

高密度氢的从头计算分子动力学模拟

李延龄 陈凌孚

(南京师范大学物理科学与技术学院 南京 210097)

[摘要] 运用从头计算分子动力学方法模拟研究了两种密度($r_s = 0.62, 1.24$)下的高密度氢,确定了切断能与总能量的关系,并给出了离子和电子的相互作用随距离的变化关系,最后得出当 r_s 不大于 0.62 时高密度氢表现为等离子体相。

[关键词] 高密度氢;从头计算分子动力学;模拟

[中图分类号] O413.1; [文献标识码] A; [文章编号] 1001-4616(2001)01-0047-04

0 引言

几十年来,对高密度氢的相图、结构及其它特征的研究引起了人们的广泛兴趣^[1,2]。在理论上对大数目的氢的研究已发展了不少理论,如密度泛函理论(DFT)、蒙特卡罗理论(MCT)。1985年 Car 和 Parrinello 在传统的分子动力学中引入了电子的虚拟动力学,把电子和核的自由度作统一的考虑,首次把密度泛函理论与分子动力学有机地结合起来,提出了从头计算分子动力学方法(也称 CP 方法)^[3],使基于局域密度泛函理论的第一原理计算直接用于统计力学模拟成为可能,极大地扩展了计算机模拟实验的广度和深度。目前,CP 方法的应用越来越深入到许多凝聚态物理的重要领域,如高密度下金属氢的研究,一些材料的比热、比容及第一类相变的模拟研究,天体中的高密度氢、氢混合物的模拟研究^[4]。Hohl D 等人利用分子动力学方法和密度泛函技术模拟研究了具有 64 个氢原子的立方体结构,给出了关联函数在不同温度下的变化规律。他们认为在不同压力下会发生如下相变:0D 的氢气分子;1D 的线结构;2D 的层状结构;3D 的金属结构^[1]。

对原子相的晶体结构的研究表明:在原子-分子相变下,高密度氢的基态结构是金刚石结构。另外,在金属氢的研究中,金属氢很可能是亚稳的,其中具有亚稳的一个例子是金刚石,它不是碳的最低能态,但它在高压下及高压撤除后是稳定的,如果氢在金属相是稳定的,并有高温超导性,其实用性就很大^[5]。基于这个原因,我们利用从头计算分子动力学方法模拟研究了含有 64 个氢原子的金刚石结构的总能量及离子和电子间相互作用,这对于金属氢以及高压下的高密度氢的研究具有重要意义。

1 方法

1985 年,Car 和 Parrinello 提出的从头计算分子动力学方法^[3],最重要的一点是在真实的物

收稿日期 2000-06-15

作者简介:李延龄,1975—,南京师范大学物理科学与技术学院硕士研究生,主要从事凝聚态物理的学习与研究。

理系统中引入了一个虚拟的电子动力学系统,虚拟系统的广义经典拉格朗日量为

$$L = \mu \sum_i^{\text{occ}} d\mathbf{r} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} \sum_l M_l \dot{\mathbf{R}}_l^2 - E[\{\mathbf{R}_l\}, \{\Psi_i\}] + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \left(\int d\mathbf{r} \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij} \right) \quad (1)$$

其中 L 是两套自由度 $\{\Psi_i\}$ 和 $\{\mathbf{R}_l\}$ 的泛函,它本身不显含时间 t ,但 Ψ_i 和 $\{\mathbf{R}_l\}$ 与时间有关。 μ 为任意参数,从式子中看, μ 相当于电子的“质量”,实际上它起着调节电子运动时间标度的作用。式中第一项和第二项分别是电子和离子的动能, $E[\{\mathbf{R}_l\}, \{\Psi_i\}]$ 是电子和离子耦合虚拟系统的势能,拉格朗日乘子 Λ_{ij} 是为了保证 $\{\Psi_i\}$ 的正交性而引入的,在经典力学中,它们就是一个完整约束。从(1)式我们容易得到相应的欧拉方程为^[3,6]:

$$\mu \ddot{\Psi}_i(\mathbf{r}, t) = - \frac{\partial E}{\partial \Psi_i^*(\mathbf{r}, t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \Psi_j(\mathbf{r}, t) \quad (2)$$

$$M_l \ddot{\mathbf{R}}_l = - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_l} \quad (3)$$

其中(2)式右边第一项满足下式:

$$\frac{\partial E}{\partial \Psi_i^*(\mathbf{r}, t)} = - f_i \hat{H} \Psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

f_i 为 i 态的占据数, \hat{H} 为所研究体系的哈密顿量^[6]:

$$\hat{H} = - \frac{1}{2} \nabla^2 + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \epsilon(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{d\epsilon}{d\rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial E_{\text{ext}}}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (5)$$

上式第三项为电子间交换关联能, E_{ext} 为电子和离子间的相互作用能, $\rho(\mathbf{r})$ 为电荷密度,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (6)$$

不难证明方程(2)和(3)满足能量守恒条件

$$\frac{dE_{\text{tot}}}{dt} = 0 \quad (7)$$

其中

$$E_{\text{tot}} = \mu \sum_i d\mathbf{r} |\dot{\Psi}_i(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} \sum_l M_l \dot{\mathbf{R}}_l^2 + E[\{\Psi_i\}, \{\mathbf{R}_l\}] \quad (8)$$

与传统的第一原理计算方法直接用于分子动力学模拟相比,CP 方法的重要特点是能同时处理电子和离子的系统,也就是说用不着在每一步 MD 中去重复自恰求解 KS 方程组,就能同时得到离子的轨迹和相应的电子基态,大大减少了计算量^[7]。

2 结果与分析

在不同的密度下,氢表现出不同的性质。由于许多性质与能量有关(如压力、弹性常数、比热等),知道了能量就可以根据热力学求出不同的热力学量,因此我们利用 ab initio 方法计算了两种不同密度($r_s = 0.62, 1.24$)下的能量。此外,为更好地理解高密度氢的结构,我们还计算了 $r_s = 0.62$ 时离子和电子互作用与距离的变化关系。

2.1 切断能 E_{cut} 与总能量的变化关系

根据布洛赫定理,在每个 K 点的电子波函数可表示成分离的平面波求和的形式:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_g C_{i, \mathbf{k}+\mathbf{g}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} \quad (9)$$

原则上讲,展开电子波函数需要无穷多平面波基矢,然而,较小动能的平面波对应的系数 C 占有更重要的地位,因此计算时将平面波截断,只取低于特定动能的平面波,该特定动能称为切断能 $E_{\text{cut}}^{[8]}$.

为了使计算结果更加准确,我们选取不同切断能量进行比较,并且选取 10 个 K 点(倒空间)进行计算.图 1 中给出了 $r_s = 0.62, 1.24^{[1]}$ (r_s 越小,密度越高)时离子弛豫和非弛豫下总能量随切断能的变化关系.

从图 1 中不难看出,当 $r_s = 0.62$,在切断能小于 170 eV 时离子弛豫与非弛豫下总能量随切断能的变化关系有很大差异,此时我们不可忽略离子的运动,即玻恩-奥本海默(BO)近似不再适用,这是我们为什么要考虑离子弛豫的原因,而 $r_s = 1.24$ 时离子弛豫与非弛豫两种情况下总能量随切断能的变化曲线重合,玻恩-奥本海默(BO)近似可以使用.因此,在密度下,应小心处理离子和电子间相互作用,不可轻易忽略离子运动.

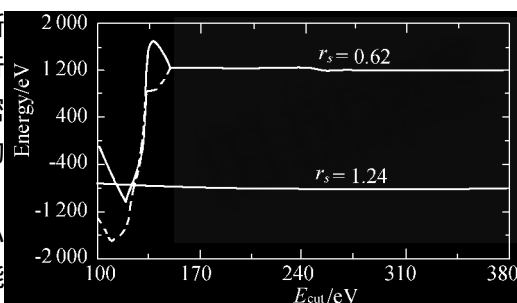
2.2 离子和电子相互作用随距离的变化关系

图 2 为 $r_s = 0.62$ 情况下离子和电子相互作用 $G_{pe}(r)$ 随距离的变化关系.同时为说明切断能在模拟过程中的重要性,我们分别取 $E_{\text{cut}} = 380, 240, 60$ eV.

从图 2 中不难看出:①离子和电子相互作用 $G_{pe}(r)$ 在 $r/a < 1.0$ 时库仑能占主要地位,但不可忽略的是当 $r/a > 1.0$ 时,表现出振荡行为,这是由高密度下离子和电子的剧烈振荡引起的;②离子和电子相互作用 $G_{pe}(r)$ 主要集中在晶格常数以内($r/a < 1.0$),此时切断能对 $G_{pe}(r)$ 影响较大;③当 $r/a > 2.0$ 时,切断能量对离子和电子相互作用 $G_{pe}(r)$ 影响很小,离子和电子相互作用主要集中在两个晶格常数以内.

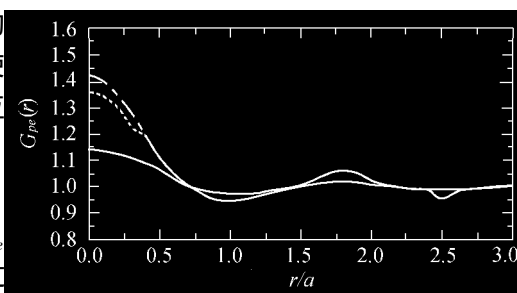
总之,通过模拟我们看出当 $r_s = 0.62$ 时离子对总能量有很大的贡献,离子和电子形成强烈耦合的等离子体,其较高的振荡频率使得总能量远远大于 r_s 较大的情形,可以断定高密度氢不是分子相而是等离子体相,在文献[1,2]中未明确说明这一点,其主要原因是他们忽略了离子的运动(采用 BO 近似).正确确定高密度氢的结构,对于高温高压下的致密氢的超导电性的研究具有重要意义.

需要说明的是,高密度下氢的结构究竟是否为金刚石结构,还有待于从实验上给予验证,我们只是从理论上模拟研究了其可能性,对高密度氢的进一步研究正在进行之中.



实线对应于离子不动,虚线对应于离子弛豫

图 1 总能量随切断能的变化关系



点划线: $E_{\text{cut}} = 380$ eV; 虚线: $E_{\text{cut}} = 240$ eV;

实线: $E_{\text{cut}} = 60$ eV

图 2 离子和电子相互作用随 r/a 的变化

[参考文献]

- [1] Hohl D, Natoli V, Ceperley D M, et al. Molecular Dynamics in Dense Hydrogen[J]. Phys Rev Lett, 1993, 71: 541—544.

- [2] Jorge Kohanoff , Jean-PierreHansen. Ab initio Molecular Dynamics of Metallic Hydrogen at High Densities[J]. Phys Rev Lett , 1995 , 74 : 626—629.
- [3] Car R ,Parrinello M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory[J]. Phys Rev Lett , 1985 , 55 : 2471—2474.
- [4] Pfaenzeller O ,Hohl D ,Ballone P. Miscibility of Hydrogen and Helium under Astrophysical Conditions[J]. Phys Rev Lett , 1995 , 74 : 2599—2602.
- [5] 冯端 ,金国钧.凝聚态物理学新论[M]. 上海 :上海科技出版社 ,1992. 77.
- [6] Tuckerman M ,Parrinello M. Integrating the Car-Parrinello Equations I :Basic Integration Techniques[J]. J Chem Phys , 1994 , 101(2) :1302—1315.
- [7] 赵宇军 ,姜明 ,曹培林 .从头计算分子动力学[J]. 物理学进展 ,1998 ,18(1) :47—75.
- [8] Payne M C ,Teter M P ,Allan D C ,et al. Iterative Minimization Techniques for ab initio Total-Energy Calculations : Molecular Dynamics and Conjugate Gradients[J]. Mod Phys Rev ,1992 , 64 :1045—1097.

Ab initio Molecular Dynamics Simulations of High-Density Hydrogen

Li Yanling ,Chen Lingfu

(College of Physical Science and Technology ,Nanjing Normal University ,Nanjing 210097 ,PRC)

Abstract :The relation of the cutting energy(E_{cut}) and the total energy is discussed ,then the changing relation of ion and election with distance is presented. The results show that the high-density hydrogen of $r_s \leq 0.62$ is plasma phase.

Key words :high-density hydrogen ;ab initio MD ;simulations