

Москва,  
Россия

**NPP 2022**

**NON-IDEAL PLASMA PHYSICS**

Annual Moscow Workshop

1 декабря  
2022

**Изменение свойств молекул  $H_2$   
при фазовом переходе в разогретом  
плотном водороде**

**Сартан Р. А.**



# Содержание

## 1. Постановка задачи

### 2. Метод расчета

- параметры моделирования
- определение «молекулы»
- метод оценки концентрации и времени жизни  $H_2$

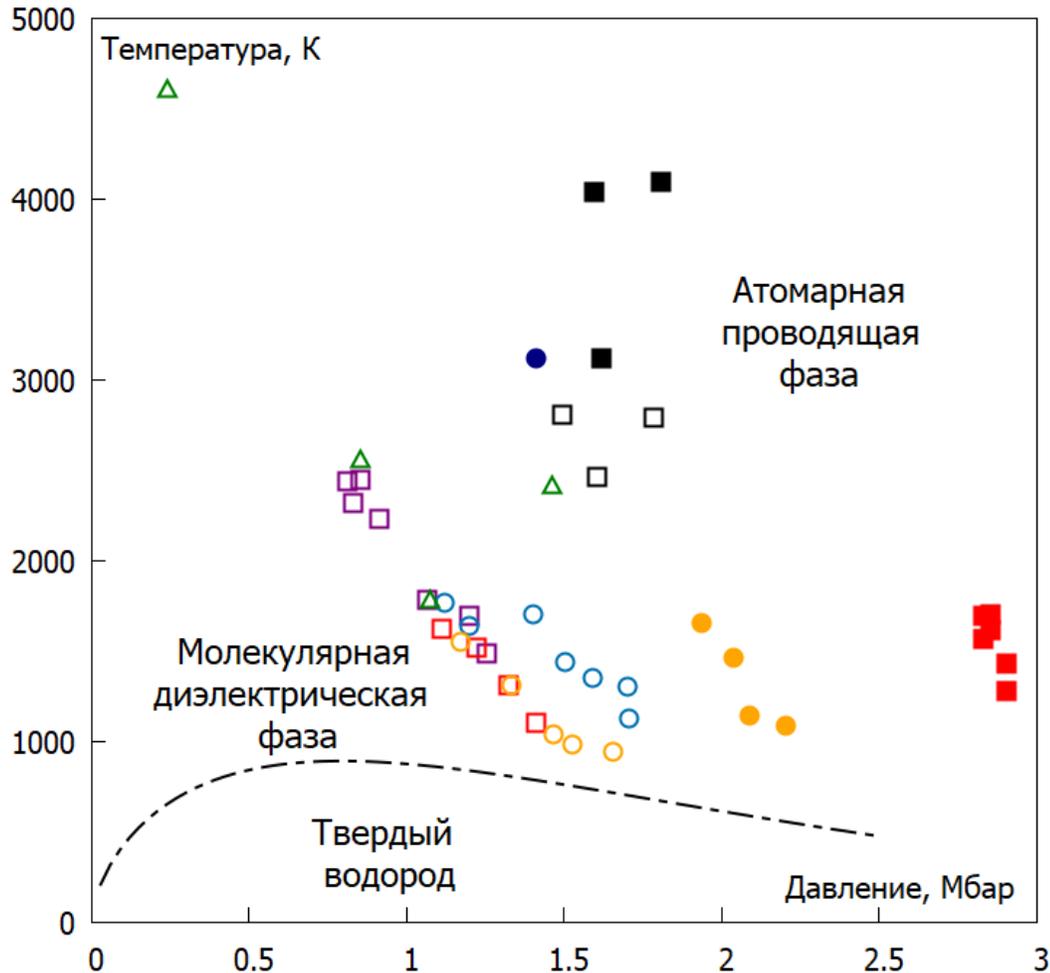
### 3. Результаты

- среднее межатомное расстояние
- время жизни
- концентрация

## 4. Физика фазового перехода флюид-флюид

# 1. Постановка задачи

# Постановка задачи



Что происходит с молекулами  $H_2$  при фазовом переходе?

1. Геометрия молекул

2. Динамические свойства молекул

3. Молекулярный состав

## **2. Метод расчета**

# Параметры моделирования

Программа  
**VASP**

Число частиц  
 **$N = 512$**

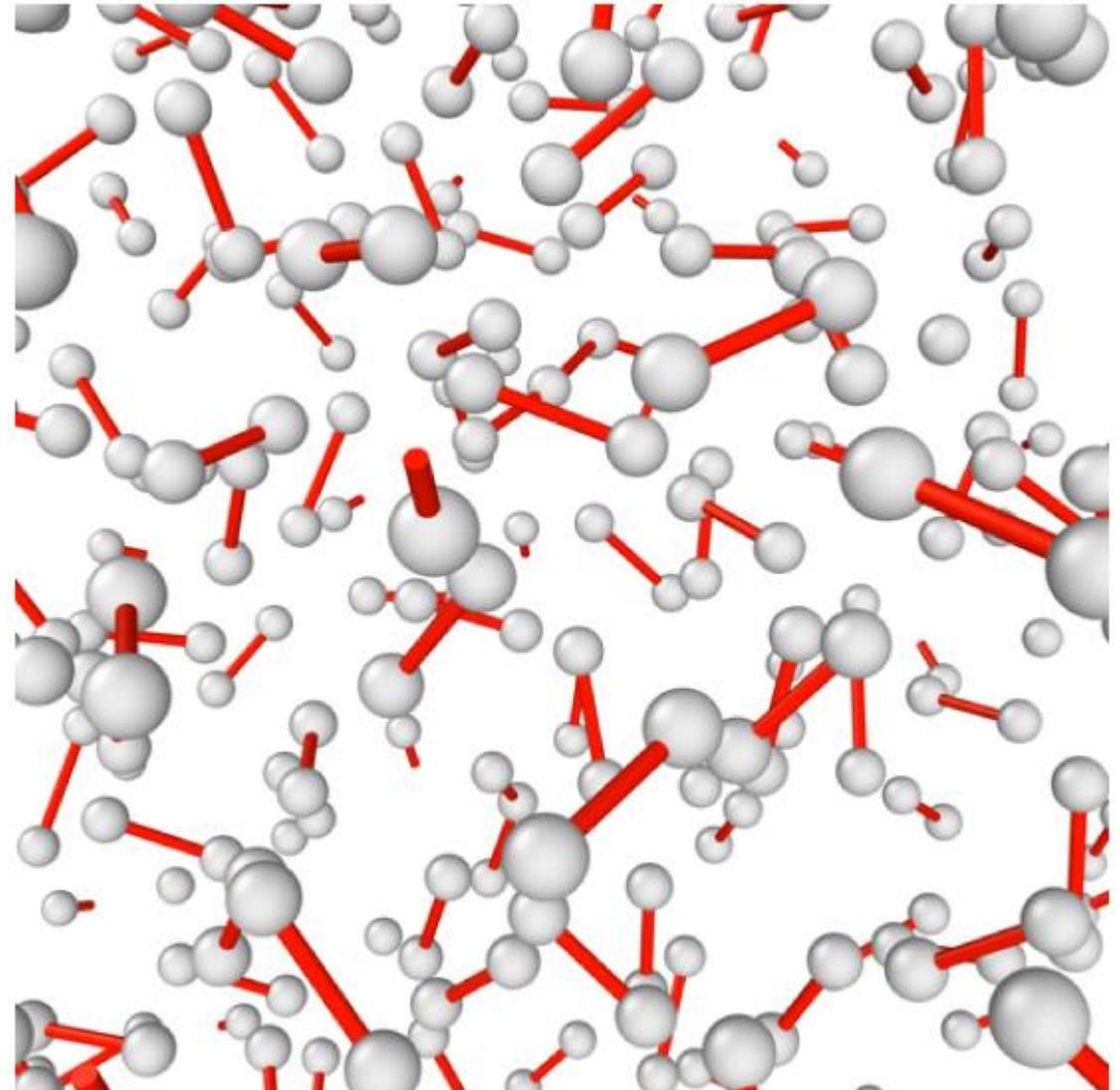
Шаг по времени  
 **$\Delta t = 0.5 \text{ fs}$**

Размер базиса  
 **$E_{\text{cut}} = 1200 \text{ eV}$**

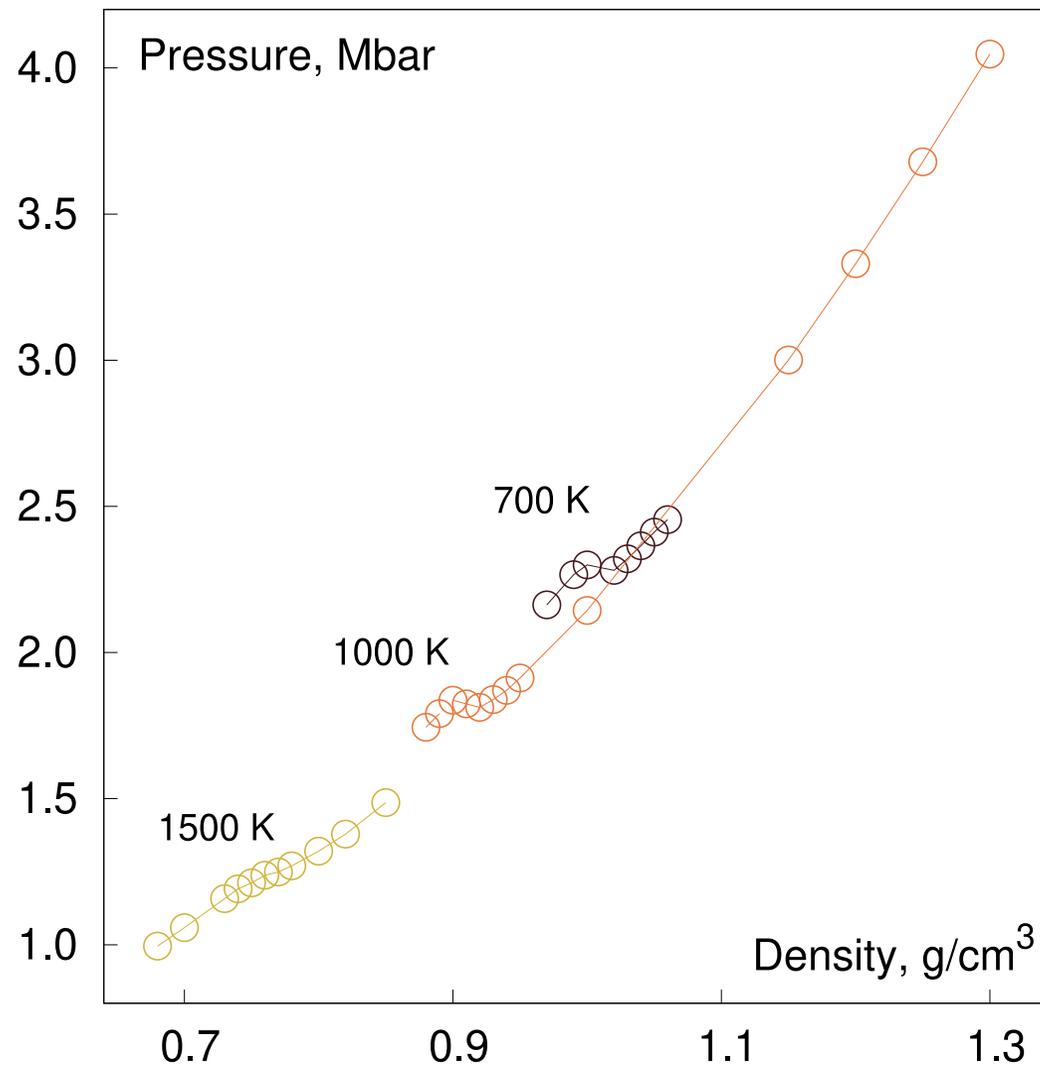
XC-функционал  
**GGA PBE**

Термостат  
**Нозе – Гувер**

$k$ -сетка  
***Baldereschi***  
***mean-value point***



# Уравнение состояния



# Определение «молекулы»

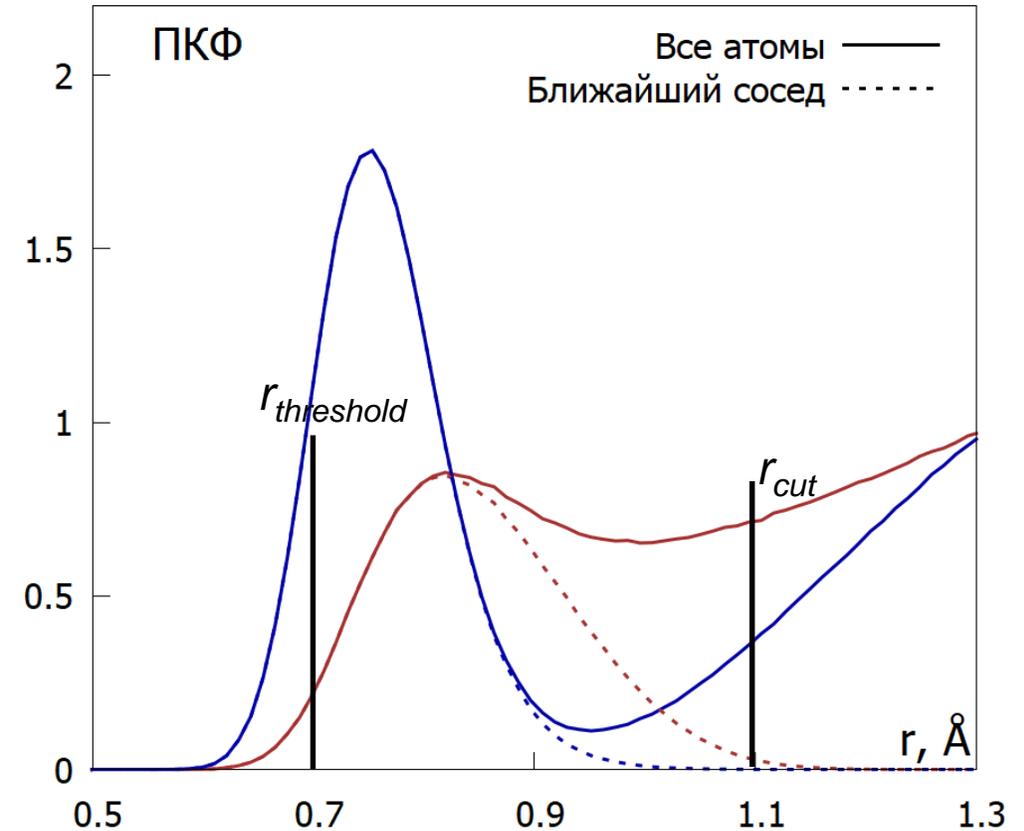
Атомы считаются «связанными», если:

$$r < r_{cut}$$

И хоть раз за время существования связи,

$$r < r_{threshold}$$

Рассмотрены несколько вариантов  $r_{cut}$  и  $r_{threshold}$



Только из определения нельзя отличить  $H_2$  от  $H_2^+$

# Оценка концентрации молекул H<sub>2</sub>

Концентрация молекул  $n(\text{H}_2)$  рассчитывалась по формуле:

$$n(\text{H}_2) = 2 \frac{\langle N \rangle}{A}$$

где  $\langle \dots \rangle$  – усреднение по всем конфигурациям,

$A = 512$  – числа атомов в расчетной ячейке

$N$  – число построенных связей

Без определения молекул (B. Holst, R. Redmer (2008) *Phys. Rev. B* **77** 184201):

$$n = 2 \frac{A - 1}{V} \int_0^r 4\pi r'^2 g(r') dr'$$

где  $V$  – объем ячейки

$g(r)$  – ПКФ

$r = 0.748 A$

## Оценка времени жизни молекул $\text{H}_2$

$$\tau = \frac{\langle N \rangle}{\langle \Delta N \rangle} \Delta t$$

где  $N$  – общее число молекул

$\Delta N$  – число распавшихся молекул за 1 шаг МД

$\Delta t$  – шаг МД

$\langle \dots \rangle$  – усреднение по конфигурациям

Если за 10 фс из 20 молекул распалась одна, то среднее время жизни – 200 фс.

Можно оценить время жизни молекул, даже если оно больше времени моделирования.

# Методы вычисления свойств молекул H<sub>2</sub>

Для анализа свойств молекул водорода по МД-траекториям дано формально определение “молекулы”: атомы считаются связанными, если расстояние между ними меньше некоторого  $r_{cut}$ . При этом, за время существования этой связи атомы хотя бы раз были ближе, чем  $r_{threshold}$ .

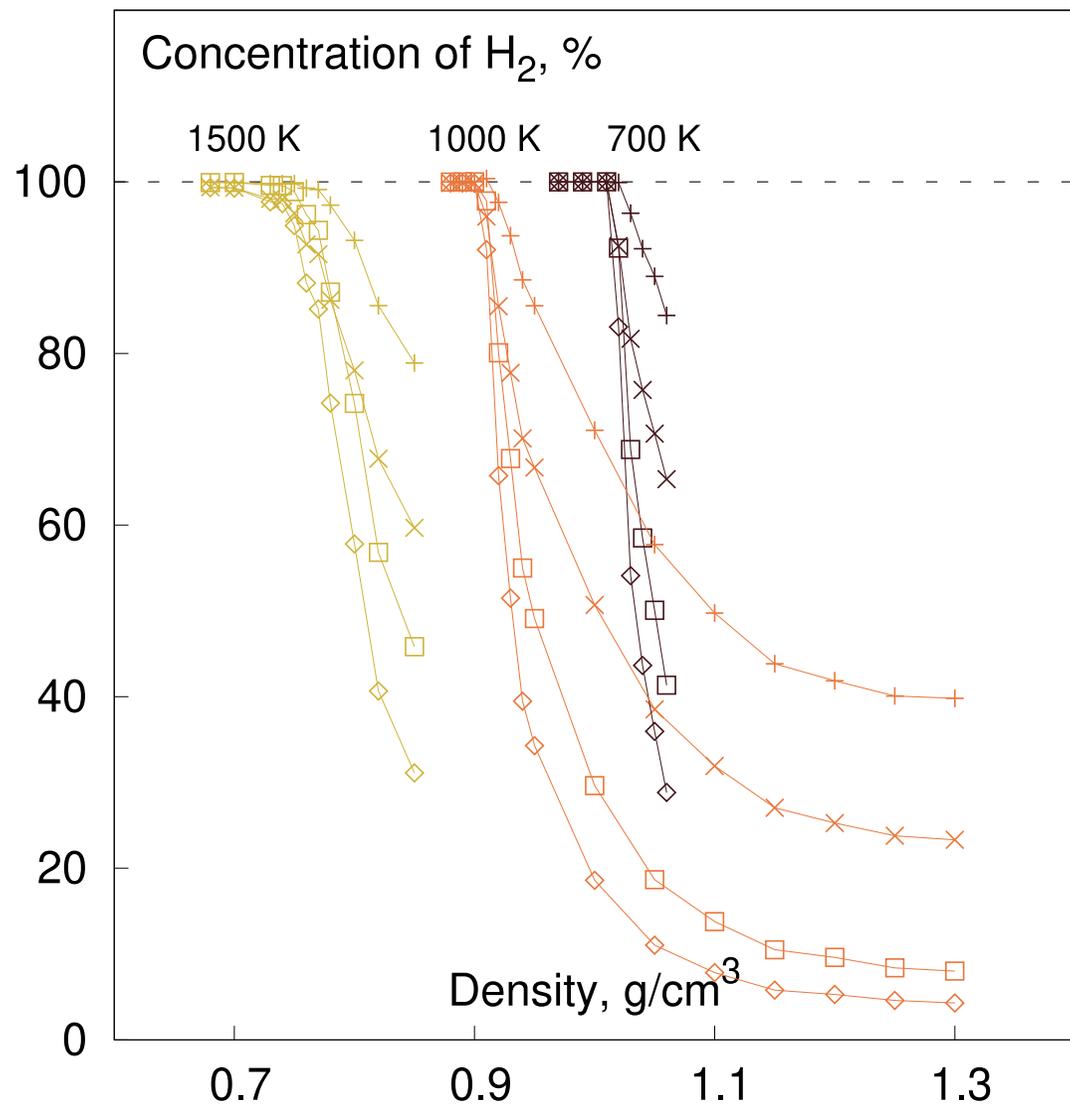
Определив связи между атомами, можно оценить степень диссоциации и время жизни молекулярной связи с помощью формул следующих формул:

$$n(H_2) = 2 \frac{\langle N \rangle}{A}$$

$$\tau = \frac{\langle N \rangle}{\langle \Delta N \rangle} \Delta t$$

# 3. Результаты

# Концентрация молекул



□ —  $r_{cut} = 1.1 \text{ \AA}$   $r_{threshold} = 0.70 \text{ \AA}$

+ —  $r_{cut} = 1.1 \text{ \AA}$   $r_{threshold} = 0.75 \text{ \AA}$

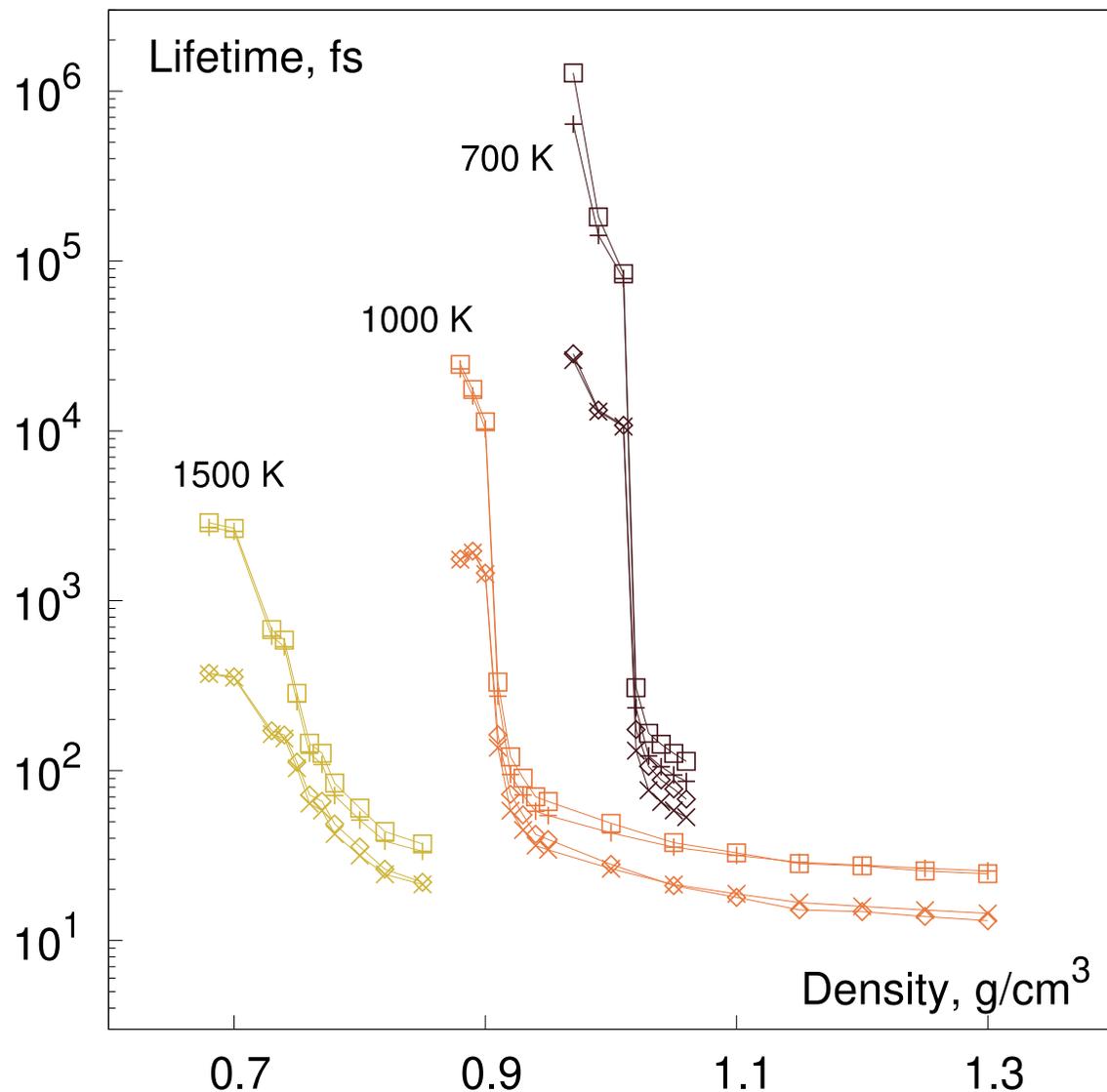
△ —  $r_{cut} = 1.0 \text{ \AA}$   $r_{threshold} = 0.70 \text{ \AA}$

× —  $r_{cut} = 1.0 \text{ \AA}$   $r_{threshold} = 0.75 \text{ \AA}$

При фазовом переходе  
концентрация  
начинает падать плавно

Полная диссоциация  
достигается  
при больших плотностях

# Время жизни молекул



□ —  $r_{cut} = 1.1 \text{ \AA}$   $r_{threshold} = 0.70 \text{ \AA}$

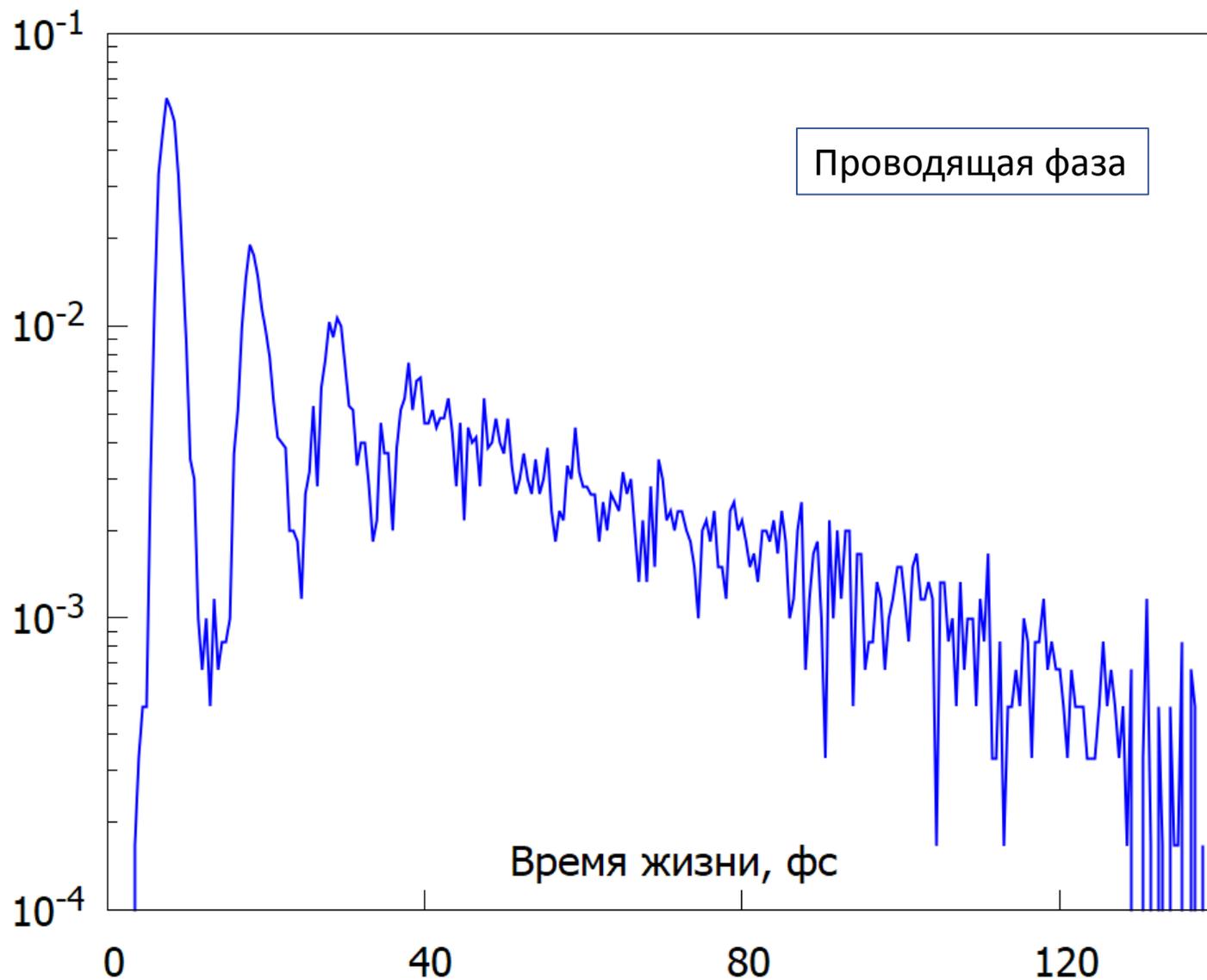
+ —  $r_{cut} = 1.1 \text{ \AA}$   $r_{threshold} = 0.75 \text{ \AA}$

△ —  $r_{cut} = 1.0 \text{ \AA}$   $r_{threshold} = 0.70 \text{ \AA}$

× —  $r_{cut} = 1.0 \text{ \AA}$   $r_{threshold} = 0.75 \text{ \AA}$

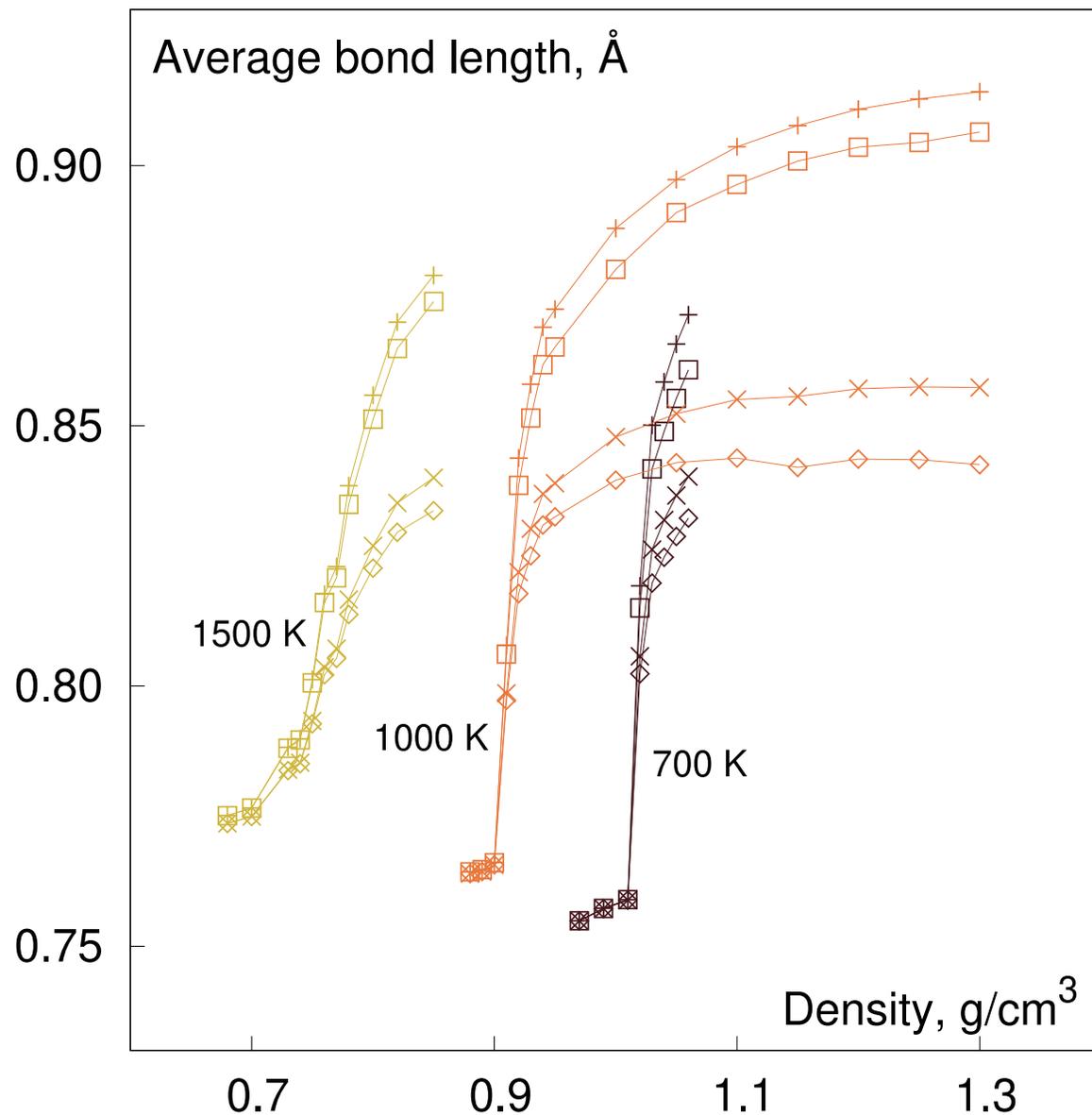
При фазовом переходе  
среднее время жизни  $H_2$   
падает на 2-3 порядка

# Распределение времени жизни



В проводящей фазе  
отсутствуют  
долгоживущие молекулы

# Среднее межатомное расстояние в $H_2$



□ —  $r_{cut} = 1.1 \text{ \AA}$   $r_{threshold} = 0.70 \text{ \AA}$

+ —  $r_{cut} = 1.1 \text{ \AA}$   $r_{threshold} = 0.75 \text{ \AA}$

△ —  $r_{cut} = 1.0 \text{ \AA}$   $r_{threshold} = 0.70 \text{ \AA}$

× —  $r_{cut} = 1.0 \text{ \AA}$   $r_{threshold} = 0.75 \text{ \AA}$

При фазовом переходе  
средняя длина связи  $H_2$   
имеет небольшой скачок

# Физика фазового перехода

- Скачком меняется геометрия молекул
- Скачком меняется время жизни молекул

Резко при фазовом переходе:  $H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$

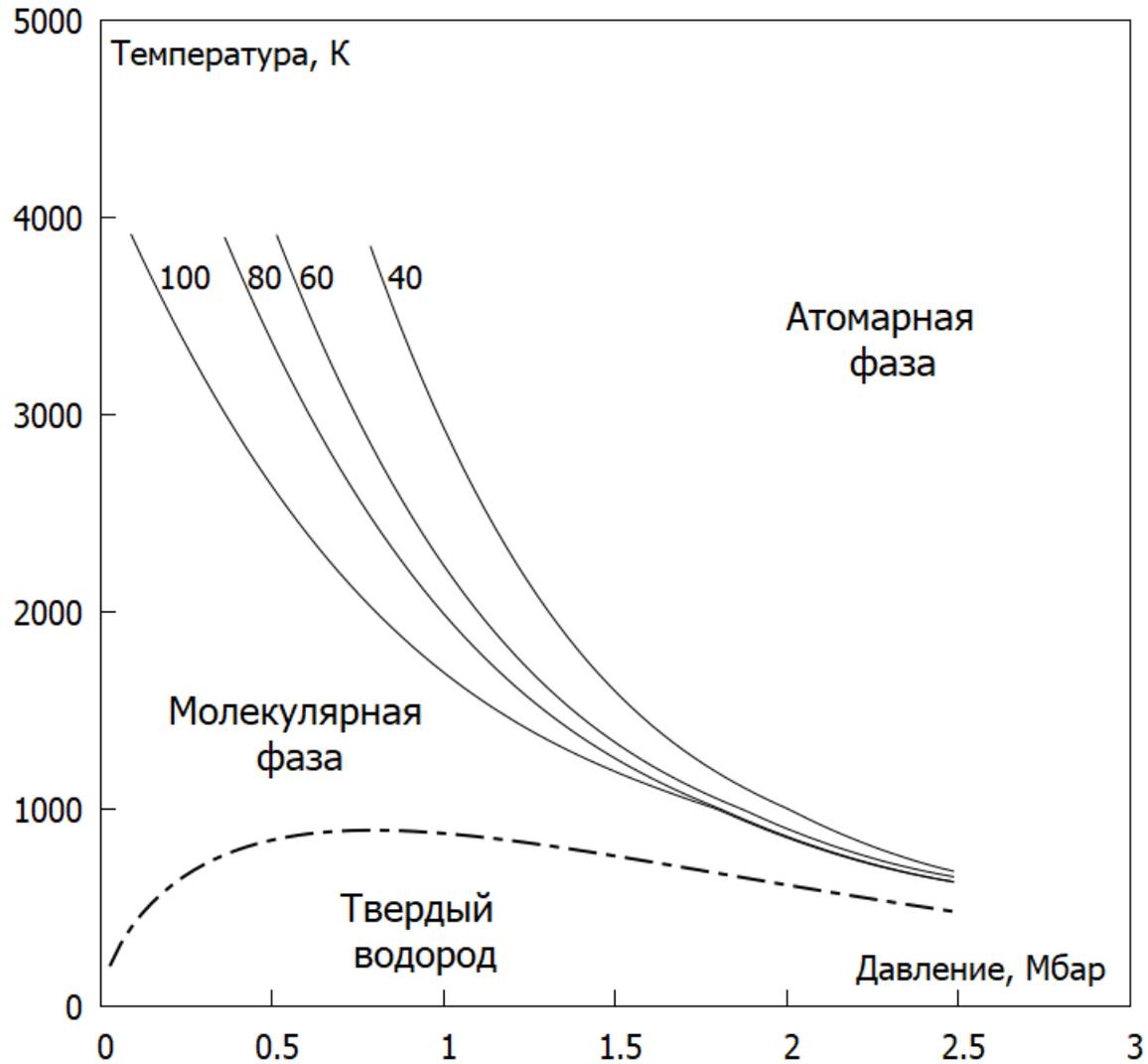
I. Резкая  
ионизация

- Плавно падает концентрация молекул

II. Плавная  
диссоциация

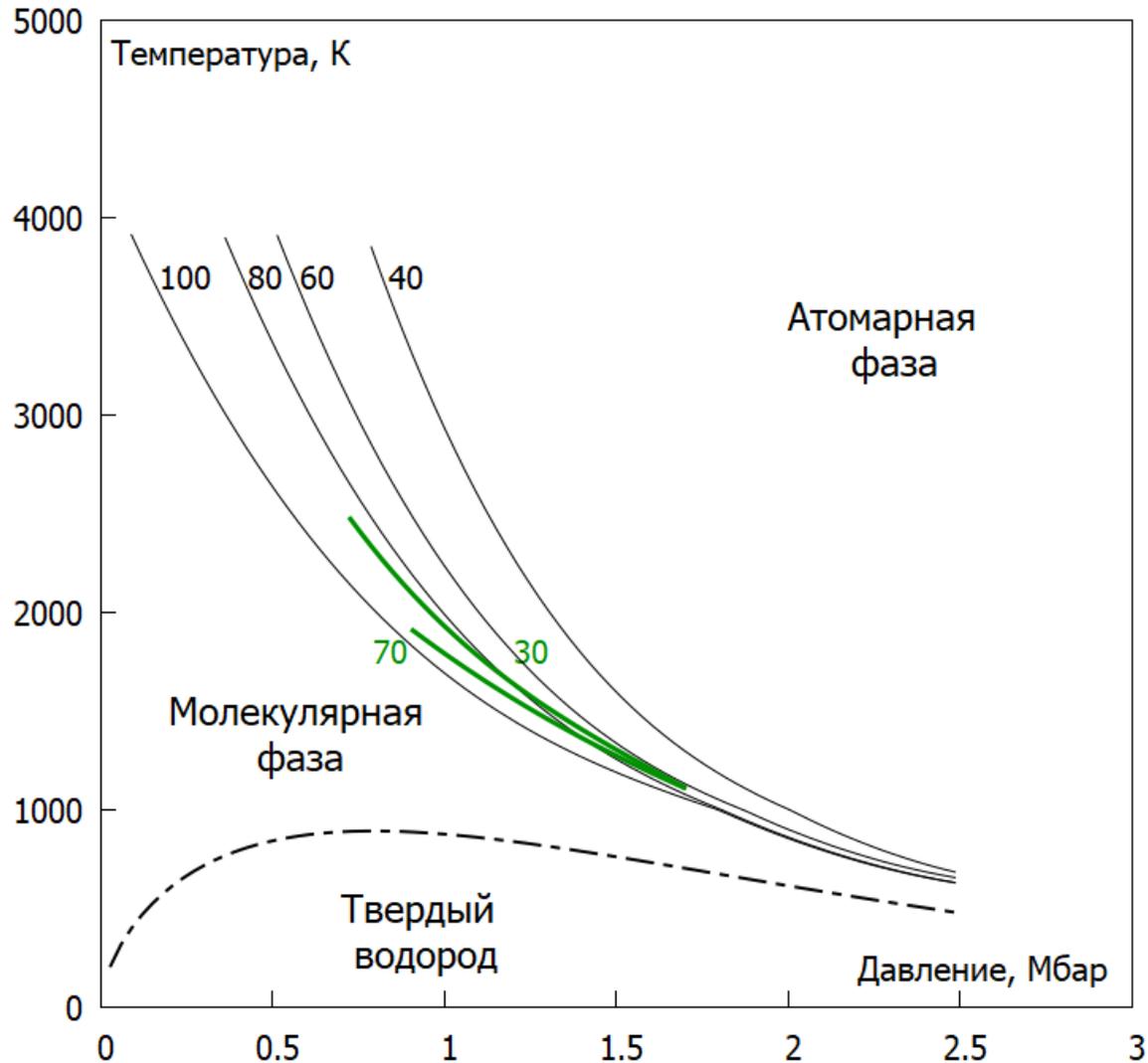
Постепенно, после фазового перехода:  $H_2^+ \rightarrow H + H^+$

# Фазовая диаграмма



Линии 100, 80, 60, 40:  
оценка концентрации молекул H<sub>2</sub>,  
произведенная в этой работе

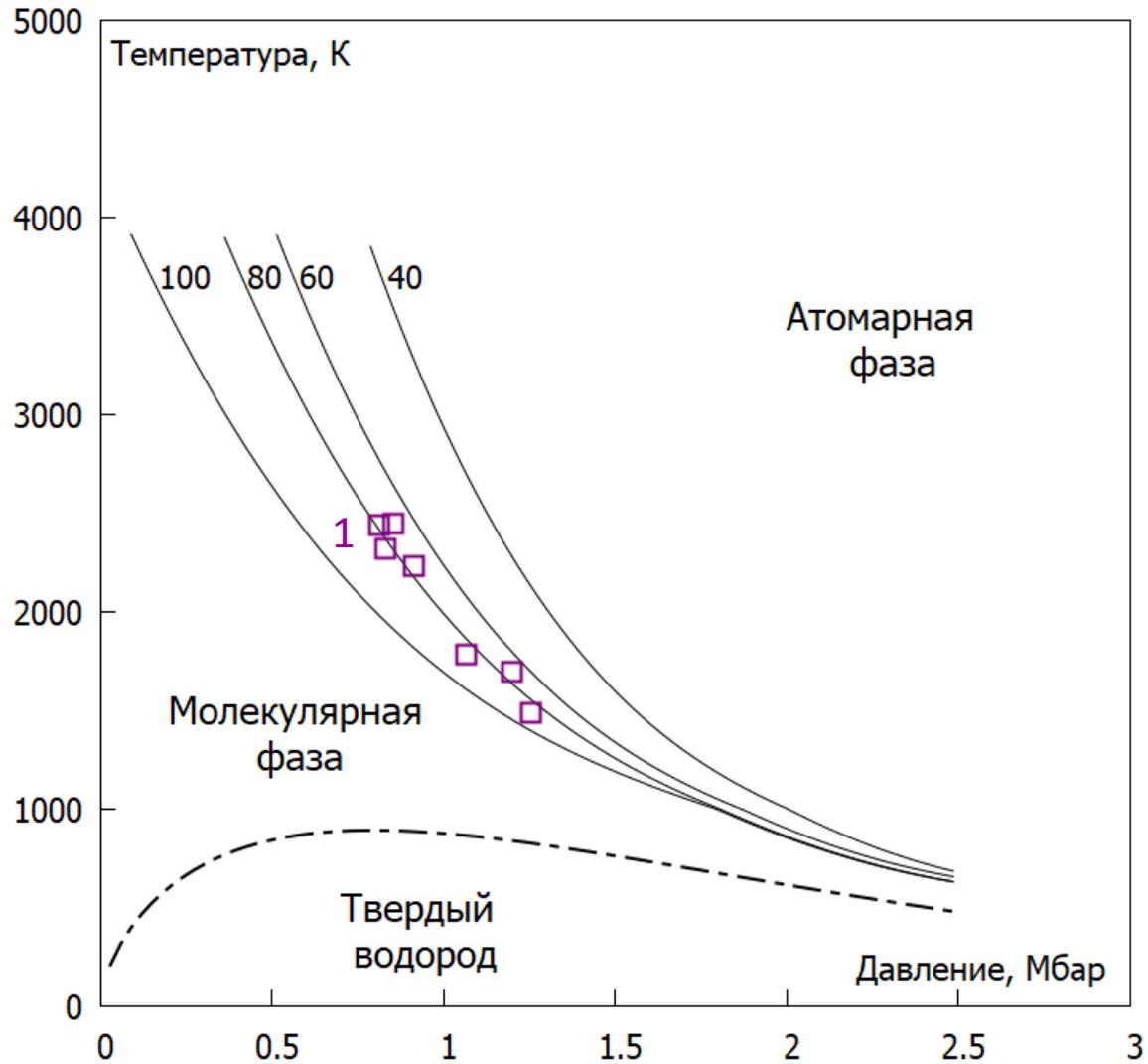
# Фазовая диаграмма



Линии 100, 80, 60, 40:  
оценка концентрации молекул H<sub>2</sub>,  
произведенная в этой работе

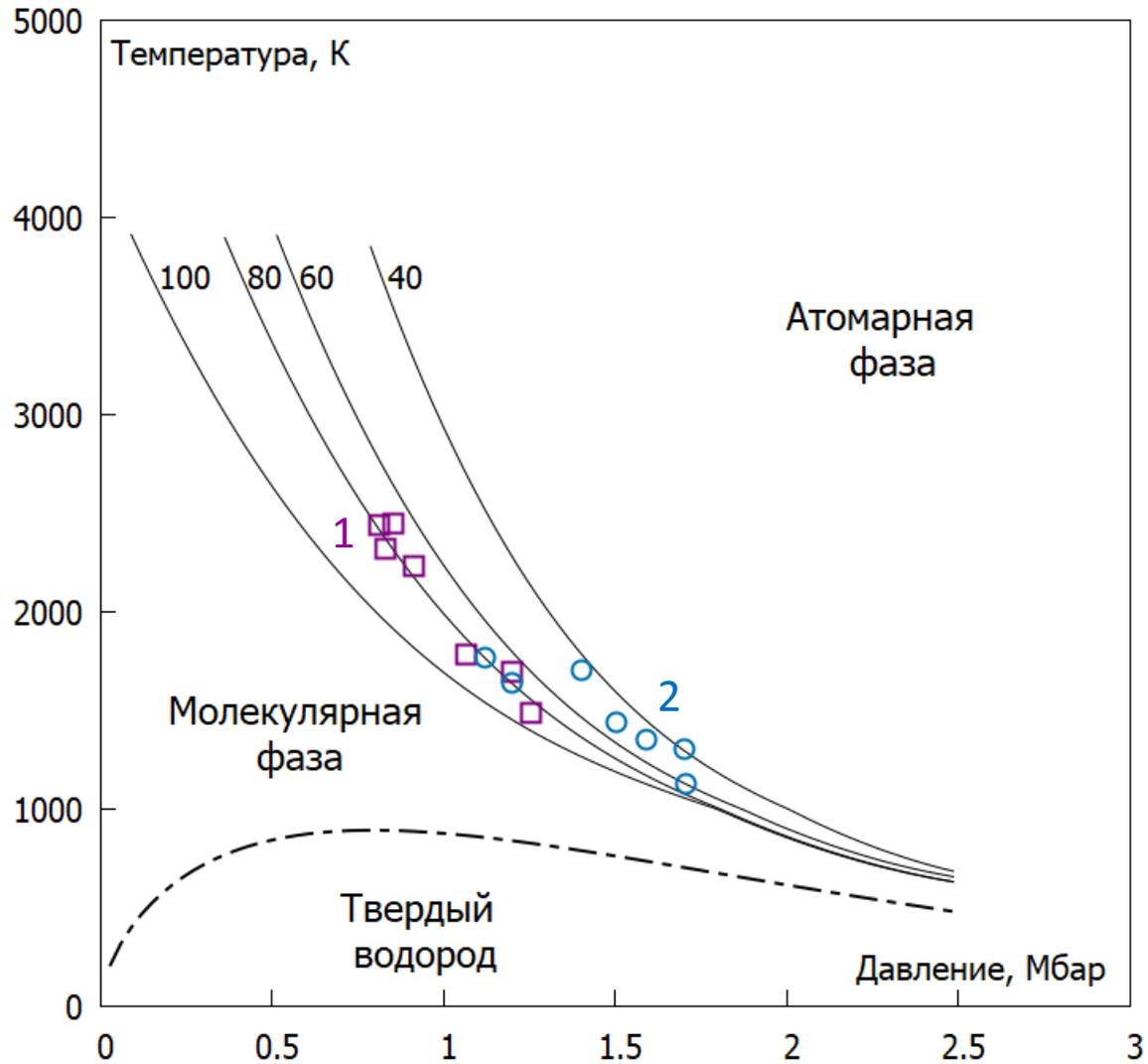
Линии 70, 30:  
оценка концентрации молекул H<sub>2</sub>,  
произведенная в Geng, 2019

# Фазовая диаграмма



1: скрытая теплота ф.п. (Ohta 2015)

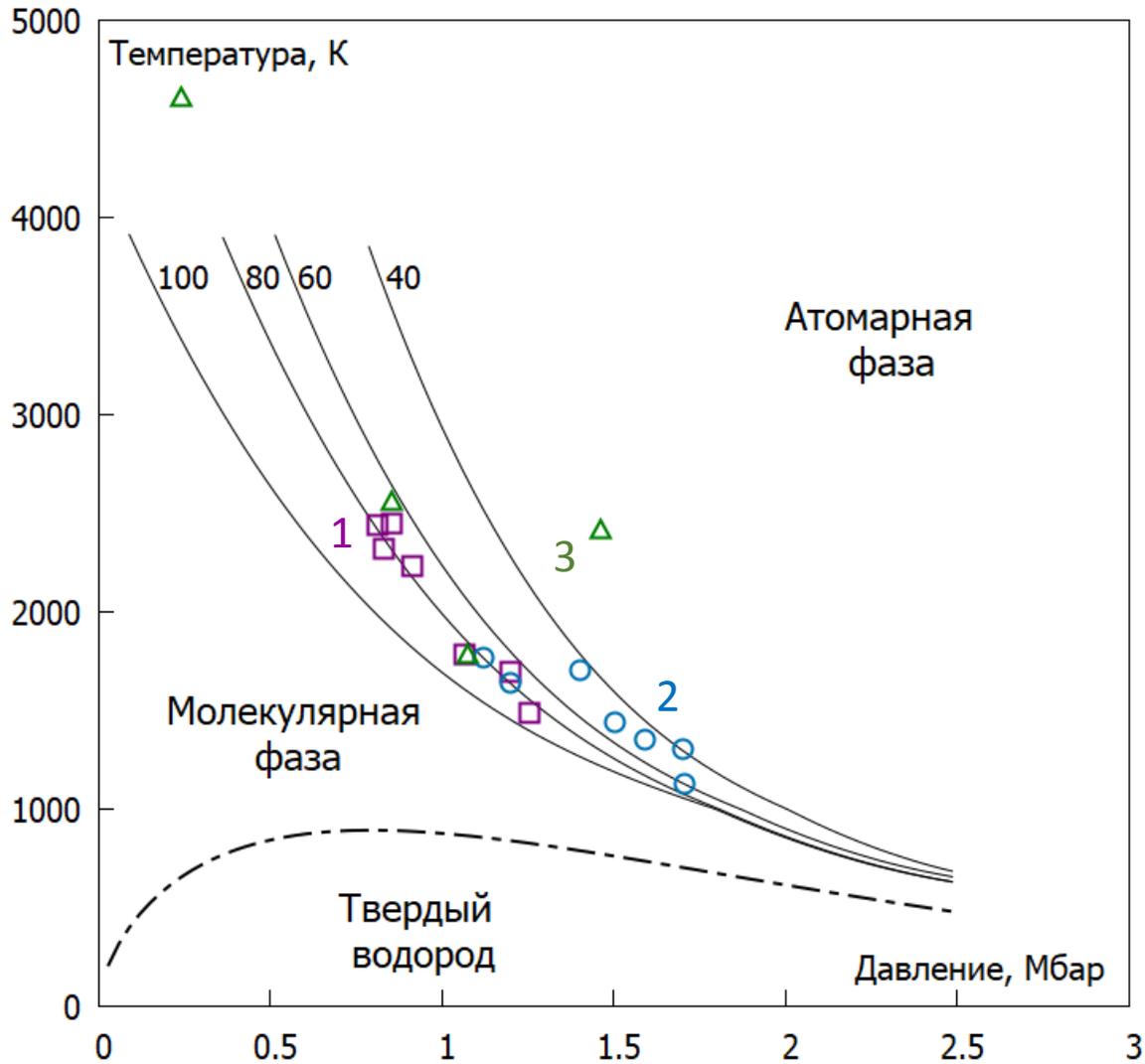
# Фазовая диаграмма



1: скрытая теплота ф.п. (Ohta 2015)

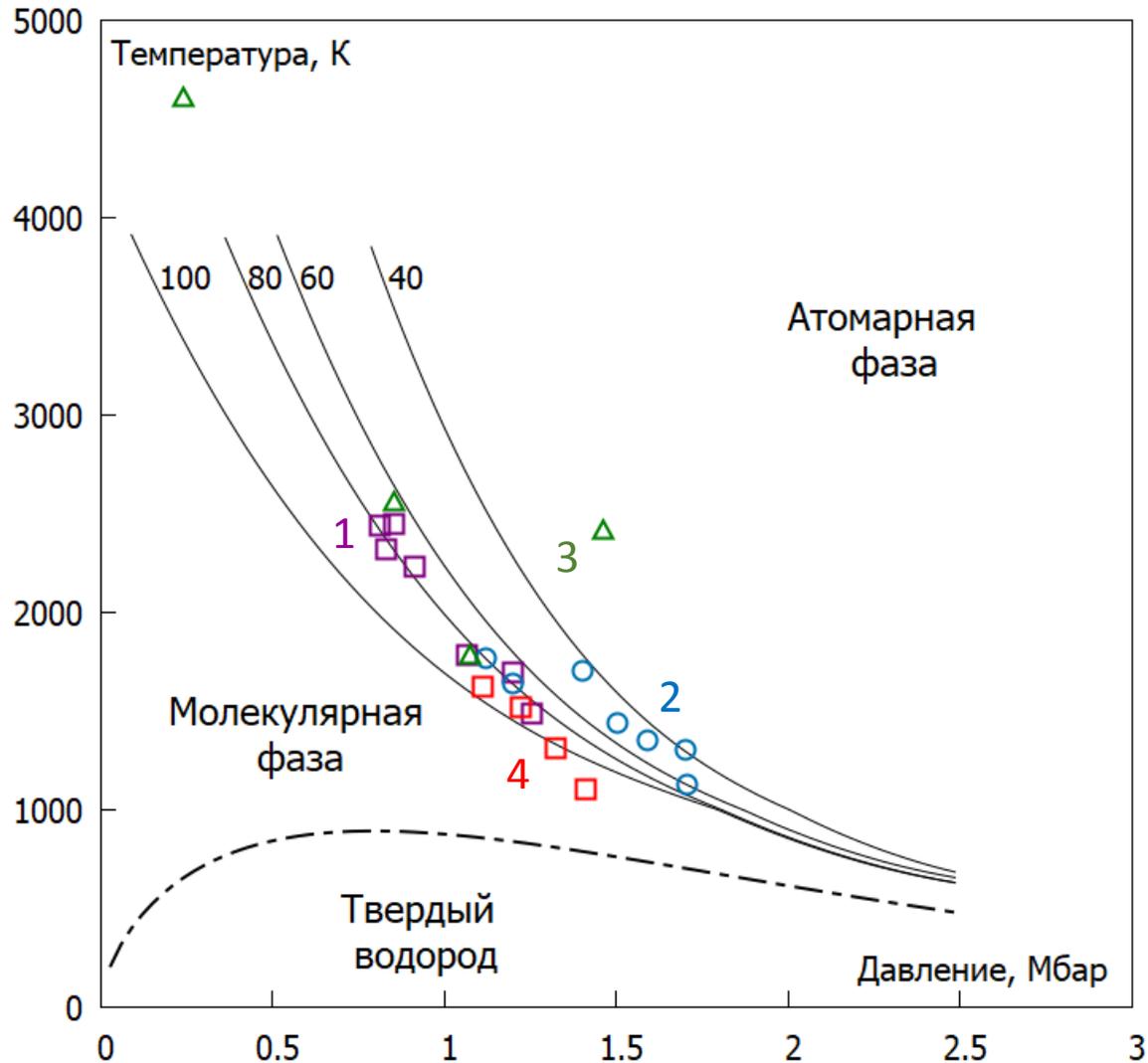
2: переход неметалл-металл (Zaghoo 2016, 2017)

# Фазовая диаграмма



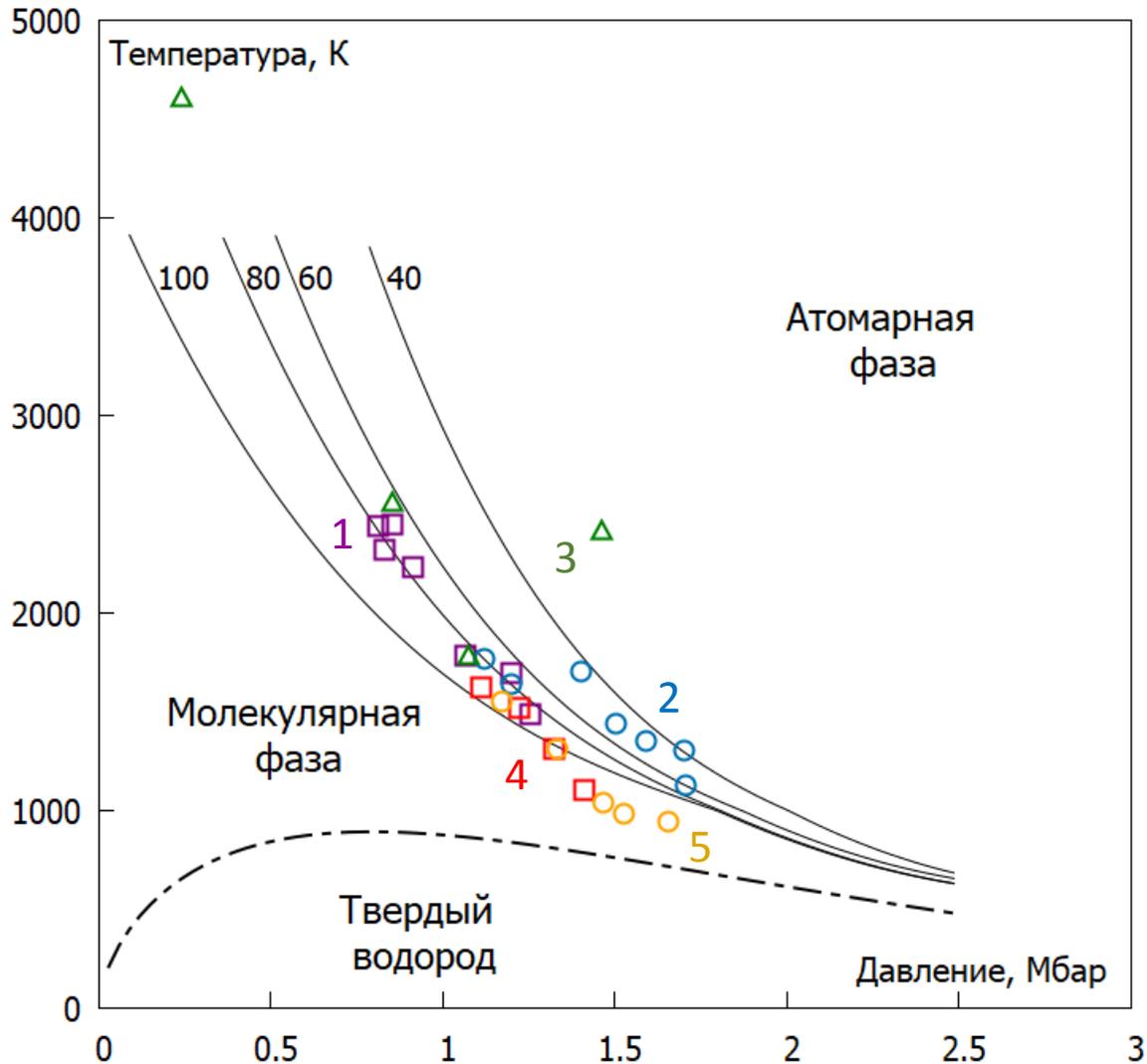
- 1: скрытая теплота ф.п. (Ohta 2015)
- 2: переход неметалл-металл (Zaghoo 2016, 2017)
- 3: абсорбция (McWilliams 2016)

# Фазовая диаграмма



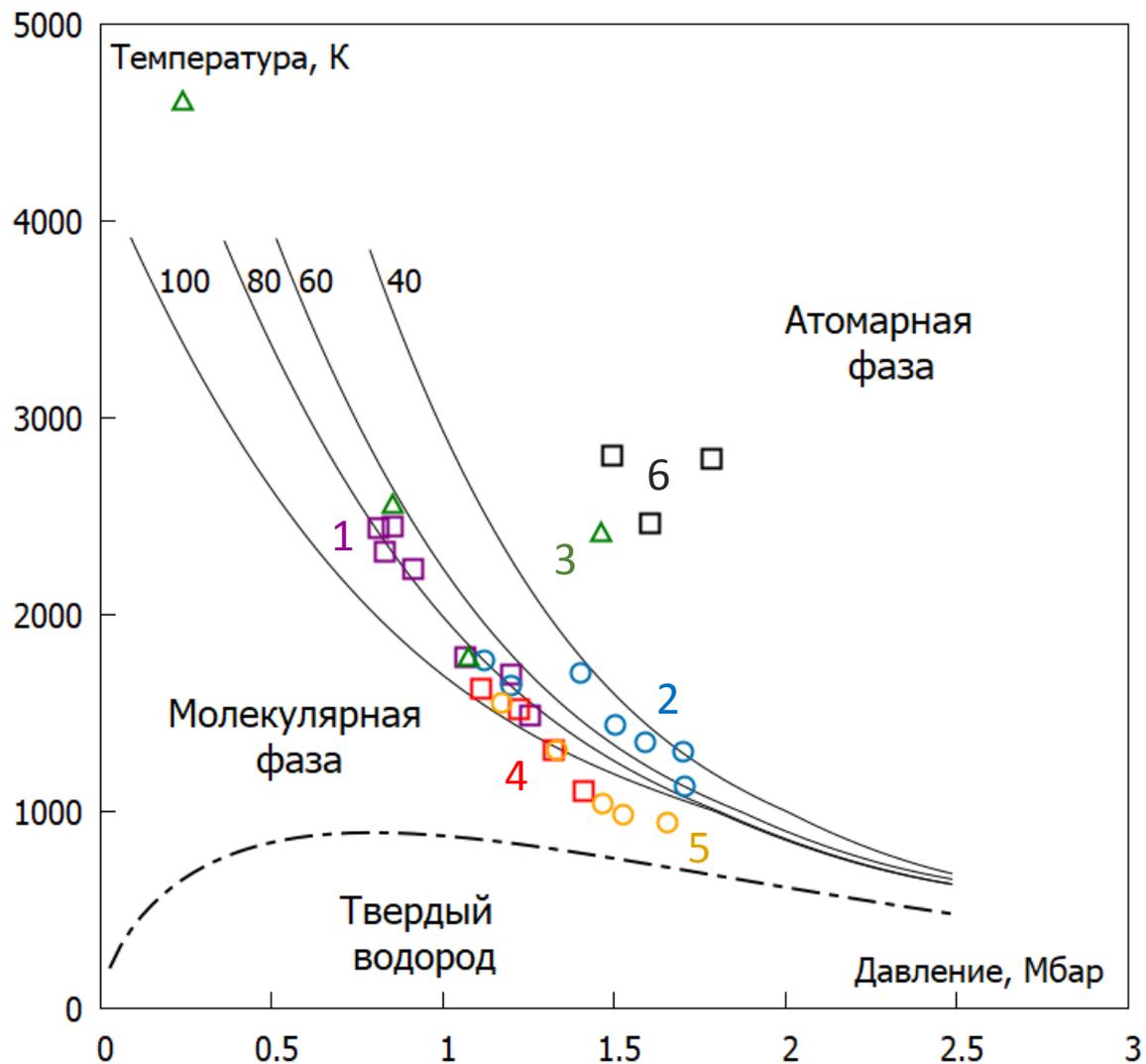
- 1: скрытая теплота ф.п. (Ohta 2015)
- 2: переход неметалл-металл (Zaghoo 2016, 2017)
- 3: абсорбция (McWilliams 2016)
- 4: абсорбция (Knudson 2015)

# Фазовая диаграмма



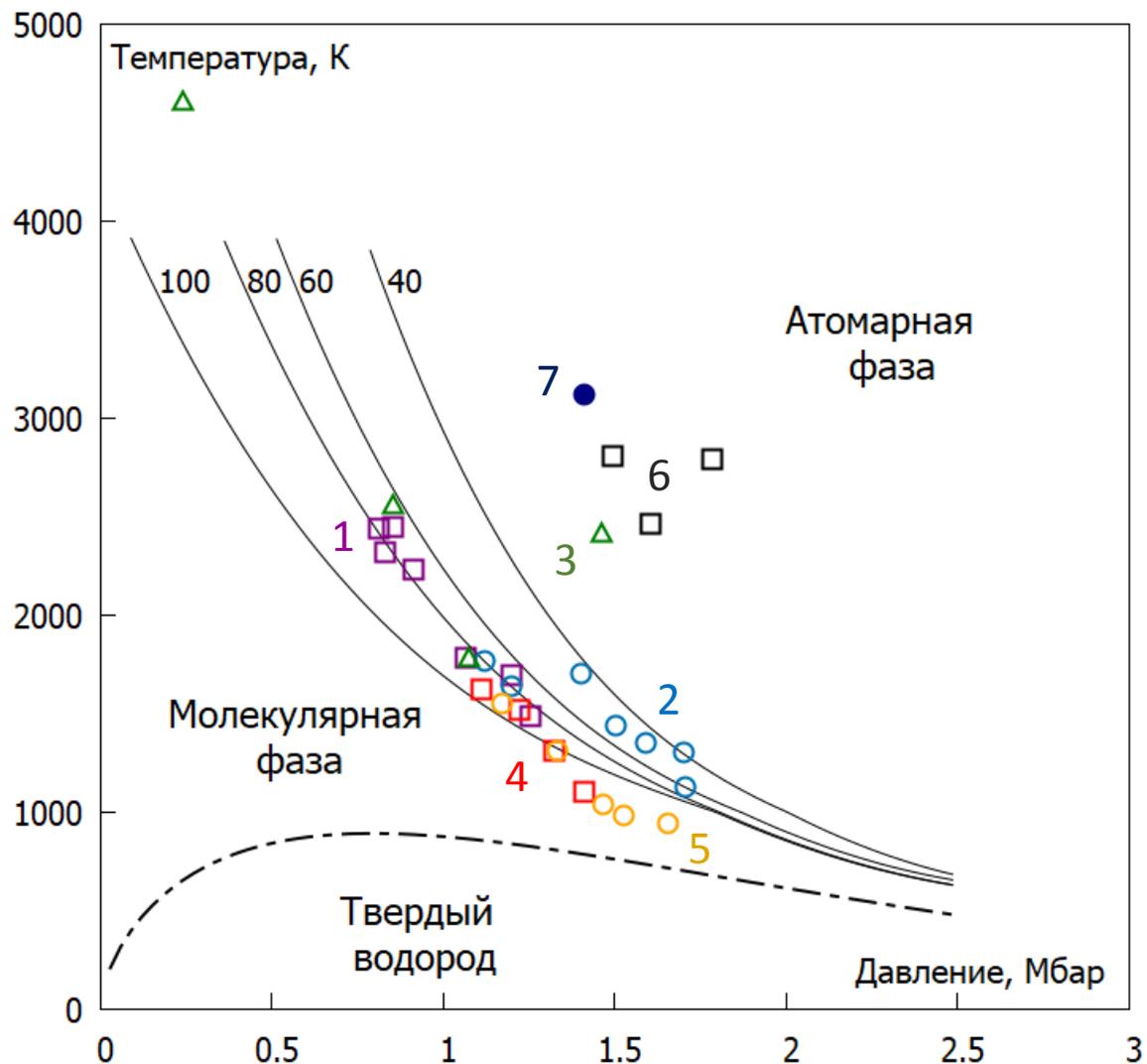
- 1: скрытая теплота ф.п. (Ohta 2015)
- 2: переход неметалл-металл (Zaghoo 2016, 2017)
- 3: абсорбция (McWilliams 2016)
- 4: абсорбция (Knudson 2015)
- 5: абсорбция (Celliers 2018)

# Фазовая диаграмма



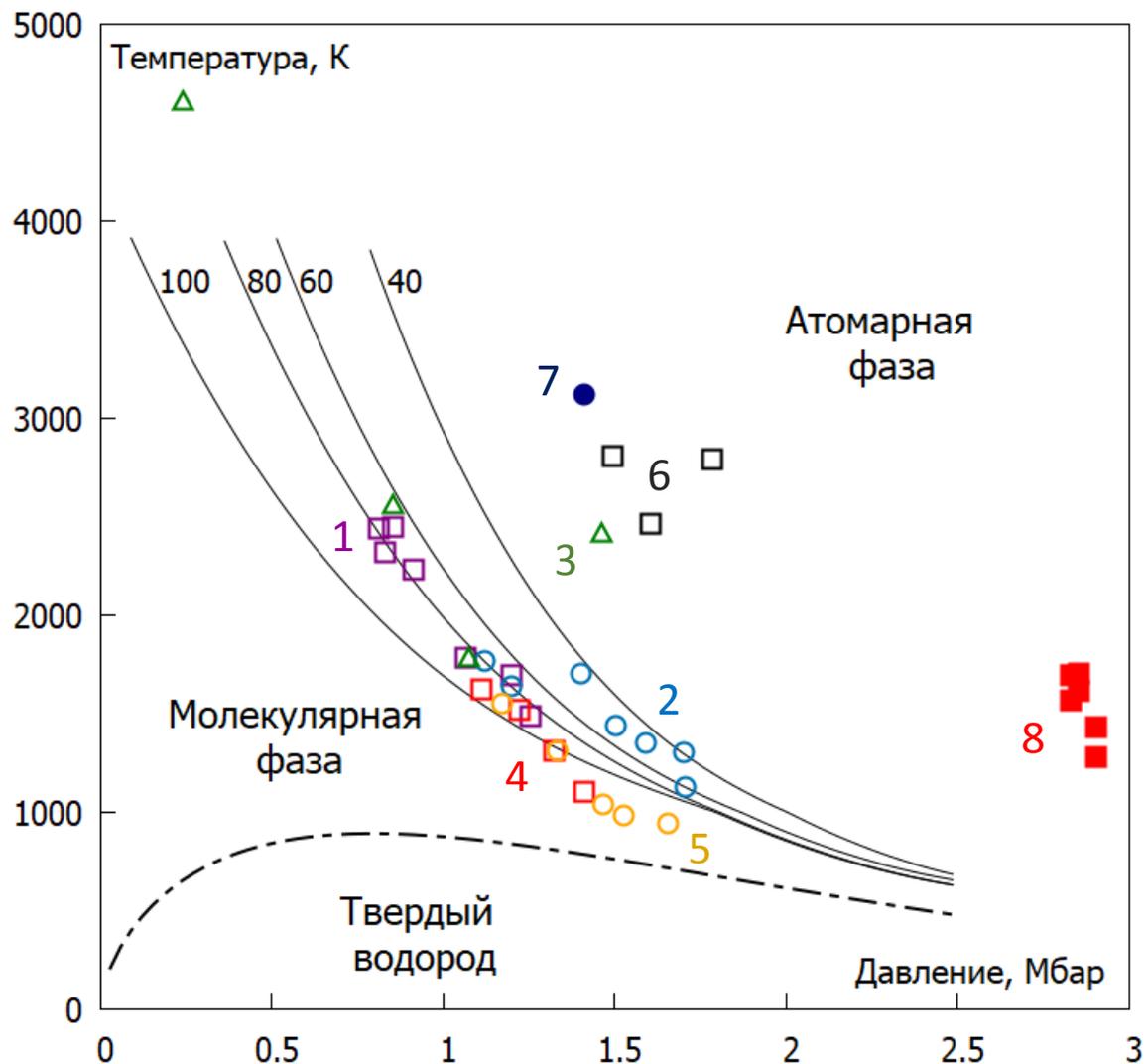
- 1: скрытая теплота ф.п. (Ohta 2015)
- 2: переход неметалл-металл (Zaghoo 2016, 2017)
- 3: абсорбция (McWilliams 2016)
- 4: абсорбция (Knudson 2015)
- 5: абсорбция (Celliers 2018)
- 6: полупроводниковое состояние (Goncharov 2019)

# Фазовая диаграмма



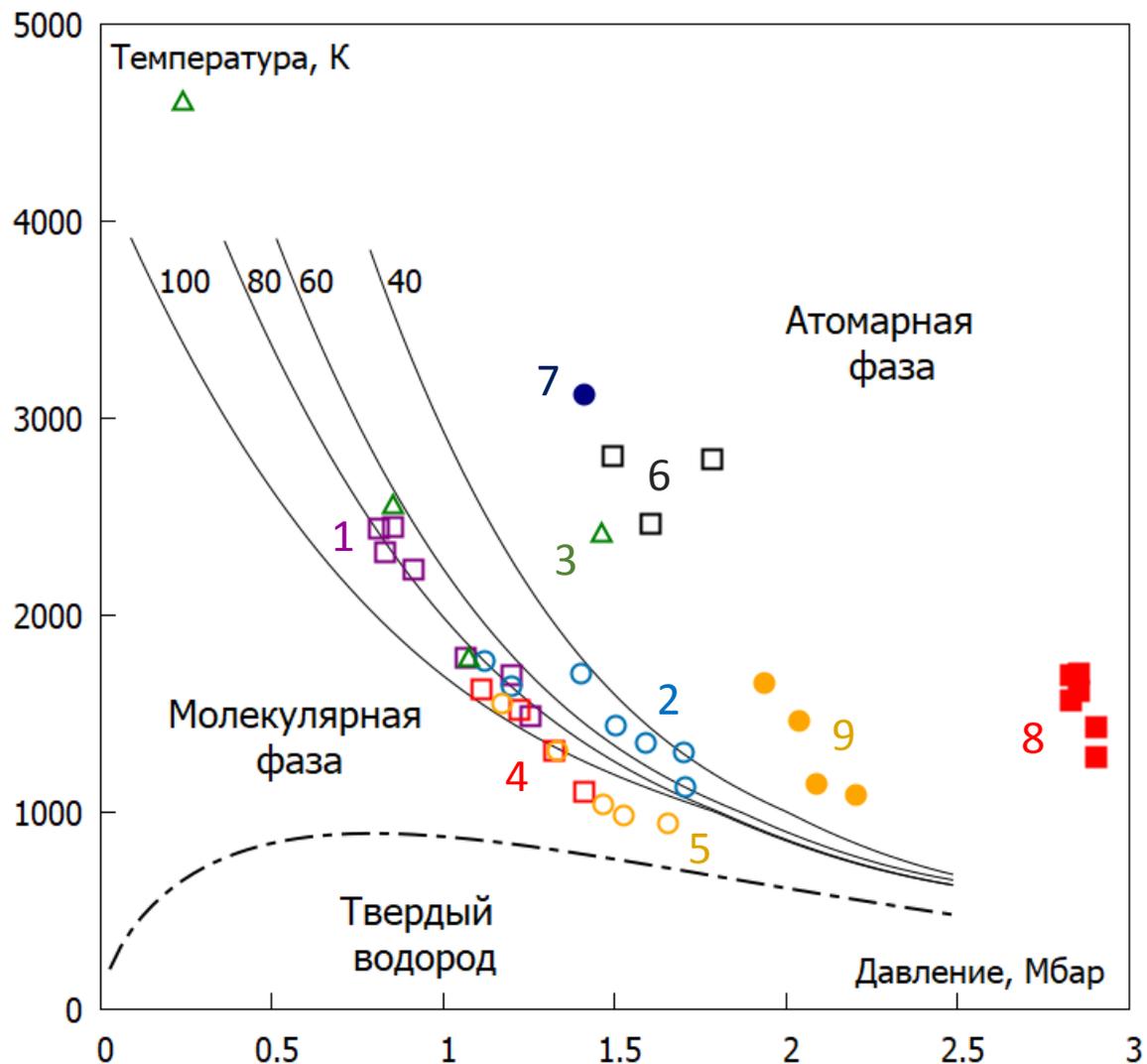
- 1: скрытая теплота ф.п. (Ohta 2015)
- 2: переход неметалл-металл (Zaghoo 2016, 2017)
- 3: абсорбция (McWilliams 2016)
- 4: абсорбция (Knudson 2015)
- 5: абсорбция (Celliers 2018)
- 6: полупроводниковое состояние (Goncharov 2019)
- 7: металлизация (Weir 1996)

# Фазовая диаграмма



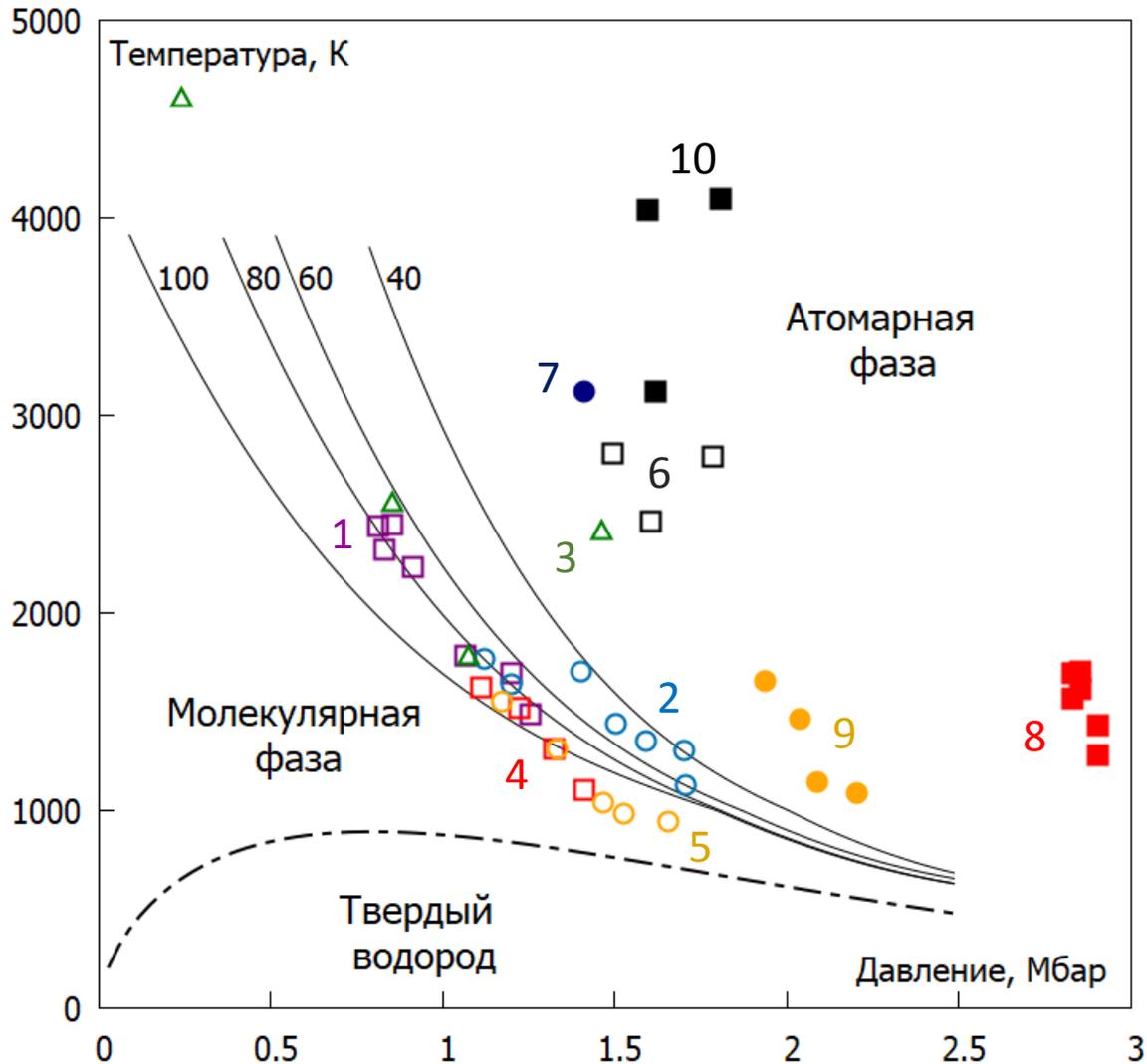
- 1: скрытая теплота ф.п. (Ohta 2015)
- 2: переход неметалл-металл (Zaghoo 2016, 2017)
- 3: абсорбция (McWilliams 2016)
- 4: абсорбция (Knudson 2015)
- 5: абсорбция (Celliers 2018)
- 6: полупроводниковое состояние (Goncharov 2019)
- 7: металлизация (Weir 1996)
- 8: отражение (Knudson 2015)

# Фазовая диаграмма



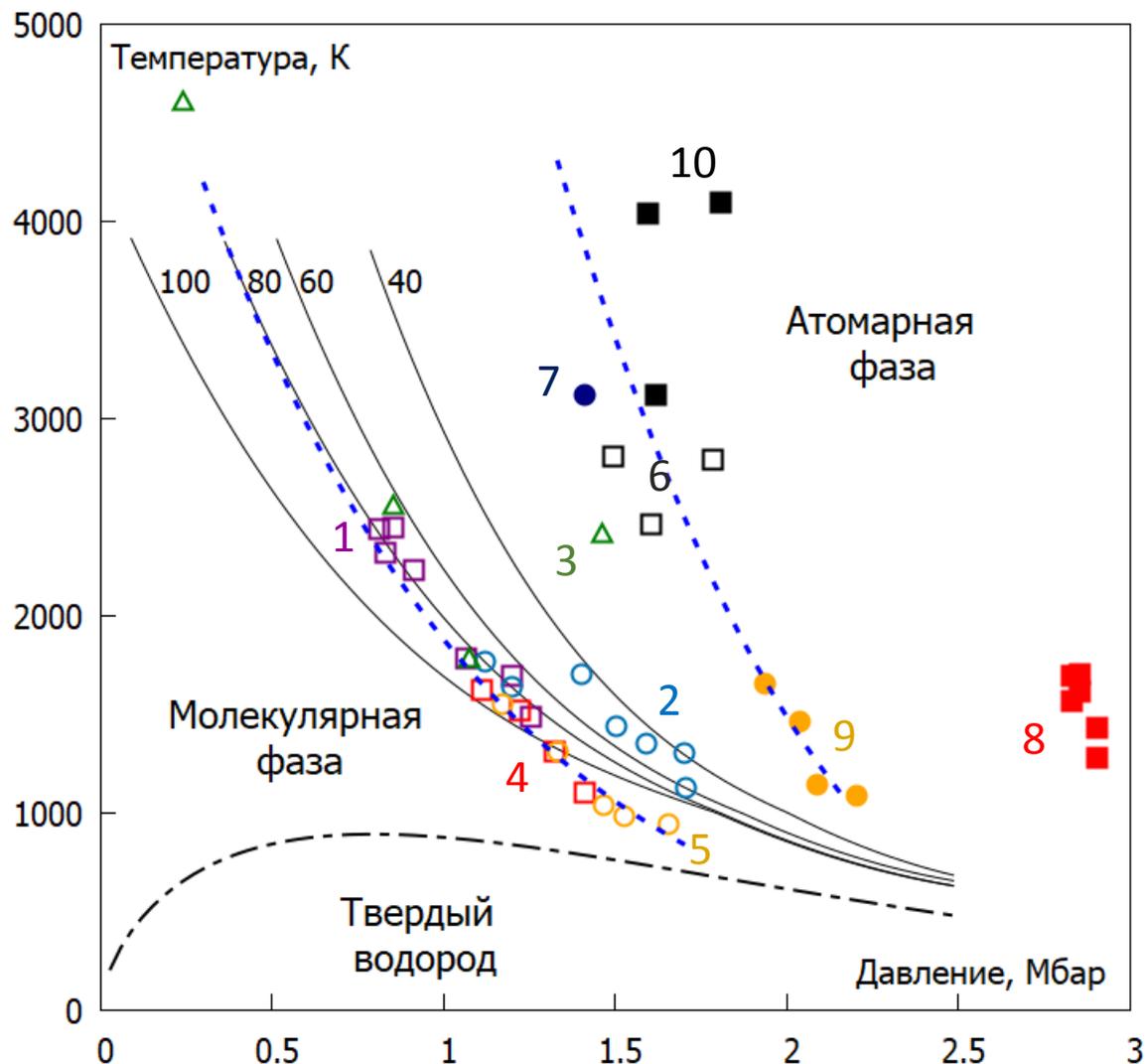
- 1: скрытая теплота ф.п. (Ohta 2015)
- 2: переход неметалл-металл (Zaghoo 2016, 2017)
- 3: абсорбция (McWilliams 2016)
- 4: абсорбция (Knudson 2015)
- 5: абсорбция (Celliers 2018)
- 6: полупроводниковое состояние (Goncharov 2019)
- 7: металлизация (Weir 1996)
- 8: отражение (Knudson 2015)
- 9: отражение (Celliers 2018)

# Фазовая диаграмма



- 1: скрытая теплота ф.п. (Ohta 2015)
- 2: переход неметалл-металл (Zaghoo 2016, 2017)
- 3: абсорбция (McWilliams 2016)
- 4: абсорбция (Knudson 2015)
- 5: абсорбция (Celliers 2018)
- 6: полупроводниковое состояние (Goncharov 2019)
- 7: металлизация (Weir 1996)
- 8: отражение (Knudson 2015)
- 9: отражение (Celliers 2018)
- 10: металлическое состояние (Goncharov 2019)

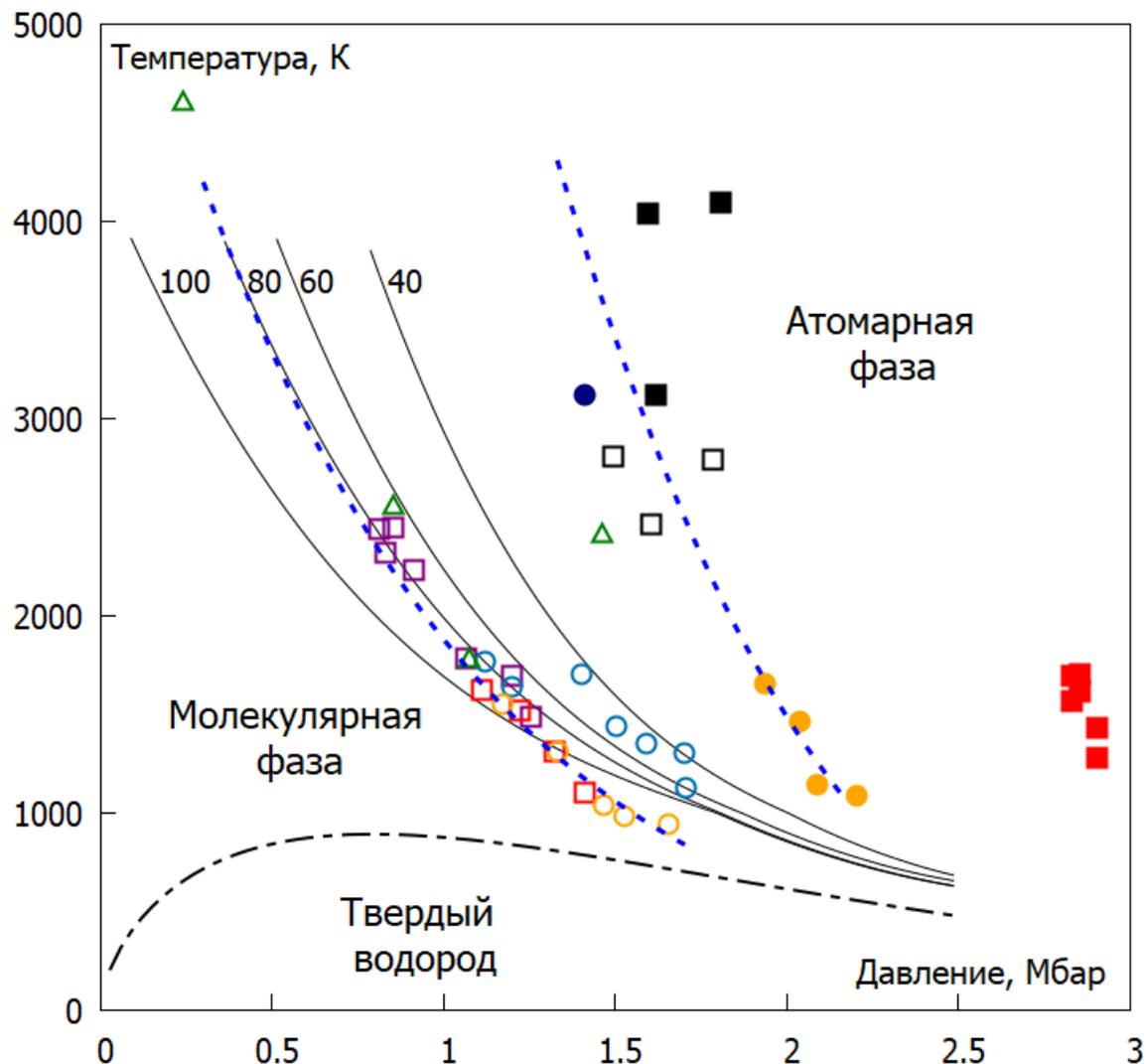
# Фазовая диаграмма



- 1: скрытая теплота ф.п. (Ohta 2015)
- 2: переход неметалл-металл (Zaghoo 2016, 2017)
- 3: абсорбция (McWilliams 2016)
- 4: абсорбция (Knudson 2015)
- 5: абсорбция (Celliers 2018)
- 6: полупроводниковое состояние (Goncharov 2019)
- 7: металлизация (Weir 1996)
- 8: отражение (Knudson 2015)
- 9: отражение (Celliers 2018)
- 10: металлическое состояние (Goncharov 2019)

Пунктирные линии – границы полупроводникового и металлического водорода (Goncharov 2019)

# Фазовая диаграмма



Левая граница  
совпадет с положением  
фазового перехода

Правая граница  
совпадает с переходом  
к полной диссоциации

Пунктирные линии – границы  
полупроводникового и металлического водорода  
(Goncharov 2019)

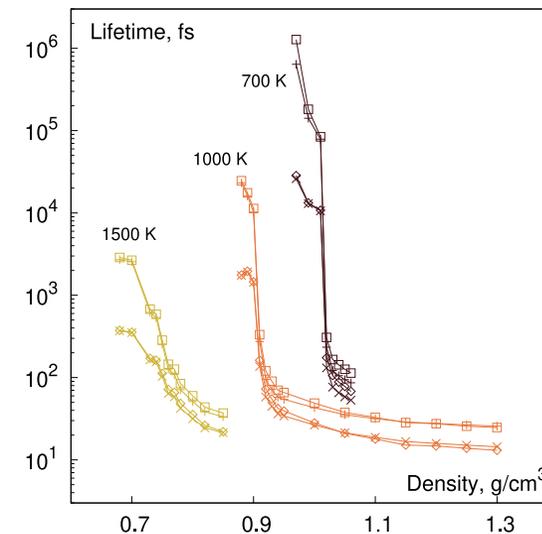
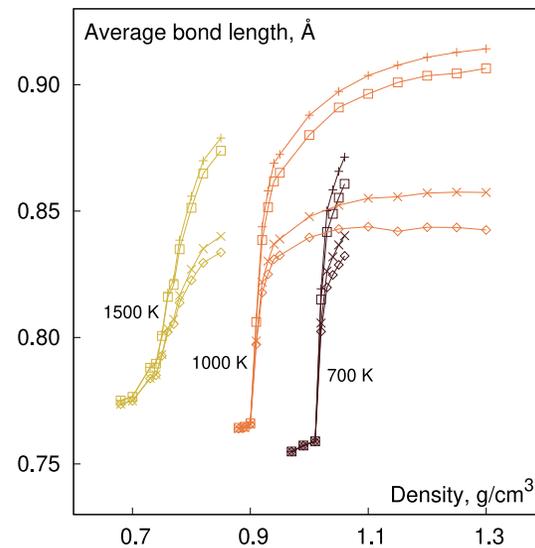
# 4. ВЫВОДЫ

# Выводы

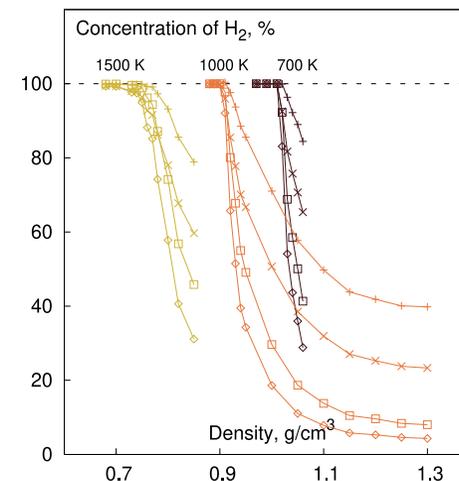
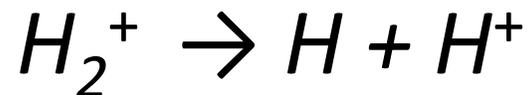
При фазовом переходе:

1. Среднее межатомное расстояние имеет небольшой скачок

2. Среднее время жизни молекул падает на несколько порядков

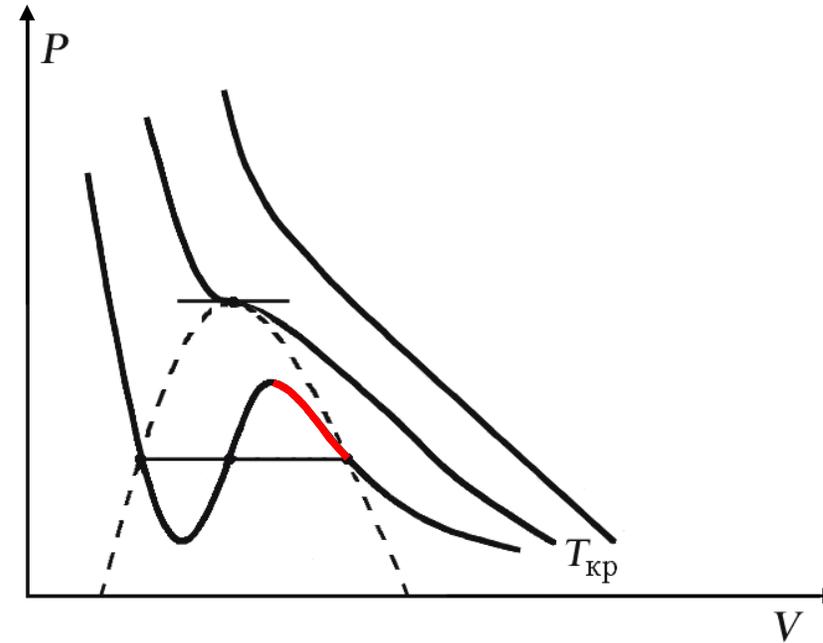
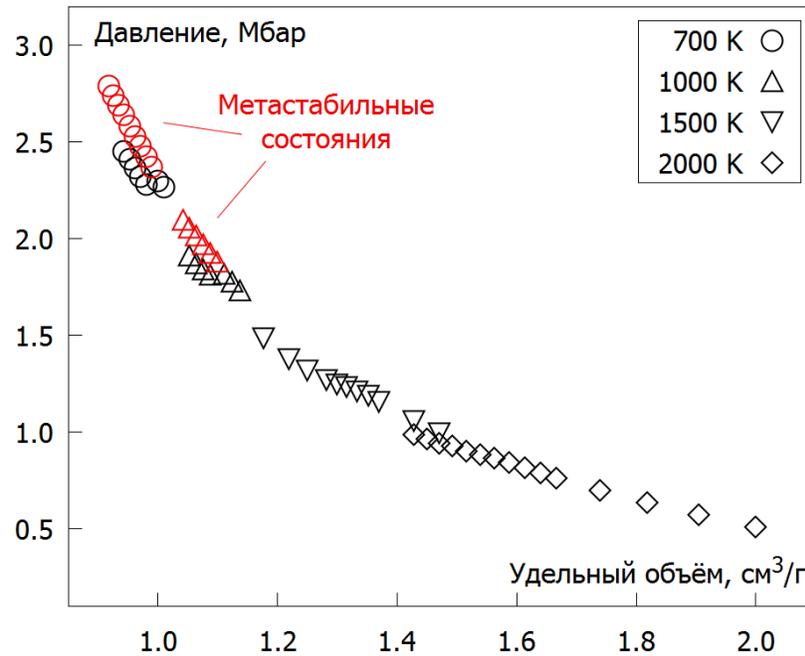


3. Концентрация двухатомных молекул падает плавно



# Дополнительные слайды

# Сравнение уравнений состояний разогретого плотного водорода и газа Ван-дер-Ваальса



- Относительно малый скачок плотности.
- **Значительное перекрытие метастабильной и равновесной ветвей по плотности.**
- «Перевернутый» вид бинодали: при приближении к критической температуре давление падает.

# Теория функционала плотности

Уравнение Шредингера

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

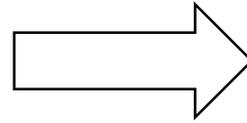
где

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,J} \frac{Z_J e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

кинетич.

эл.-яд.

эл.-эл.



Уравнения Кона-Шема

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

где

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla^2 + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \hat{V}_{xc}$$

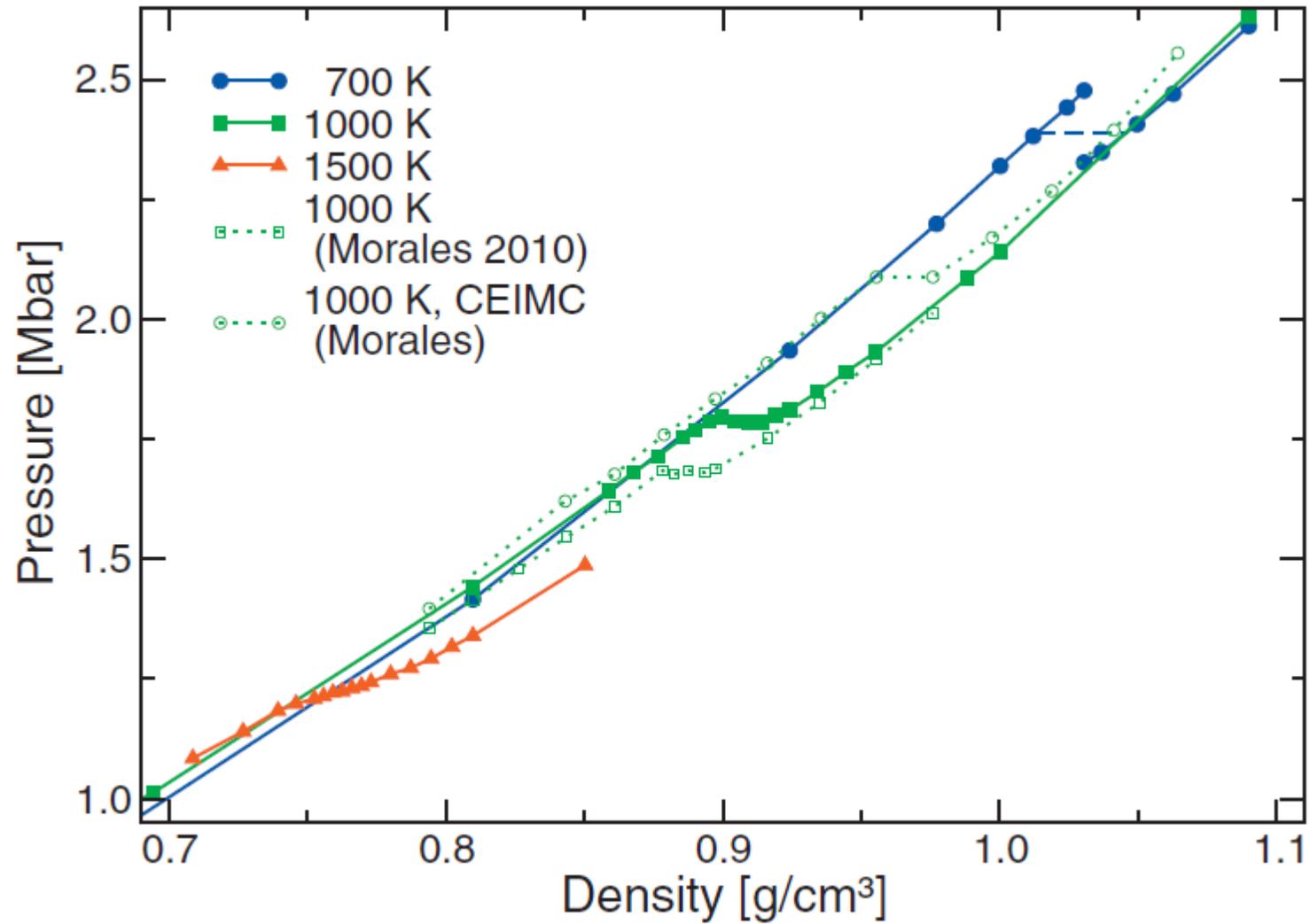
$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

Уравнения Кона-Шема решаются итерационно, пока не будет достигнута сходимость по энергии

W. Lorenzen, B. Holst, R. Redmer.

First-order liquid-liquid phase transition in dense hydrogen.

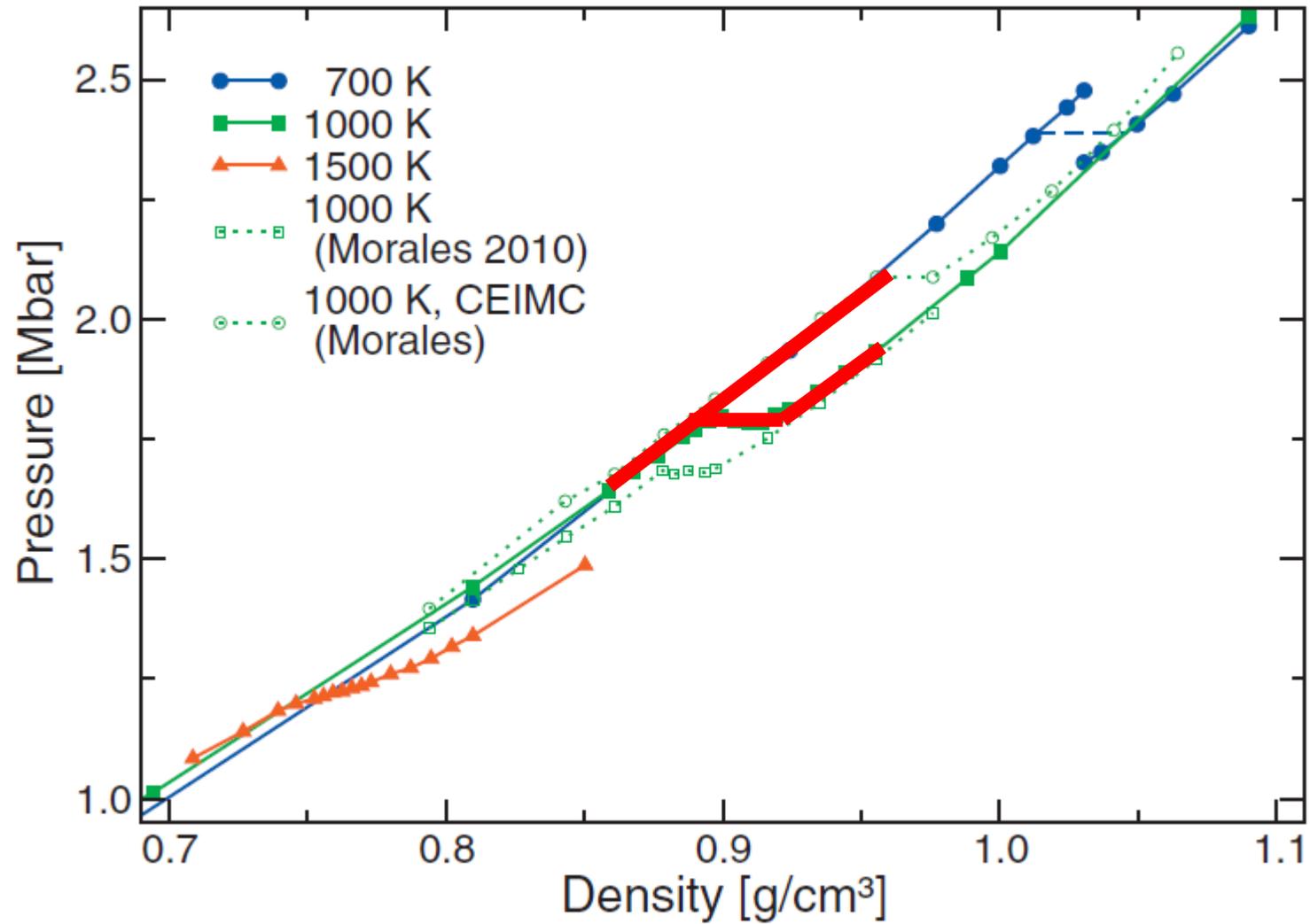
*Physical Review B* 82, 19 (2010).



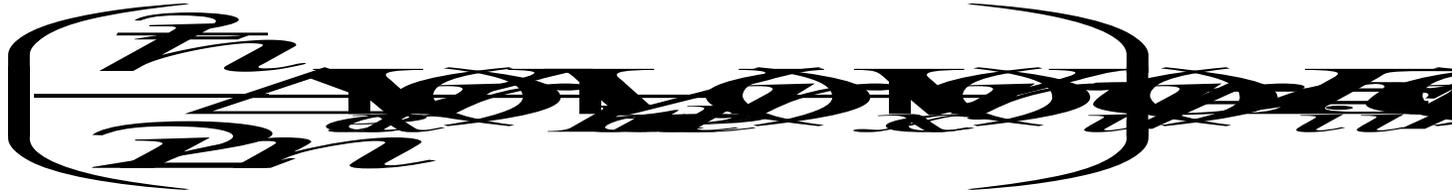
W. Lorenzen, B. Holst, R. Redmer.

First-order liquid-liquid phase transition in dense hydrogen.

*Physical Review B* 82, 19 (2010).



$$H_{KS} \psi_i = E_i \psi_i$$



$$\psi = \sum_i c_i \psi_i$$

Решение в базисе плоских волн

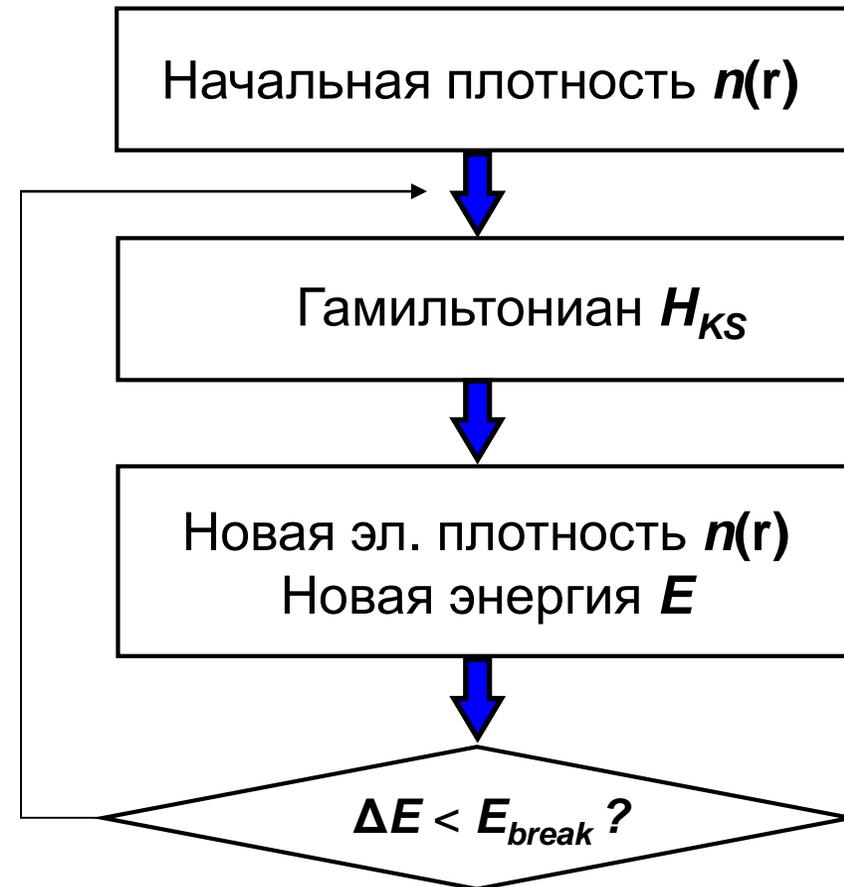
$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$$

$$E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2 G_{\text{max}}^2}{2m}$$

$\mathbf{G}$  – базисные вектора

$\mathbf{k}$  – вектора  $k$ -точек

Самосогласованное уравнение



# Функционал плотности

$$\begin{aligned} E = E[n] &= \langle \psi | T_{kin} + V_{ext} + V_H + V_{xc} | \psi \rangle = \\ &= T_{kin} + V_{ext}[n] + V_H[n] + E_{xc}[n] \end{aligned}$$

$$T_{kin} = \int \psi_i^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) \psi_i dr$$

$$V_{ext}[n] = \int V_{ext}(r) n(r) dr$$

$$V_H[n] = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr' dr$$

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon(n(r), \nabla n(r)) n(r) dr$$