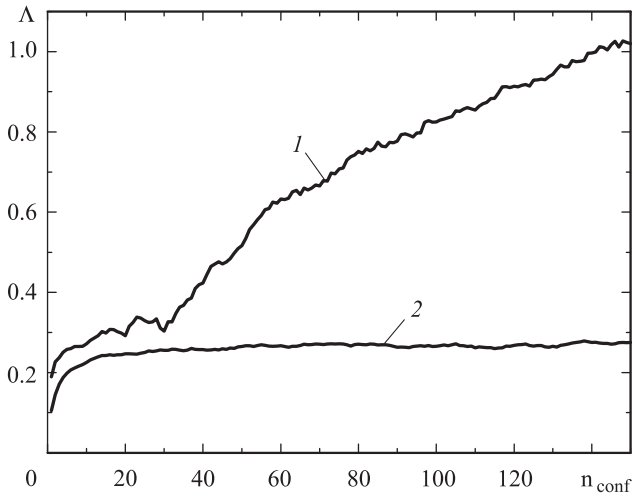


Рис. 6. Термализация отношения Линдемманна при $\rho = 188.4 \cdot 10^6 \text{ кг/м}^3$, $T = 13.1 \text{ кК}$ (кривая 1) and $T = 14.5 \text{ кК}$ (кривая 2)

долгой термализации из жидкого состояния в твердое. Но этот подход основан на интегрировании данных моделирования, содержащих некоторую погрешность, на большом промежутке.

Наконец, надо пояснить, почему мы утверждаем, что фазовый переход происходит именно между фазами жидкости и кристалла с объемно-центрированной кубической решеткой. Это можно легко увидеть, просто нарисовав соответствующие траектории. Примеры траекторий в обеих фазах приведены на рис. 7, 8. Существование жидкое (не кристаллического) состояния над переходом также подтверждается отношением Линдемманна, которое в этой области много больше единицы (см. рис. 5). Объемно-центрированная кубическая кристаллическая структура под переходом видна по характерным траекториям (рис. 8).

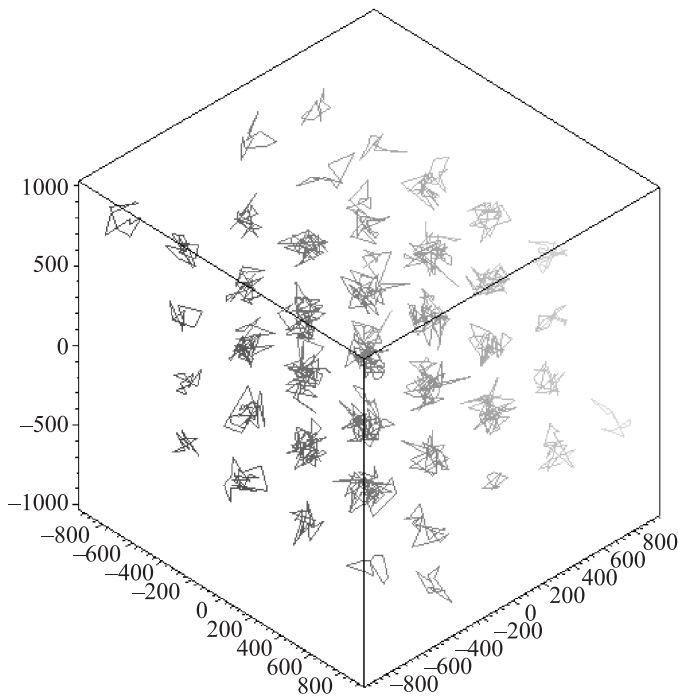


Рис. 7. Траектория в жидкой фазе

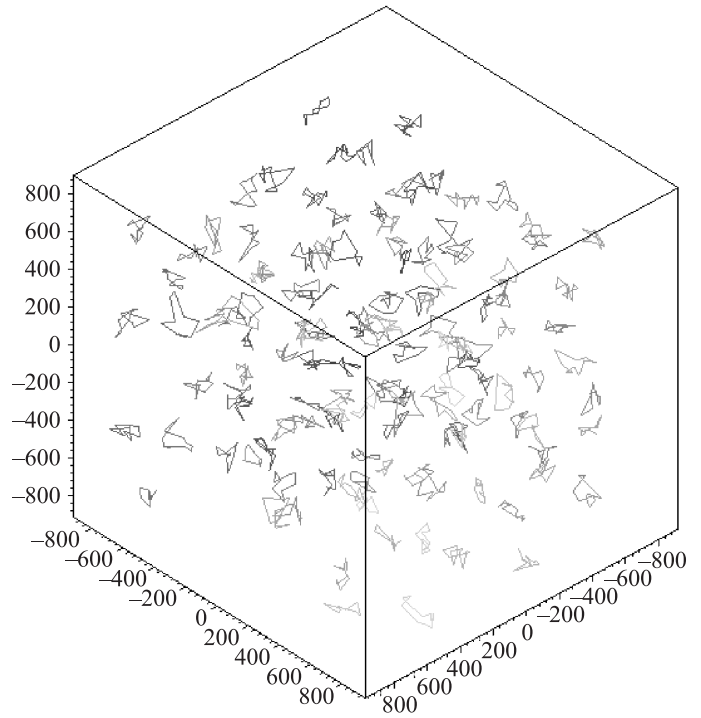


Рис. 8. Траектория в фазе кристалла с объемно-центрированной кубической решеткой

Заключение

Было проведено моделирование металлического атомарного водорода методом РИМС. Были исследованы его термодинамические характеристики в широком диапазоне температур и плотностей, получены численные уравнения состояния. Обнаружен и исследован фазовый переход между жидкой и кристаллической фазами.

Для рассматриваемой системы известны основные термодинамические параметры: температура, плотность, давление и энергия. Однако, не измерена ее энтропия, что будет предметом дальнейших исследований. Методы расчета энтропии и построения адиабат несколько сложнее, чем, например, для изотерм, потому что для энтропии нет РИМС-наблюдаемой. Таким образом, приходится решать термодинамические дифференциальные уравнения. Формально они дают полную информацию о системе, так как нам известны функции $E(\rho, T)$ и $P(\rho, T)$, но получить эту информацию численно непросто. Для достаточно точного вычисления производных по температуре и давлению и последующего интегрирования сетка расчетных точек должна включать близкие точки на большом промежутке, что требует большого объема вычислений. Также мы планируем применить альтернативный способ вычисления производных, основанный на построении наблюдаемых непосредственно для них.

Еще одна цель дальнейшей работы — осуществление термализации из жидкого состояния в твердое для определения нижнего предела для фазового перехода. Ожидается, что это может быть сделано относительно быстро, если начинать термализацию с двухфазной системы. Это позволит не только более точно определить положение фазового перехода, что может быть сделано также при помощи термодинамического интегрирования, но и определить уравнения состояния

и другие свойства системы около перехода, которое термодинамическим интегрированием получены быть не могут.

Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М. В. Ломоносова [10] при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ (грант № 8376).

Список литературы

1. McMahon J.M., Morales M.A., Pierleoni C., Ceperley D.M. // Rev. Mod. Phys. 2012. **84**. P. 1607.
2. Mao H., Hemley R.J. // Rev. Mod. Phys. 1994. **66**. P. 671.
3. Eremets M.I., Troyan I.A. // Nature materials. 2011. **10**. P. 927.
4. Thomas L.H. // Proc. Cambridge Phil. Soc. 1927. **23** (5). P. 542.
5. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid State Physics. Toronto, 1976.
6. Militzer B., Graham R.L. // J. of Phys. and Chem. of Solids. 2006. **67**. P. 2136.
7. Feynman R.P., Hibbs A. // Quantum Mechanics and Path Integrals. N. Y., 1965.
8. Ceperley D.M. // Rev. Mod. Phys. 1995. **67**. P. 279.
9. Militzer B. // Phys. Rev. B. 2009. **79**. P. 155105.
10. Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И. и др. Практика суперкомпьютера «Ломоносов» // Открытые системы. М., 2012.

Monte Carlo modeling of metallic hydrogen: the phase transition and the equation of state

A. A. Novoselov^{1,a}, O. V. Pavlovsky², M. V. Ulybyshev²

¹Department of Quantum Theory and High-Energy Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

²Institute for Theoretical Problems of Microworld, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia

E-mail: ^anovoselov@goa.bog.msu.ru.

We conducted numerical modeling of atomic (metallic) hydrogen using the PIMC (path integral Monte Carlo) method. The temperature and density range in which the electron (proton) behavior is governed by quantum (classical) statistics was studied. The equations of state in the form of dependences of the internal energy and pressure on temperature and density were obtained in that region. These dependences allow one to reveal and study the phase transition between crystal and liquid phases.

Keywords: Monte Carlo method, metallic hydrogen, equation of state.

PACS: 62.50.-p, 61.20.Ja, 64.30.-t, 67.80.F-

Received 2 October 2013.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 1(2014).

Сведения об авторах

1. Новоселов Александр Андреевич — аспирант; e-mail: novoselov@goa.bog.msu.ru.

2. Павловский Олег Владимирович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-26-96, e-mail: ovp@goa.bog.msu.ru.

3. Улыбышев Максим Владимирович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-26-96.