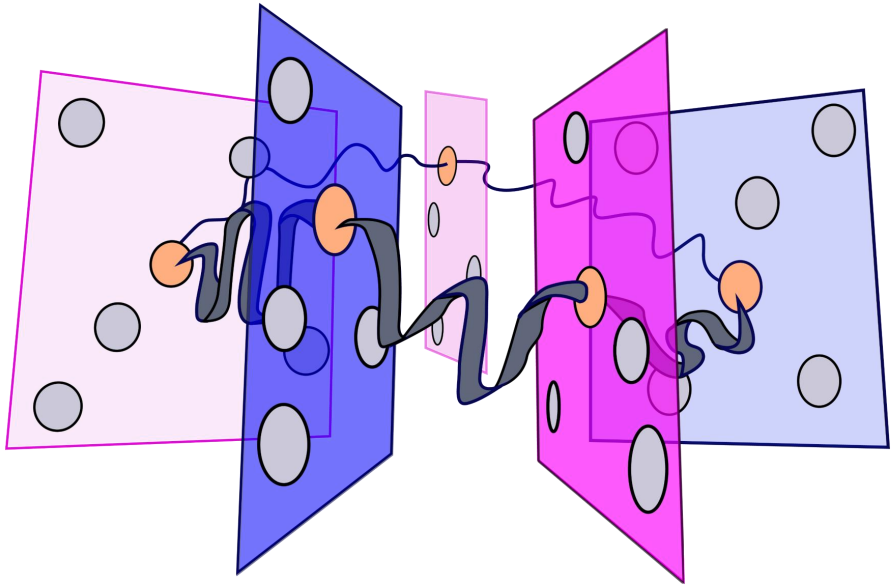
XVII Международная конференция
«ЗАБАБАХИНСКИЕ НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ»
19–23 мая 2025 г.
Снежинск, Челябинская область, Россия



Метастабильные состояния и квантовые эффекты ядер в плотном разогретом водороде

В. Г. Лукьянчук, Н. Д. Кондратюк, И. М. Саитов

План выступления

1) Введение
   - **Фазовый переход в плотном разогретом водороде**

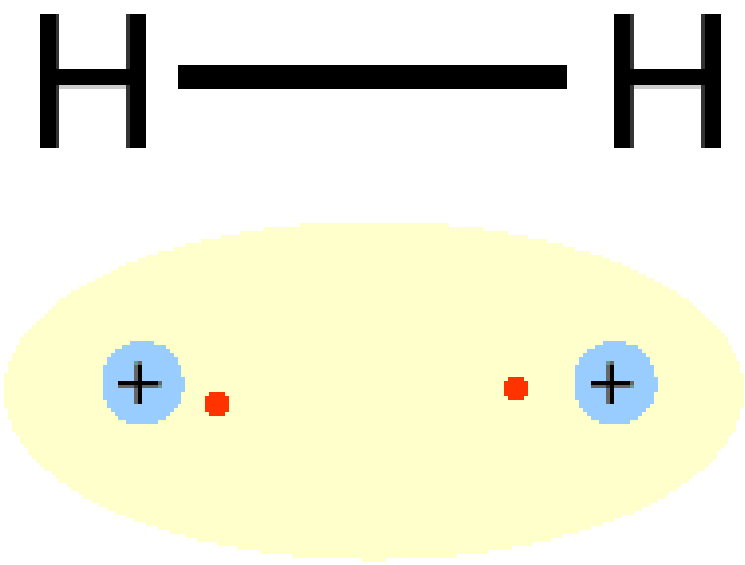
2) Path Integral Molecular Dynamics

3) Термодинамика перехода
   - Изотермы при фазовом переходе
   - Метастабильные состояния
   - Теплота фазового перехода
   - Электропроводность

Сравнение с **Quantum Molecular Dynamics**

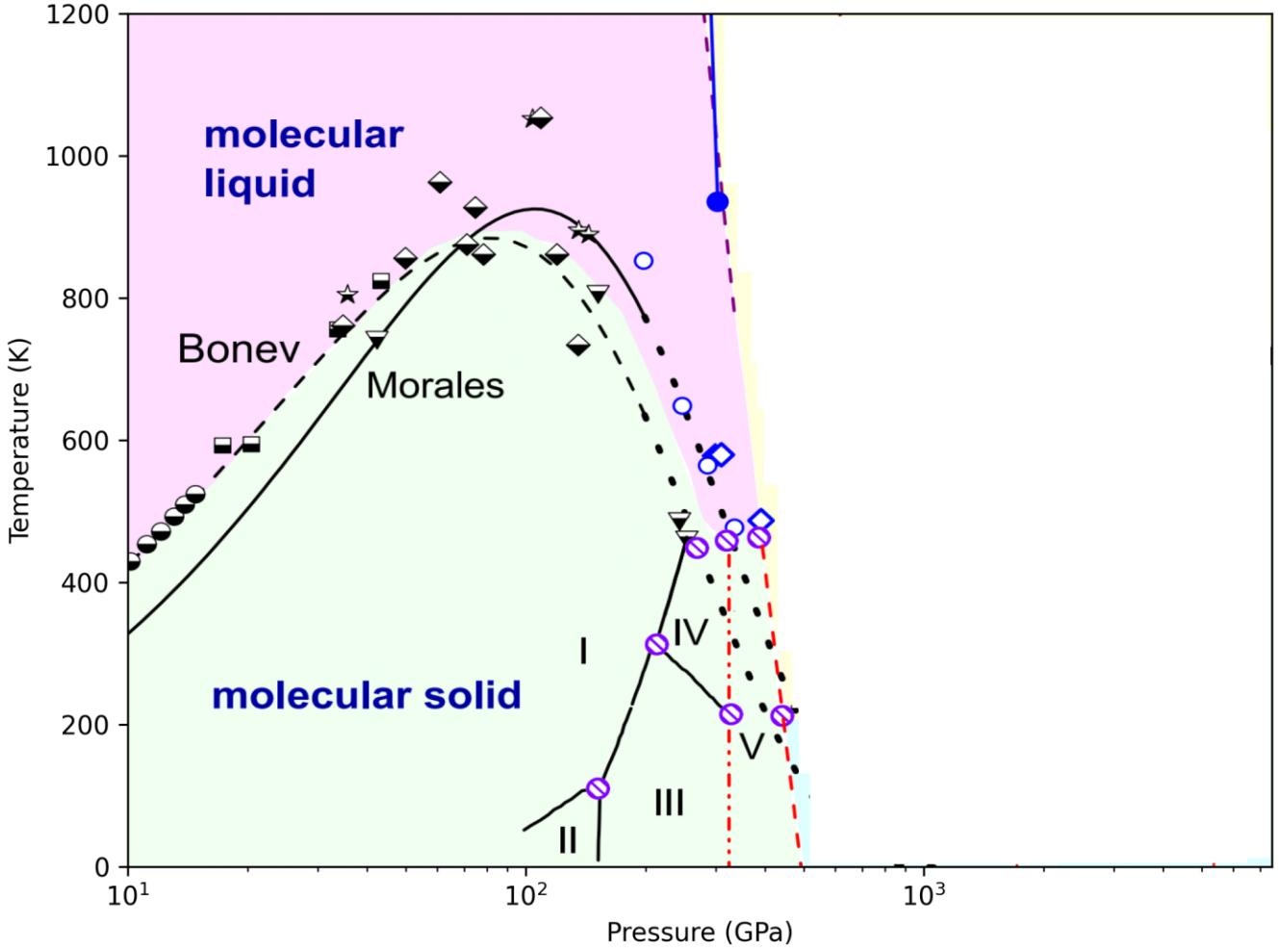
4) Выводы
   - **На что влияет учёт квантовых эффектов ядер?**

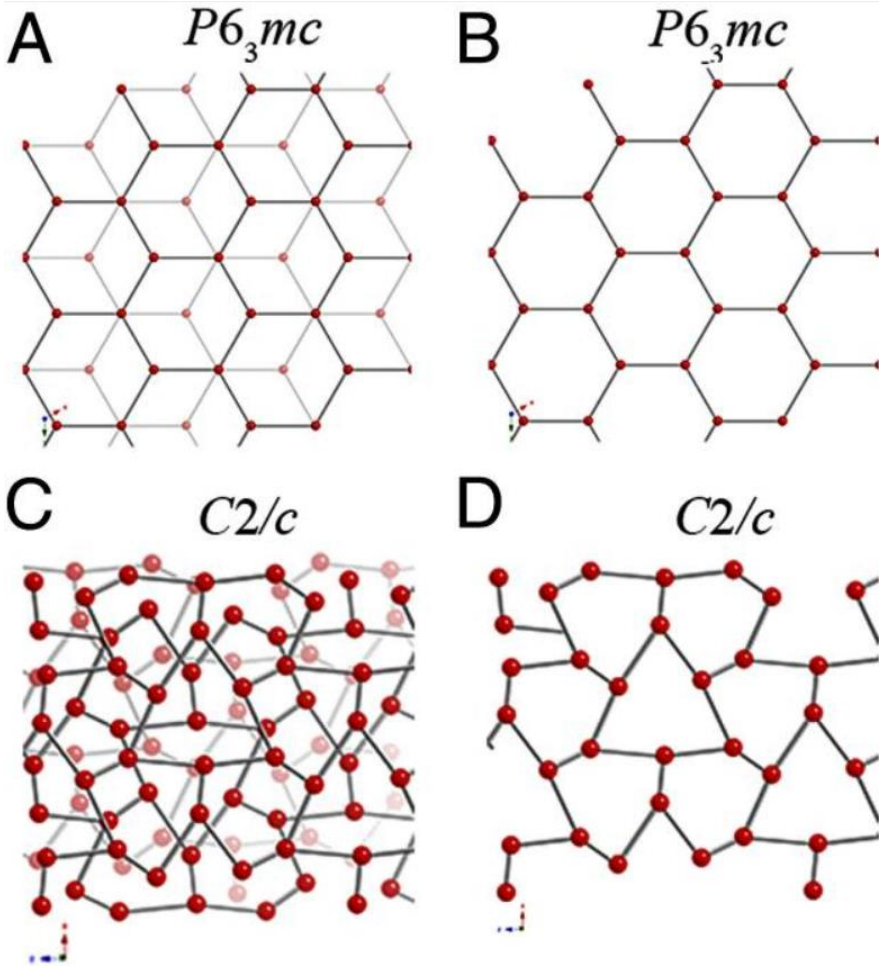
(1) Введение



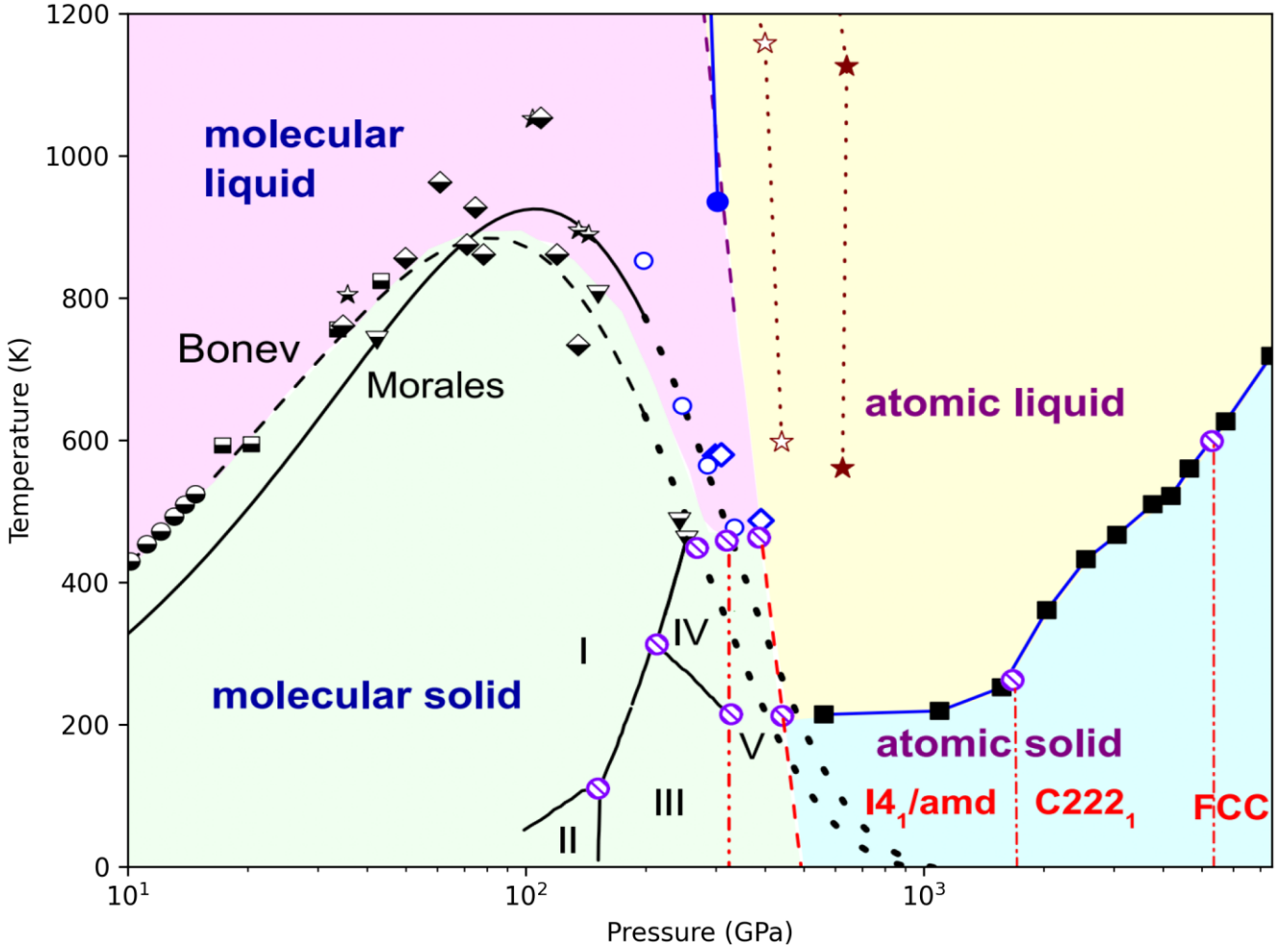
Hydrogen molecule

Водород при экстремальных условиях

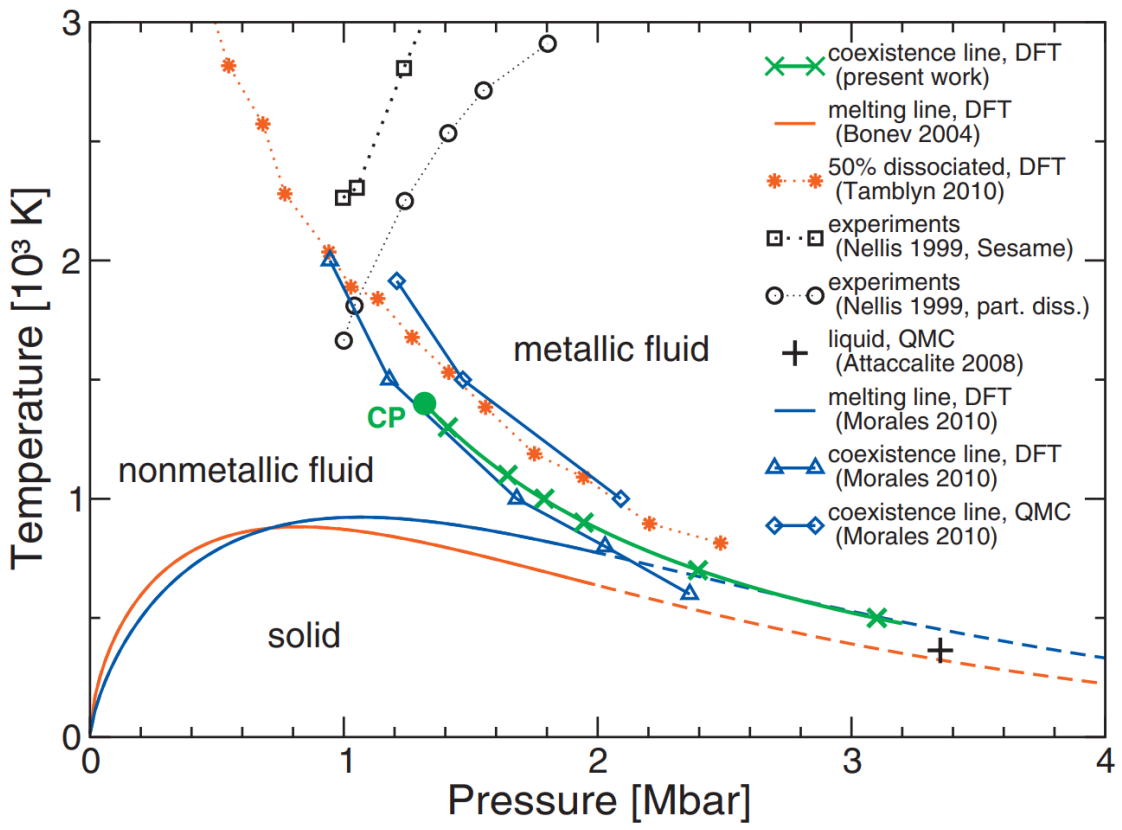




Водород при экстремальных условиях

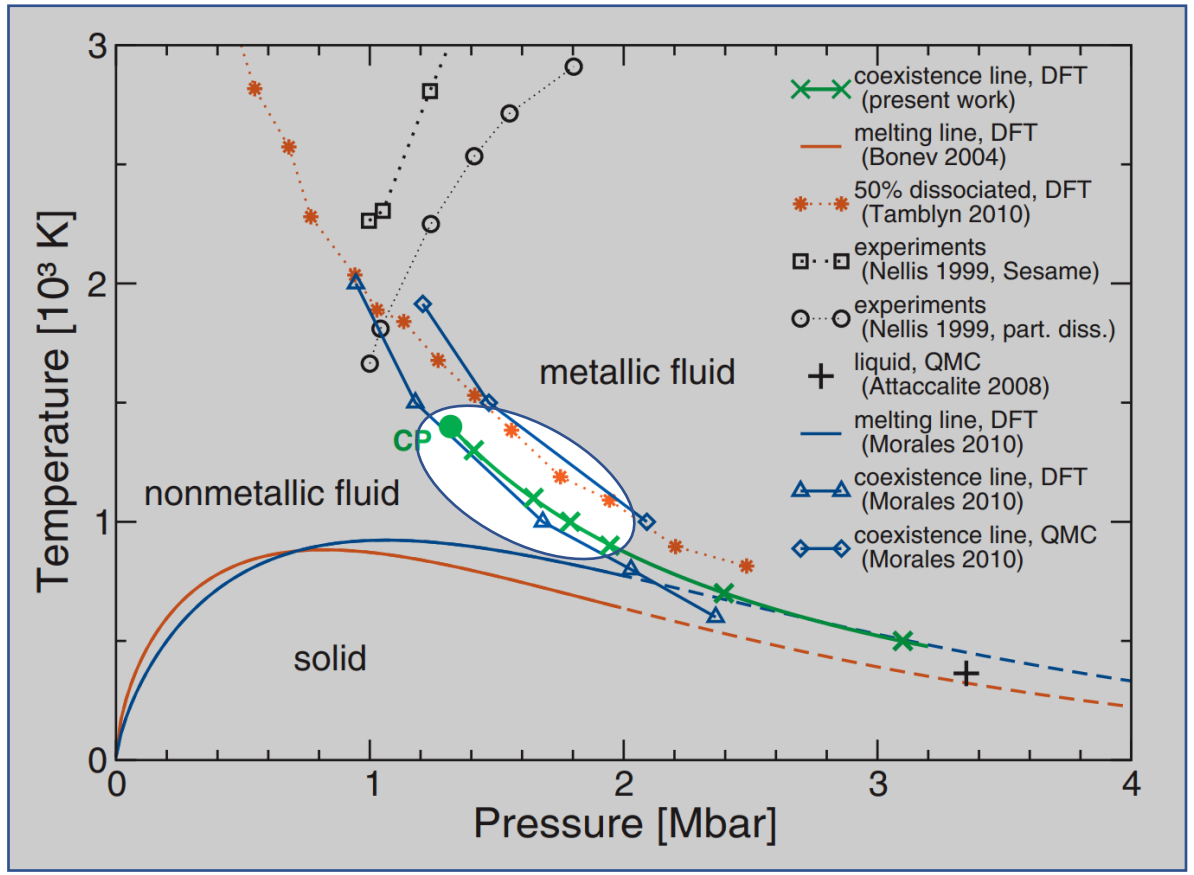


Фазовый переход во флюиде водорода



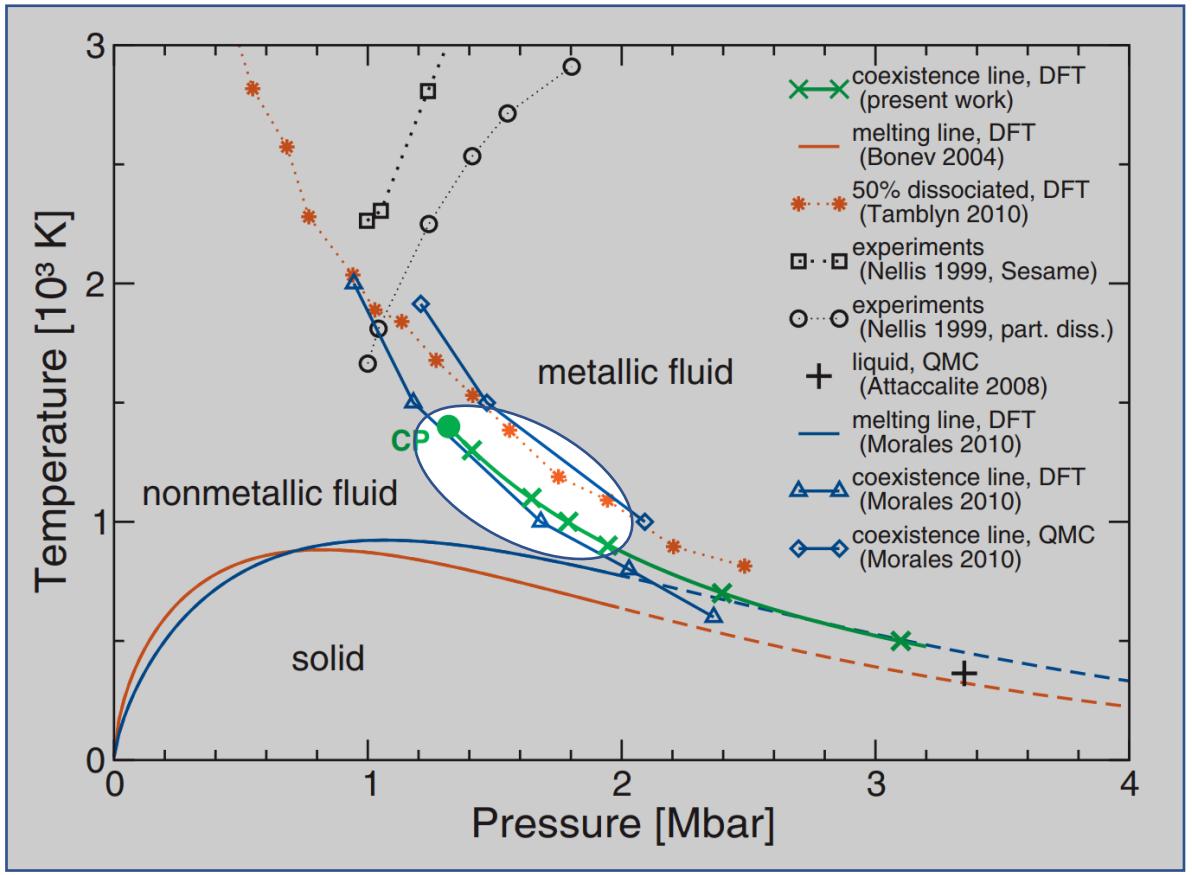
Фазовая диаграмма водорода при высоких давлениях из [1].
Зелёным предсказан фазовый переход жидкость-жидкость

Фазовый переход во флюиде водорода

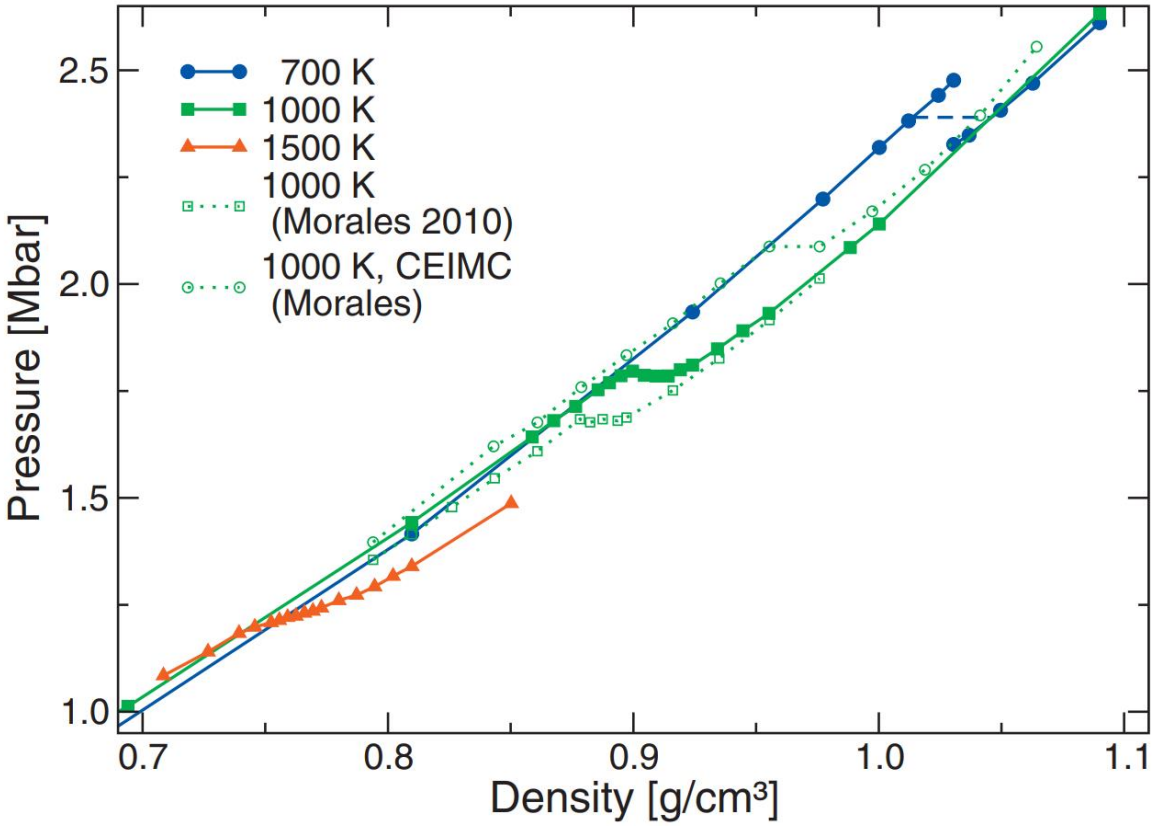


Фазовая диаграмма водорода при высоких давлениях из [1].
Зелёным предсказан фазовый переход жидкость-жидкость

Фазовый переход во флюиде водорода



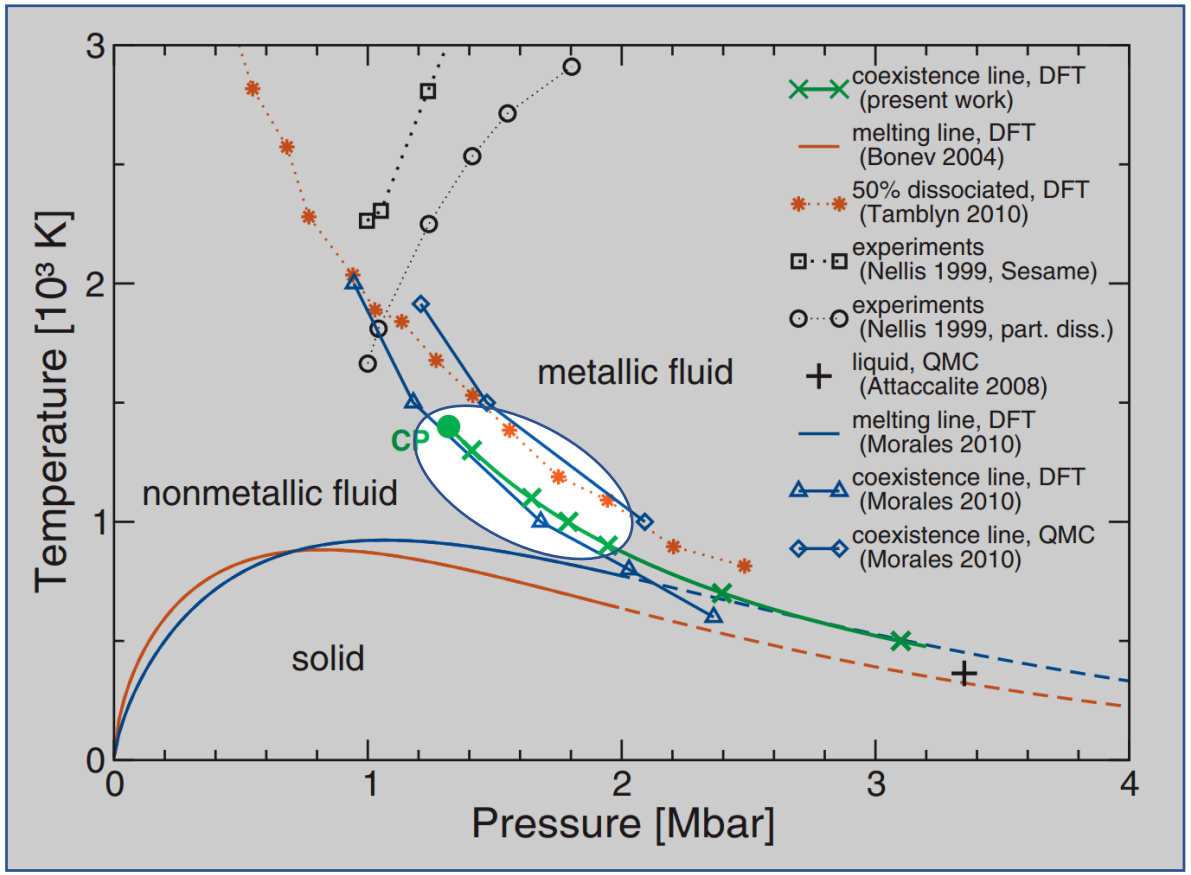
Фазовая диаграмма водорода при высоких давлениях из [1]. Зелёным предсказан фазовый переход жидкость-жидкость



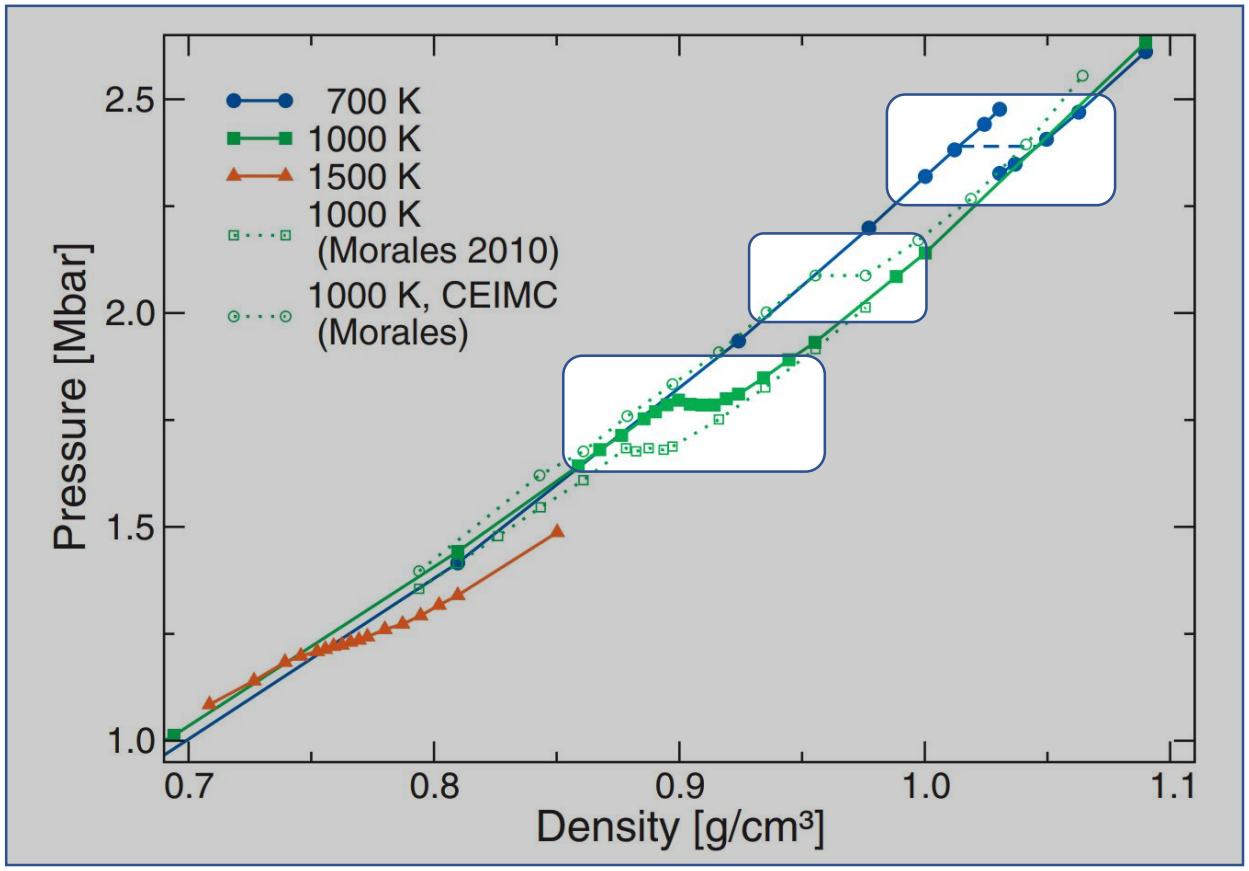
Изотермы жидкого водорода при из [1]. Плато сигнализирует о наличии фазового перехода.

[1] Lorenzen W., Holst B., Redmer R. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. № 19.

Фазовый переход во флюиде водорода



Фазовая диаграмма водорода при высоких давлениях из [1]. Зелёным предсказан фазовый переход жидкость-жидкость

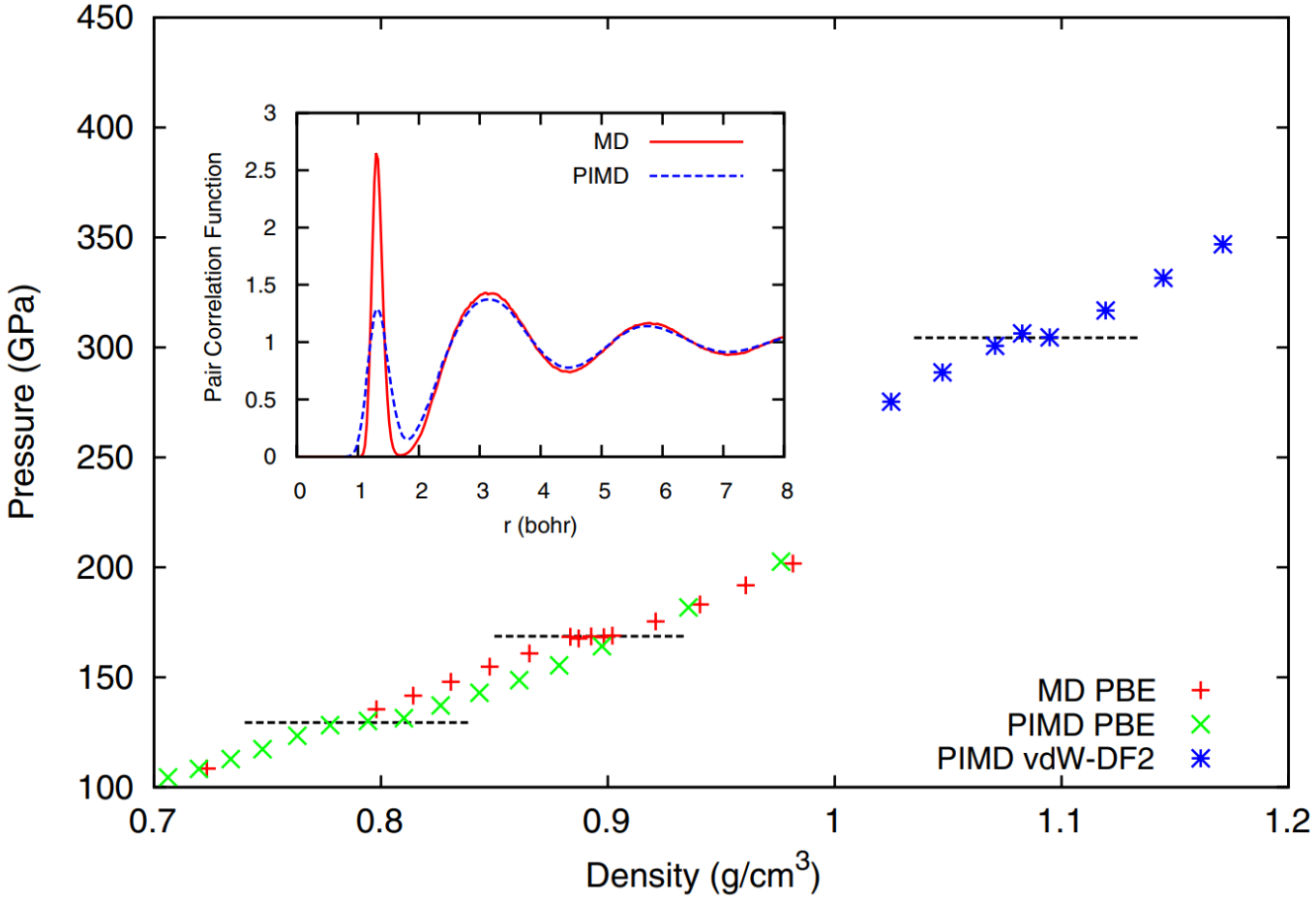


Изотермы жидкого водорода при из [1]. Плато сигнализирует о наличии фазового перехода.

[1] Lorenzen W., Holst B., Redmer R. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. № 19.

Учёт квантовых эффектов ядер в других работах

Изотермы для T = 1000K для трёх реализаций молекулярной динамики. [1]



[1] Morales M.A., McMahon J.M., Pierleoni C., Ceperley D.M. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. № 6.

(2) Path Integral Molecular Dynamics

Path Integrals. Термодинамика

- Основные термодинамические величины через PI

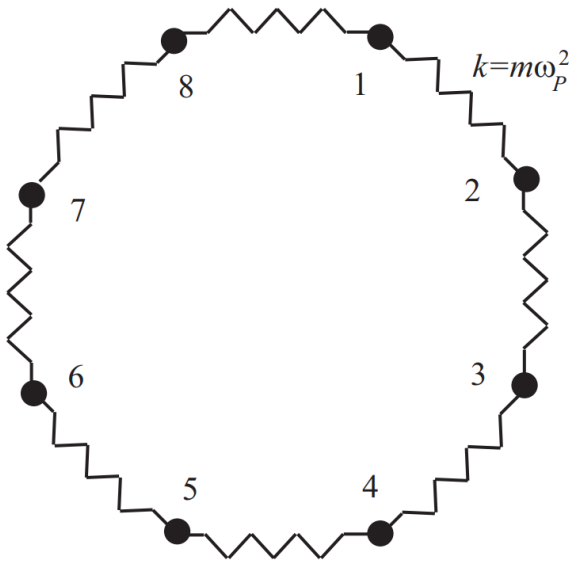
$$Q_P(L,T) = \int \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}p_P \int_{D(L)} \mathrm{d}x_1 \cdots \mathrm{d}x_P$$

$$\times \exp\left\{-\beta \sum_{k=1}^{P} \left[\frac{p_i^2}{2m'} + \frac{1}{2} m\omega_P^2 (x_{k+1} - x_k)^2 + \frac{1}{P} U(x_k)\right]\right\}\Bigg|_{x_{P+1}=x_1}$$

Изоморфизм квантовой частицы и классической системы

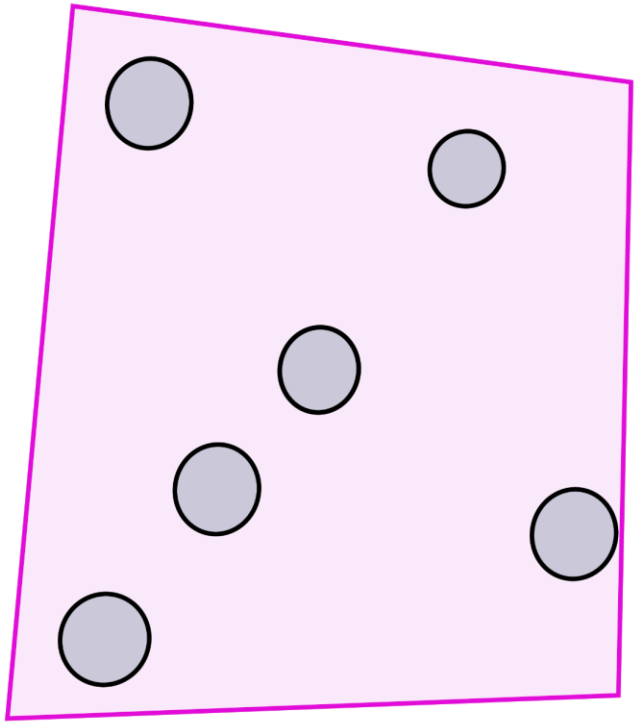
Квантовая стат. Сумма **одной** частицы в представлении PI

«Трактуем» как классическую стат. сумму



[1] Tuckerman, M.E. (2010) Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation. Oxford University Press, Oxford.

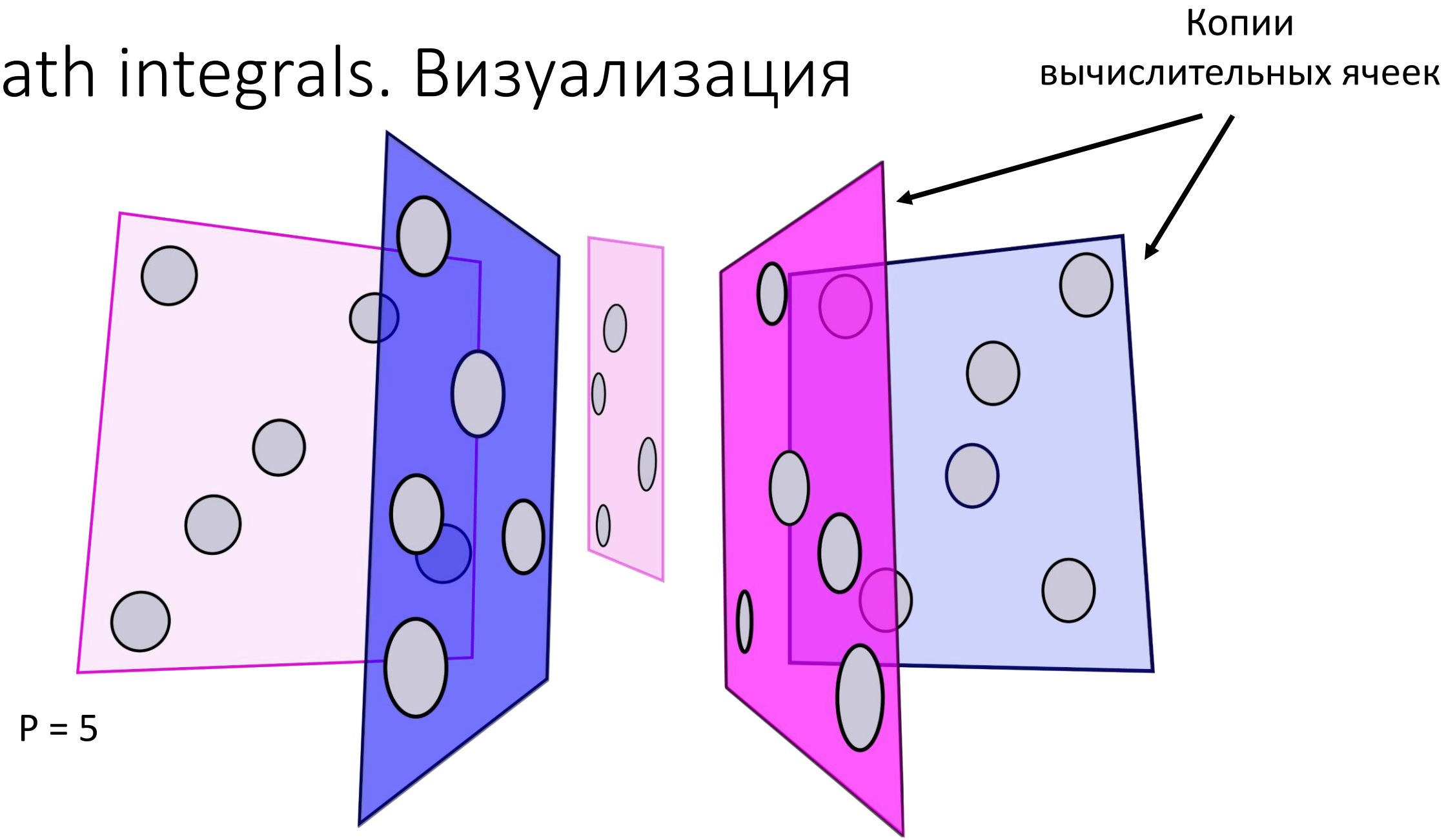
Path integrals. Визуализация



P = 1

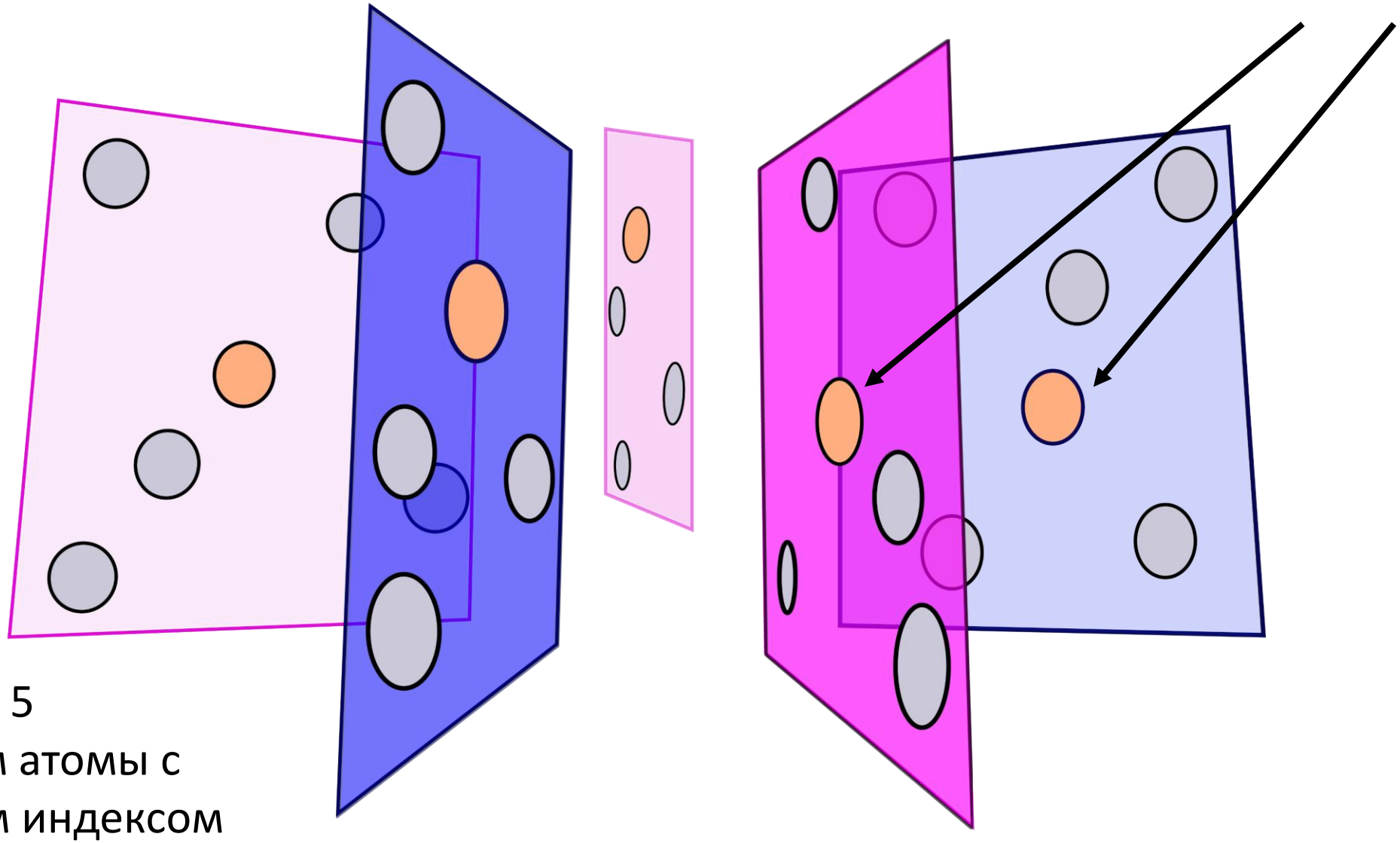
Обычная QMD

Path integrals. Визуализация



Path integrals. Визуализация

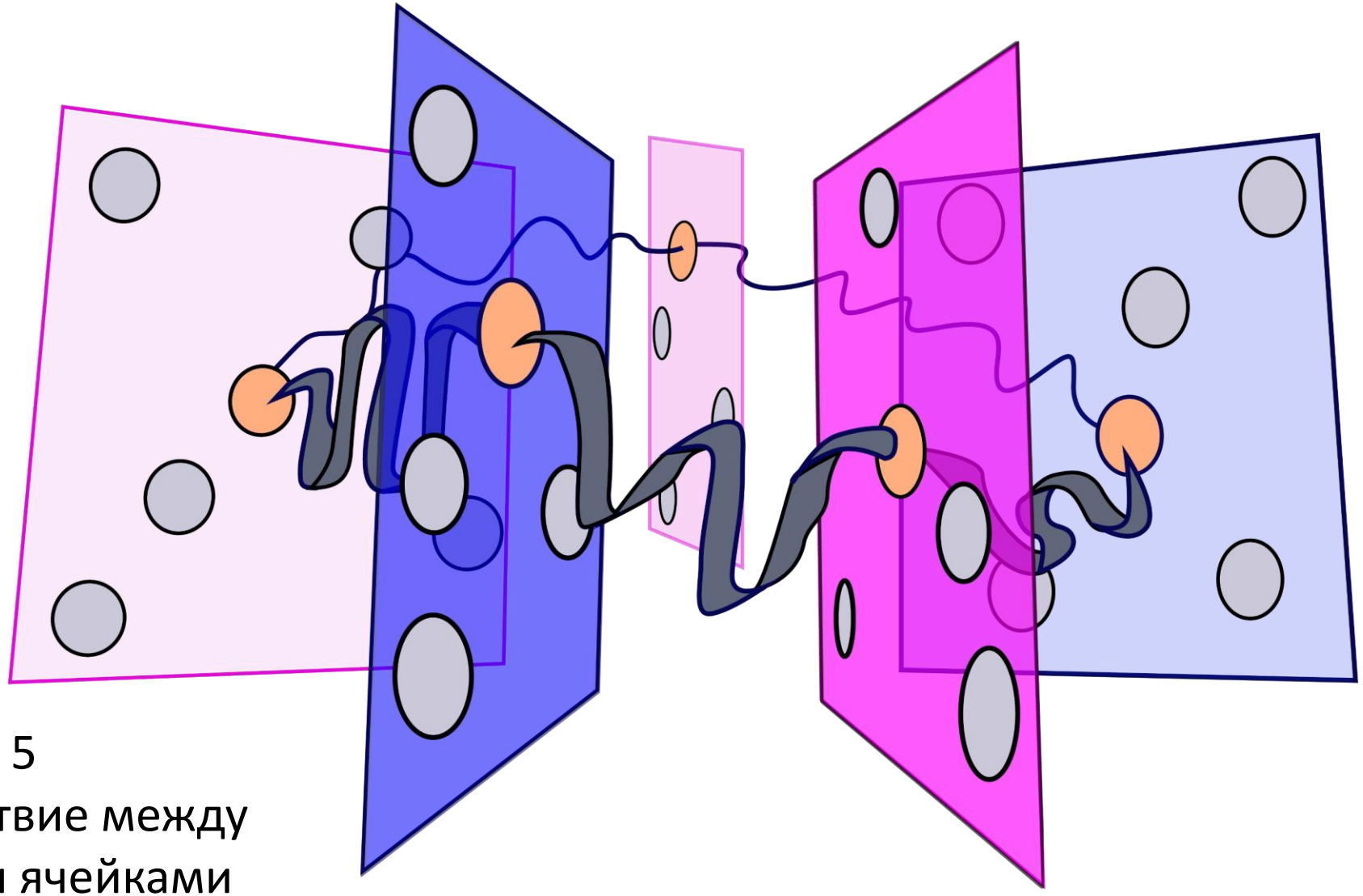
Возмущённые копии
одного и того же атома



P = 5

Выбираем атомы с одинаковым индексом

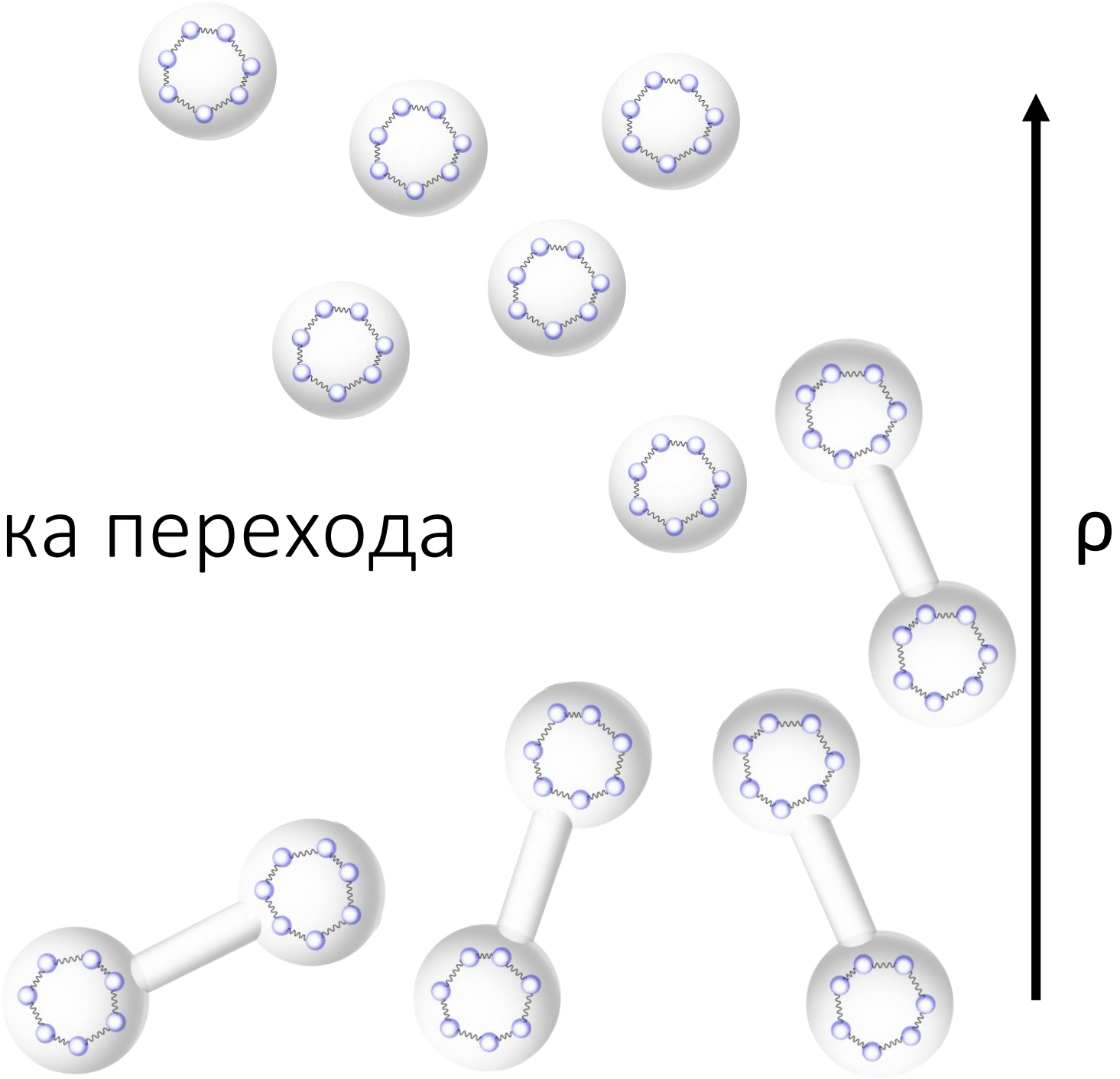
Path integrals. Визуализация



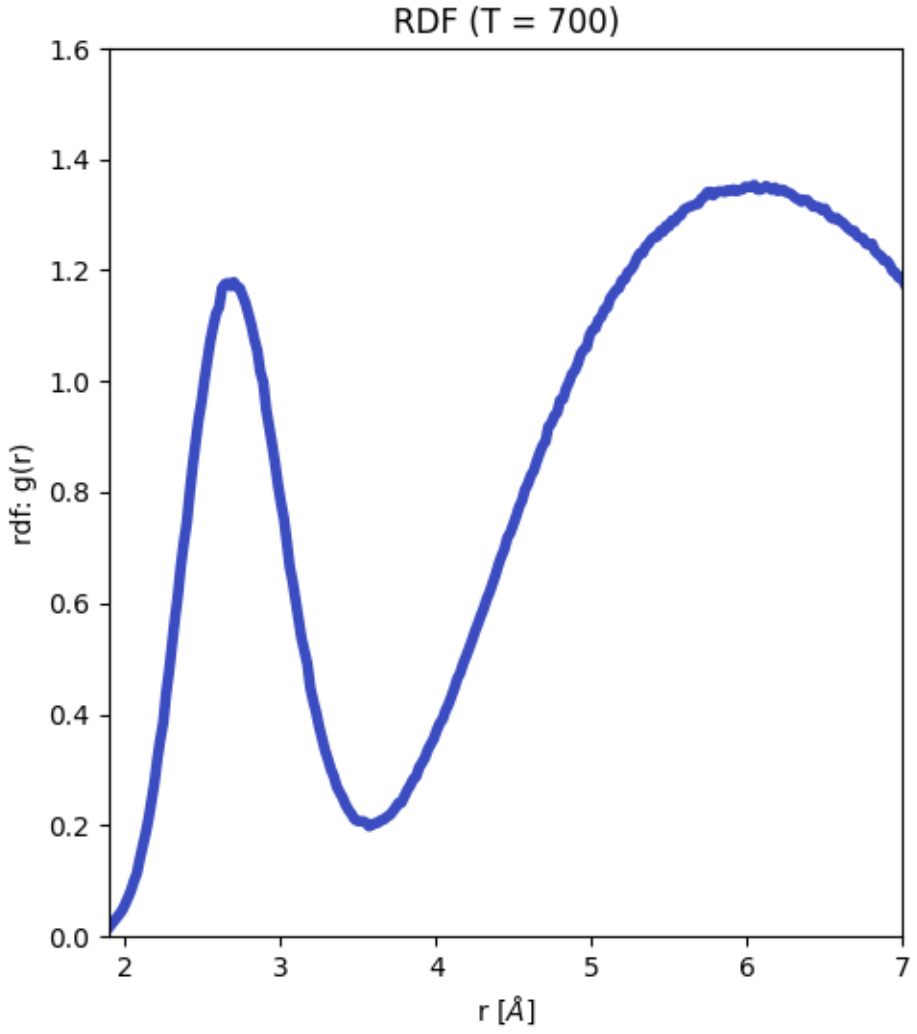
P = 5

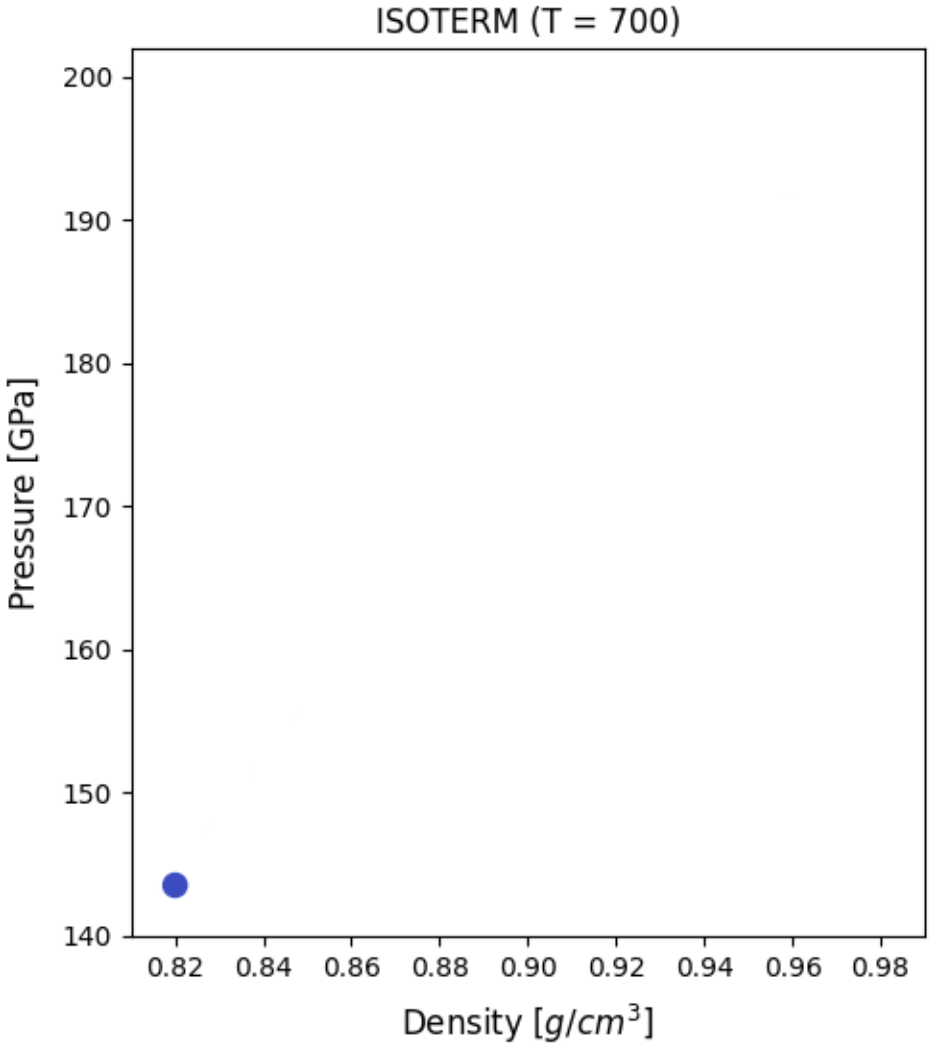
Взаимодействие между расчетными ячейками

(3) Термодинамика перехода

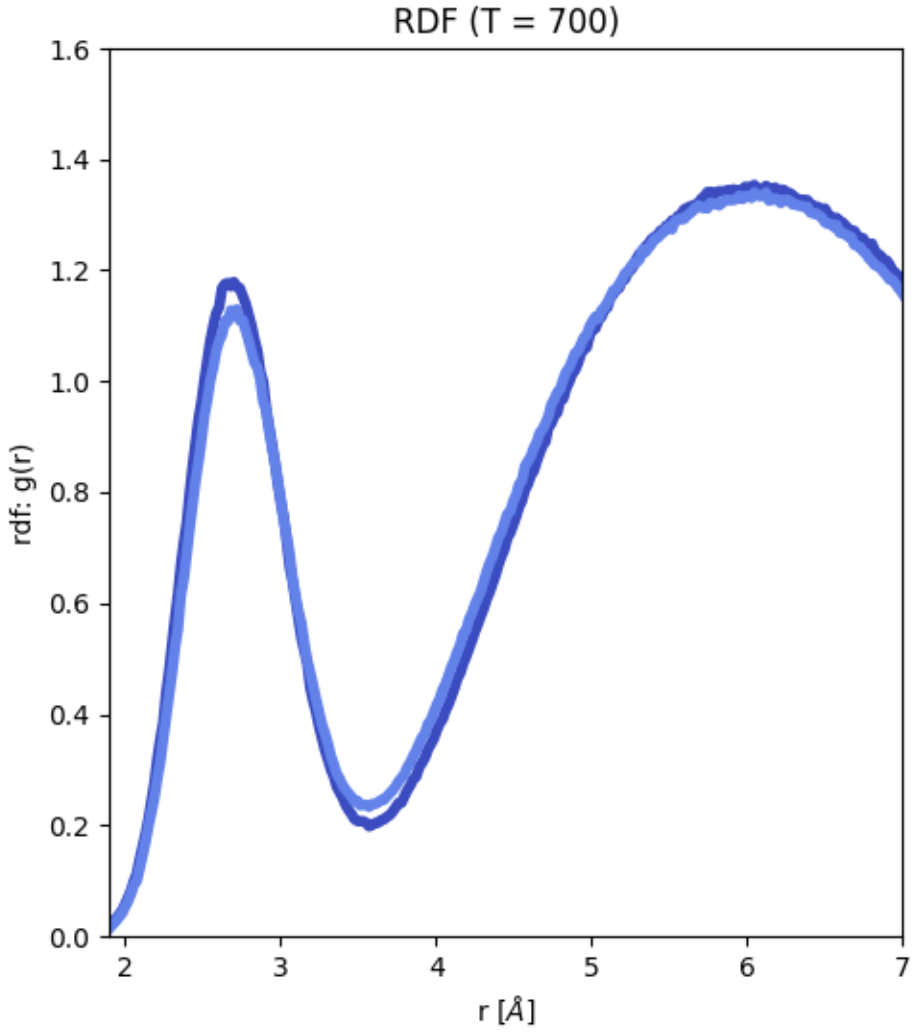


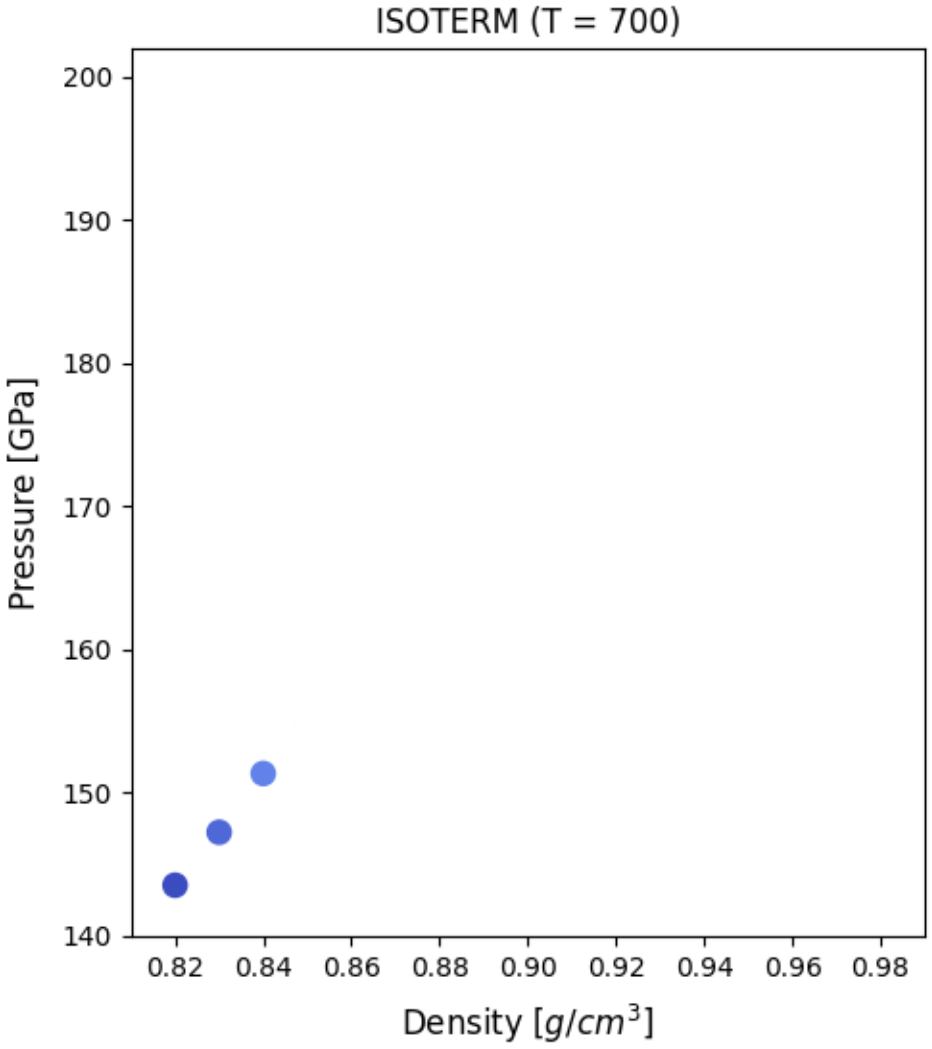
Радиальные функции распределения



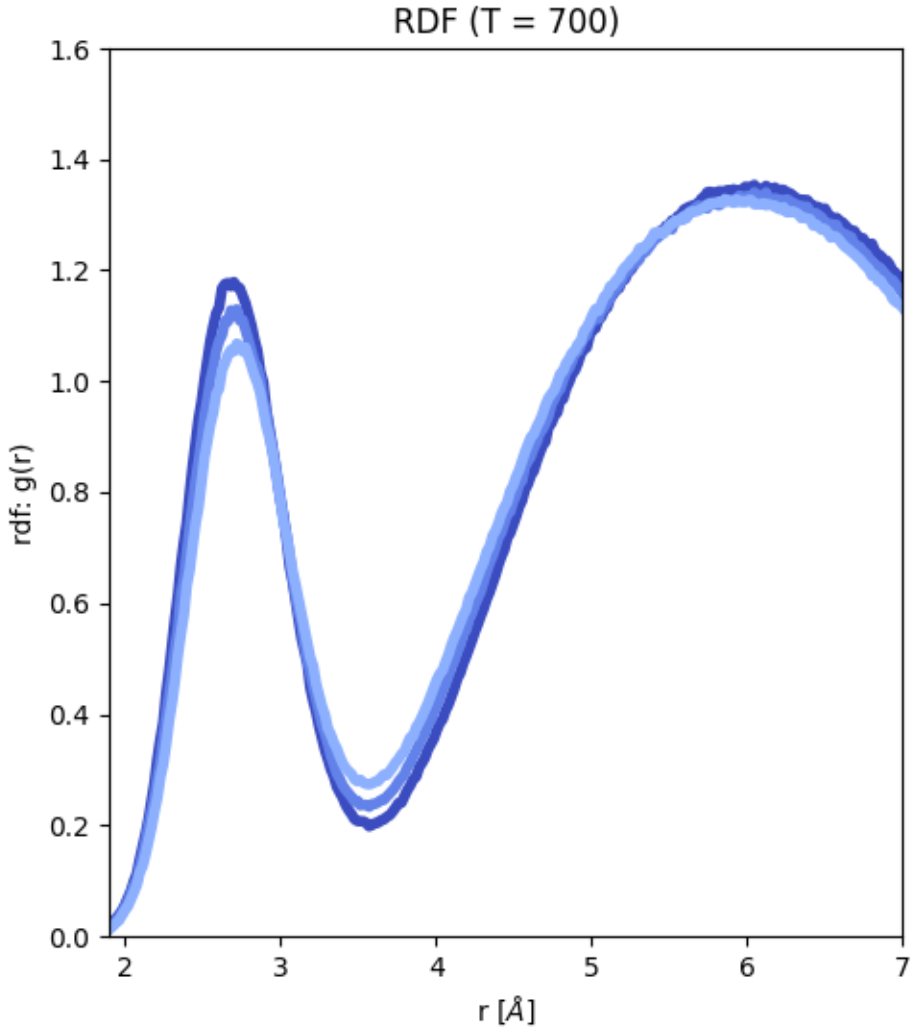


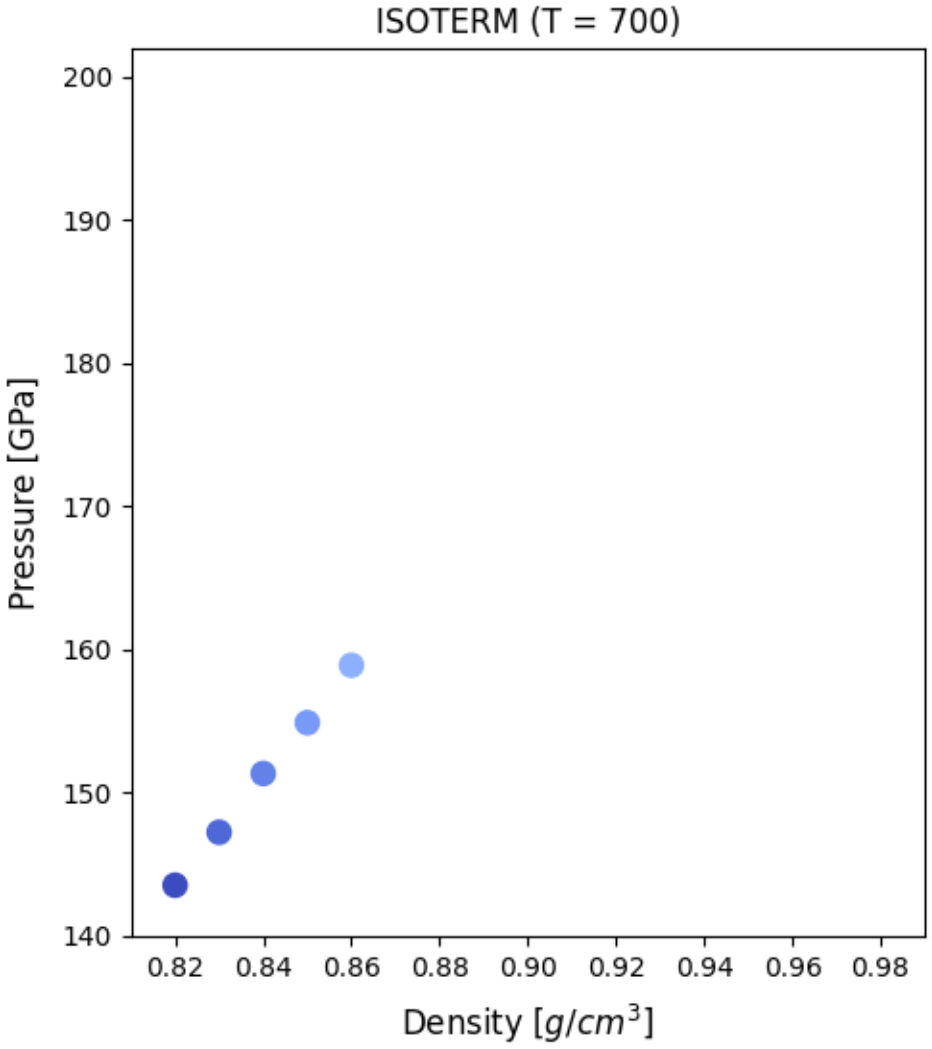
Радиальные функции распределения



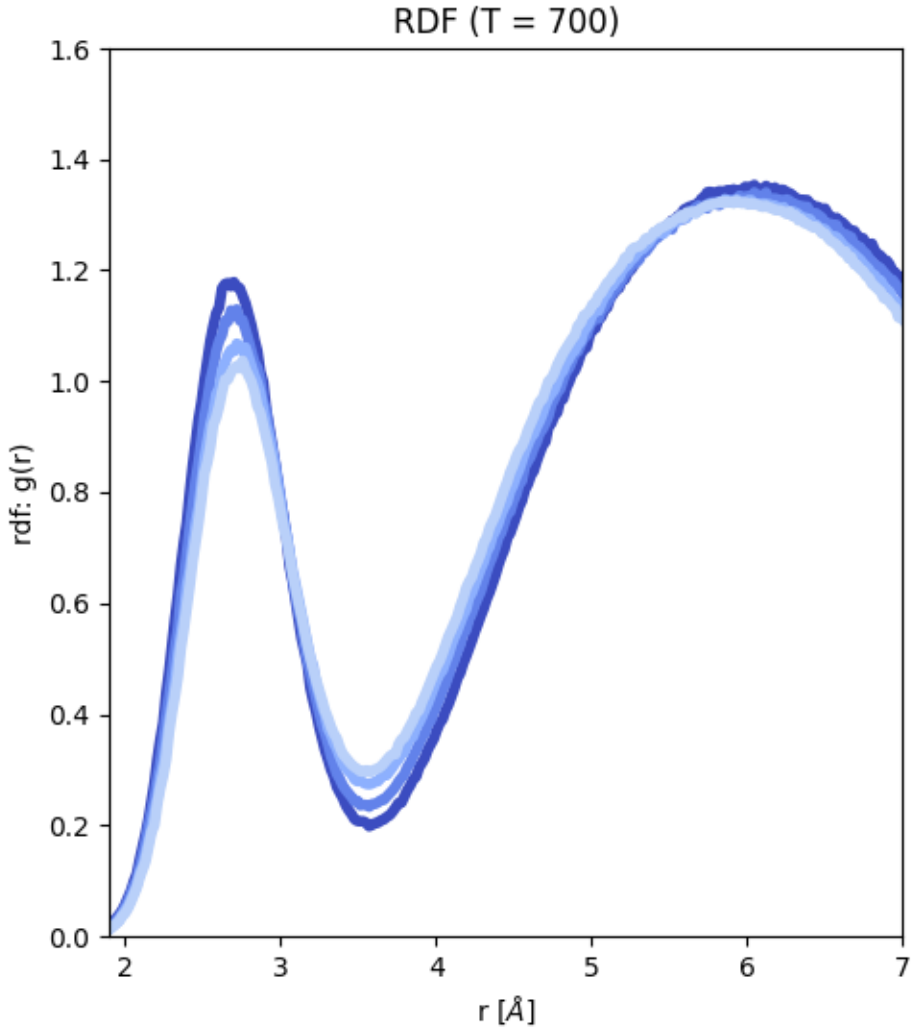


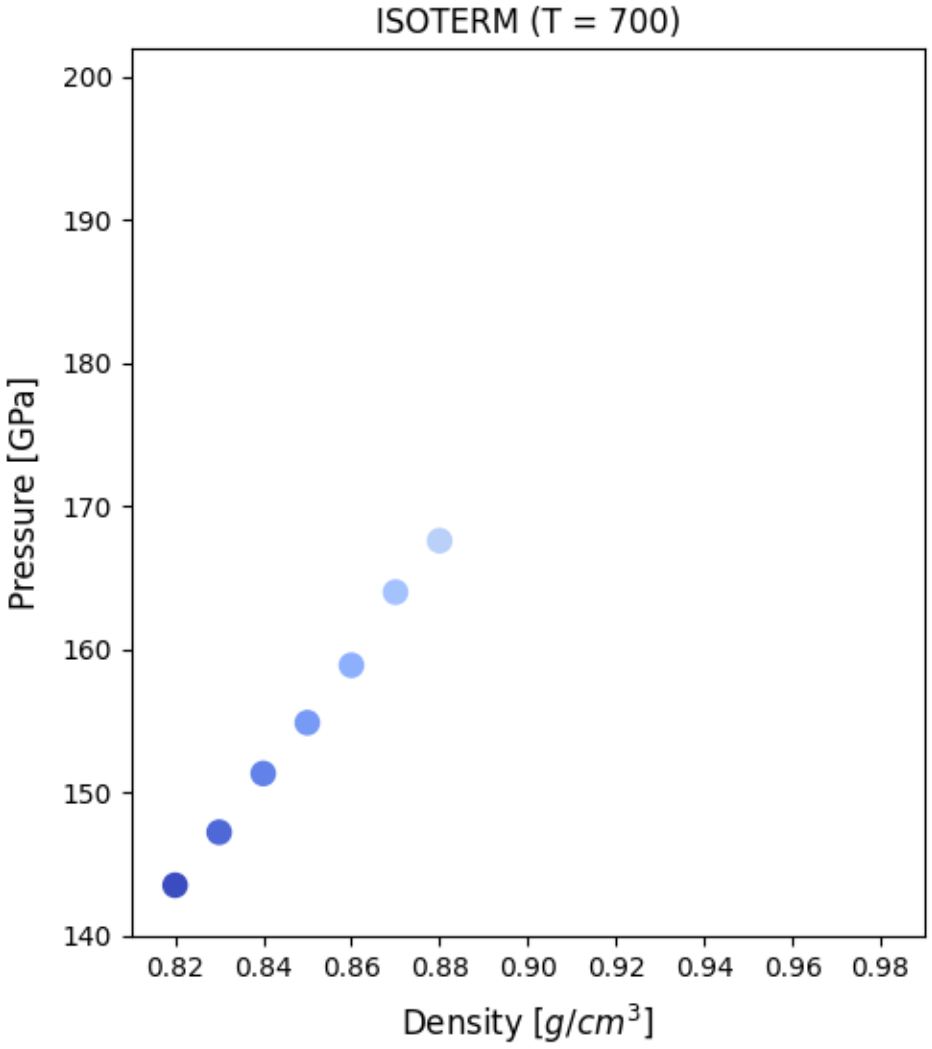
Радиальные функции распределения



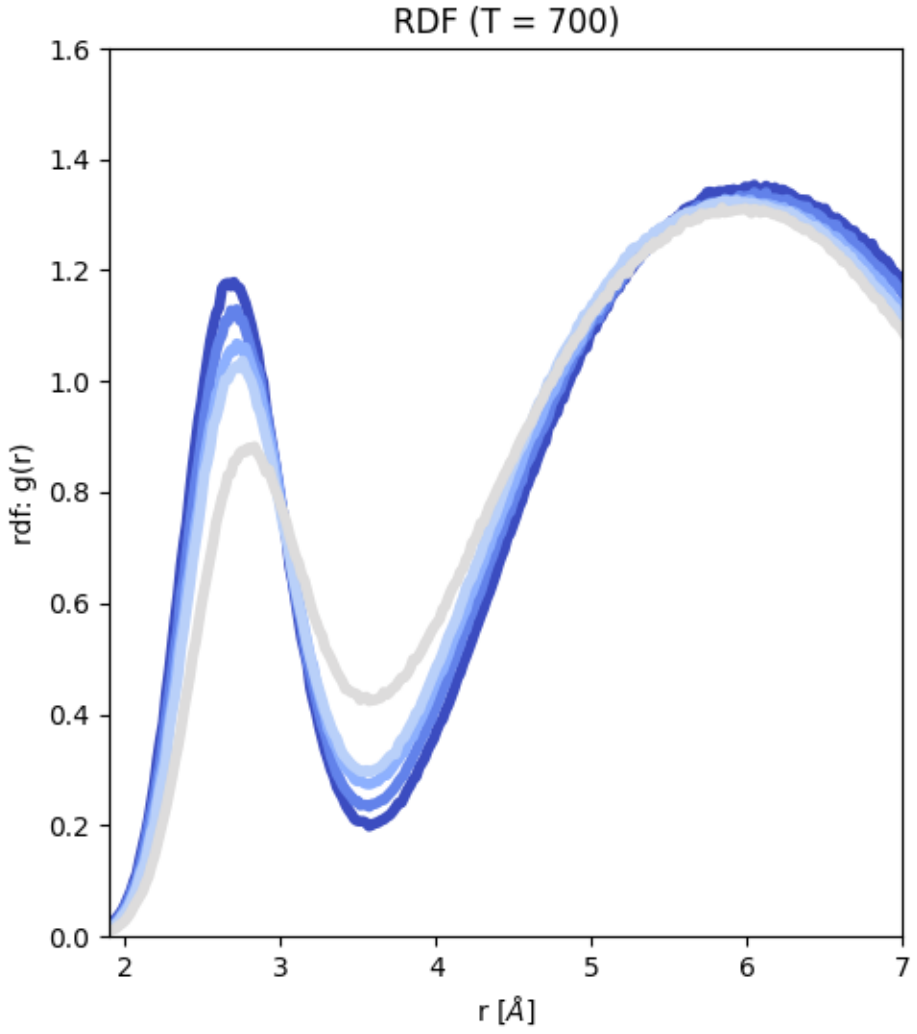


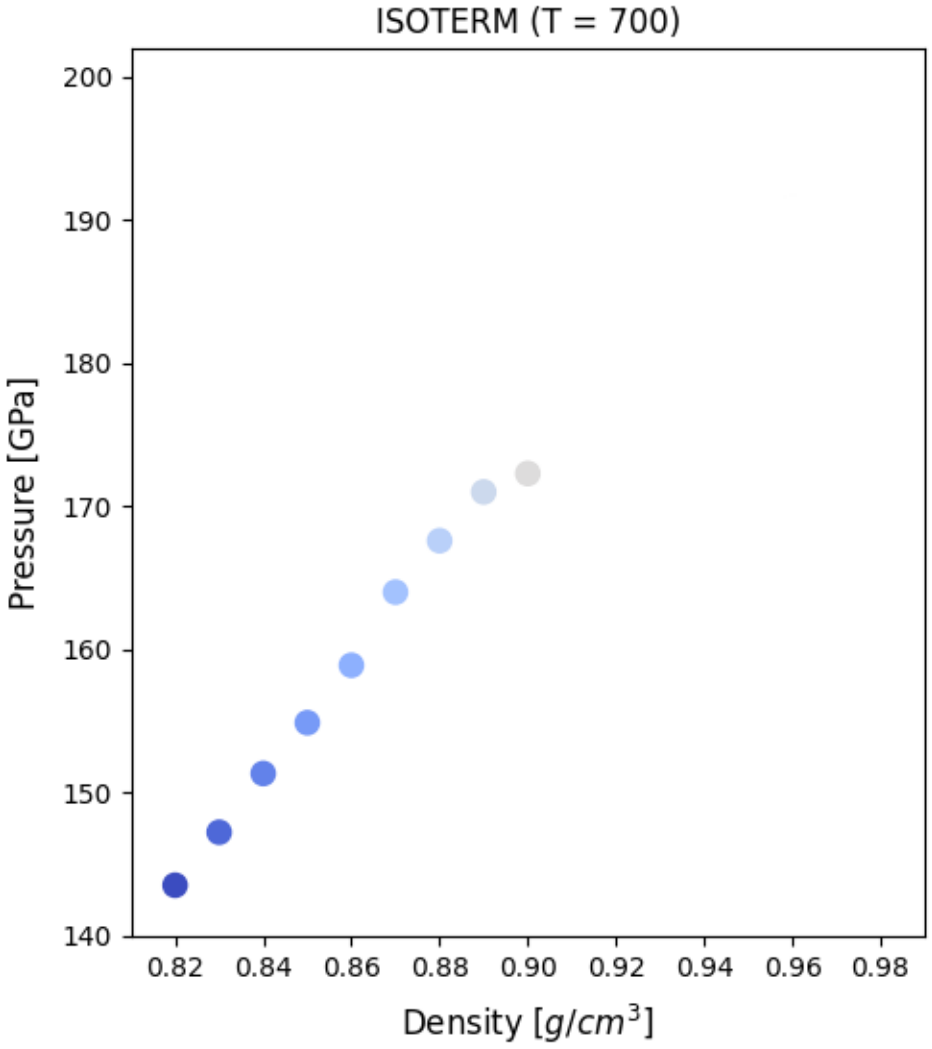
Радиальные функции распределения



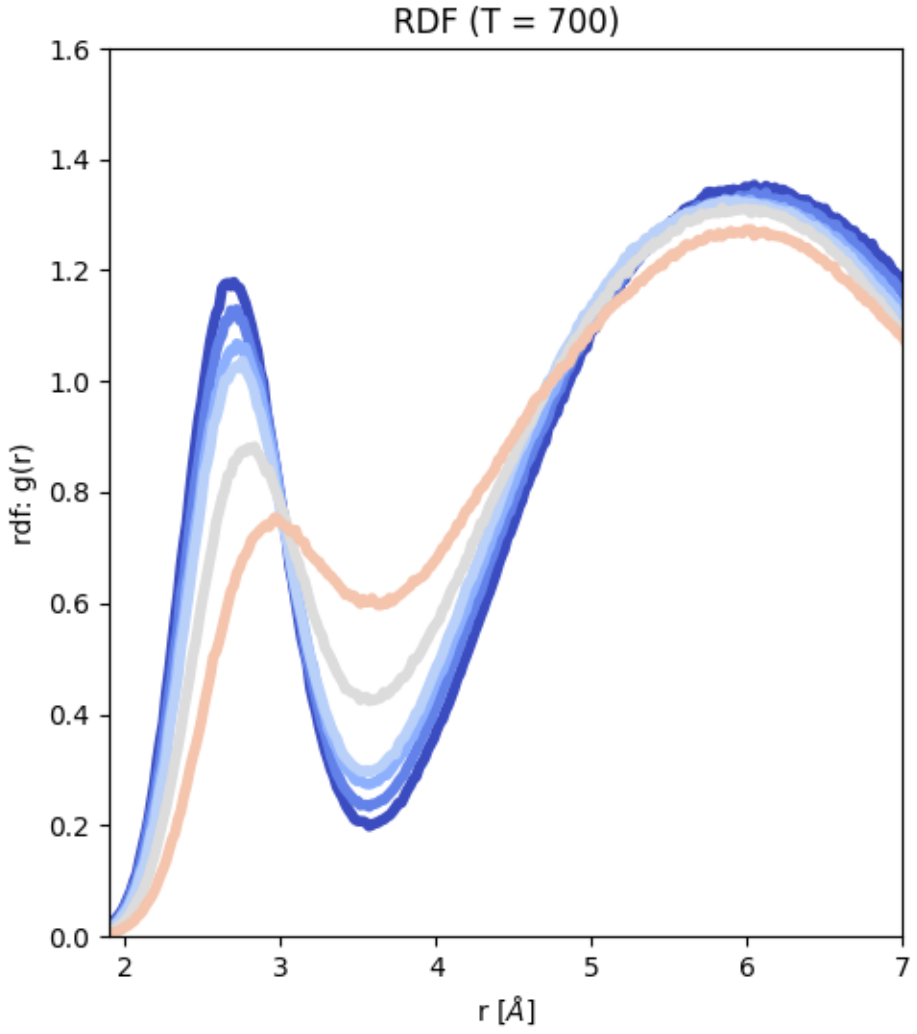


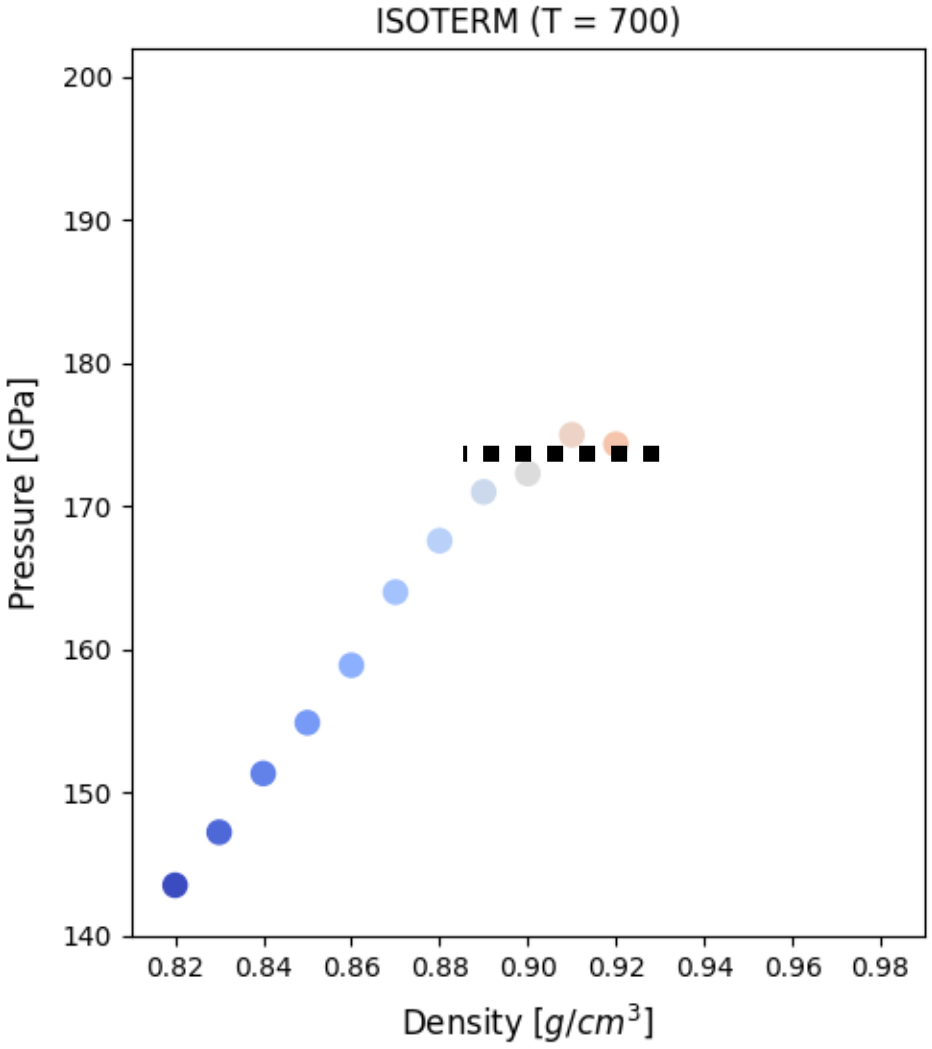
Радиальные функции распределения



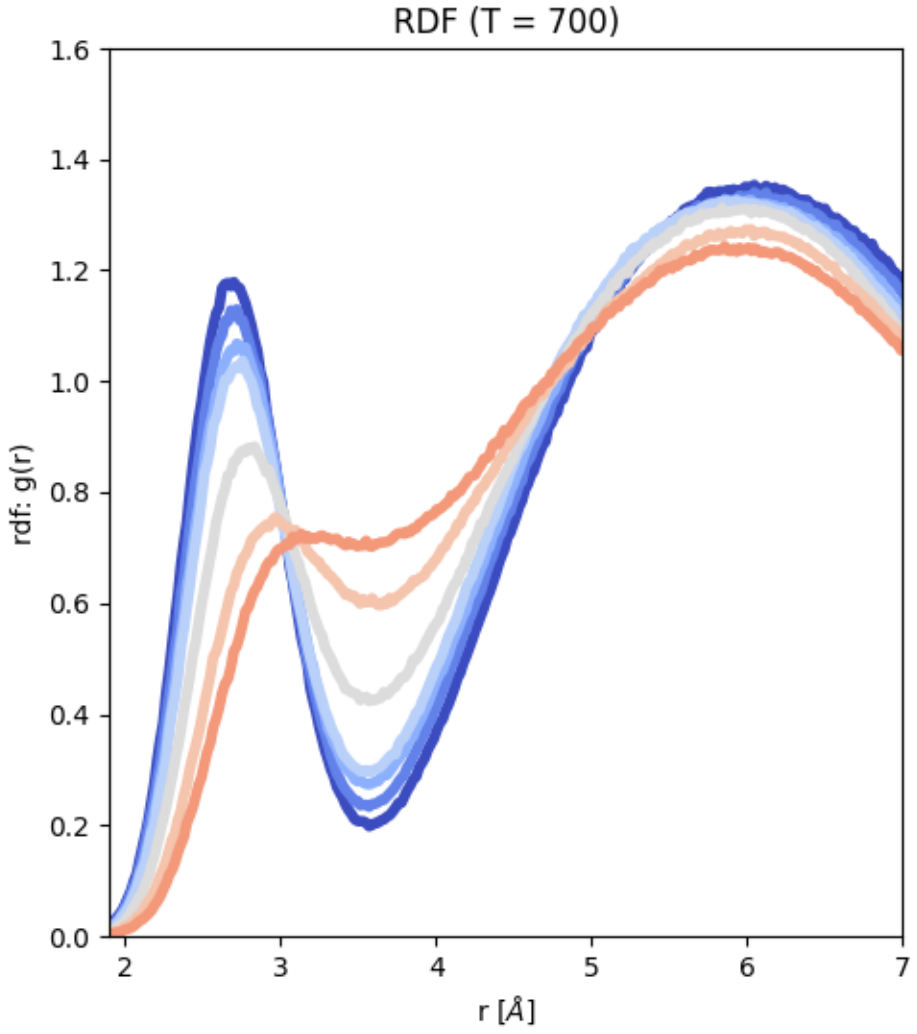


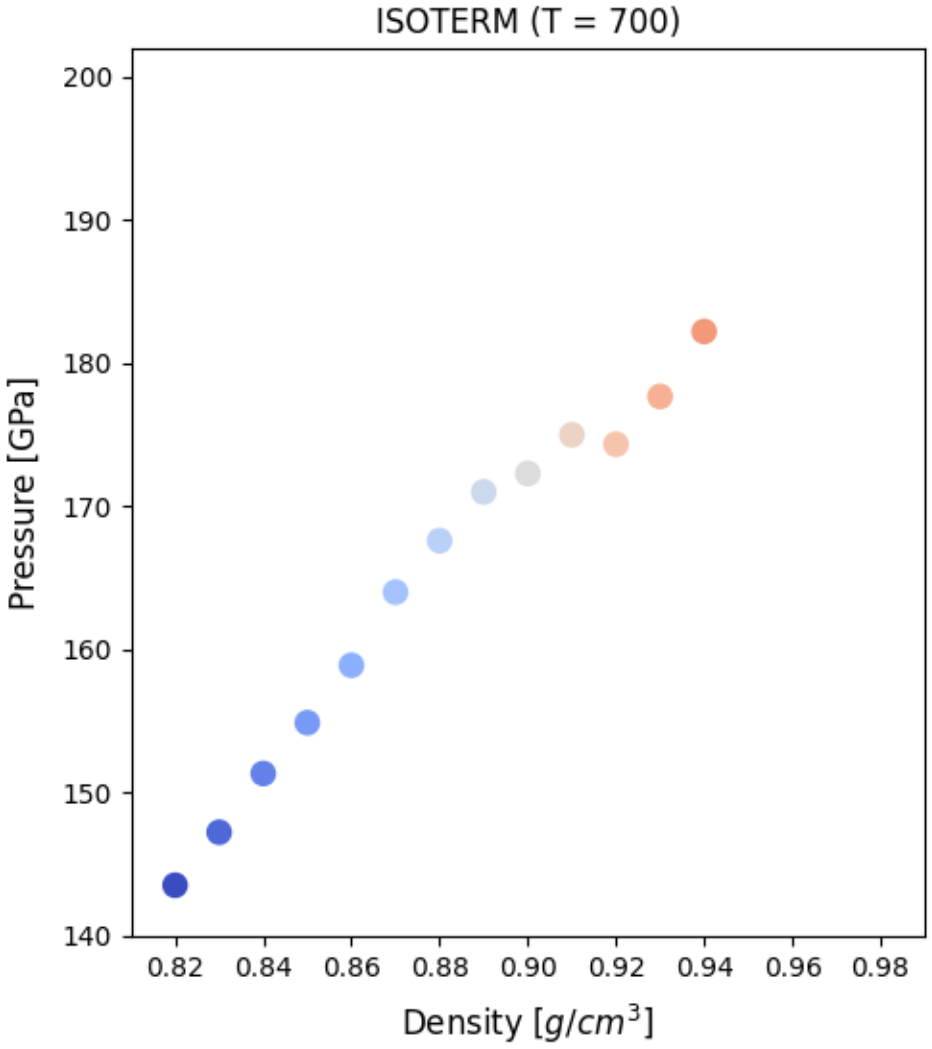
Радиальные функции распределения



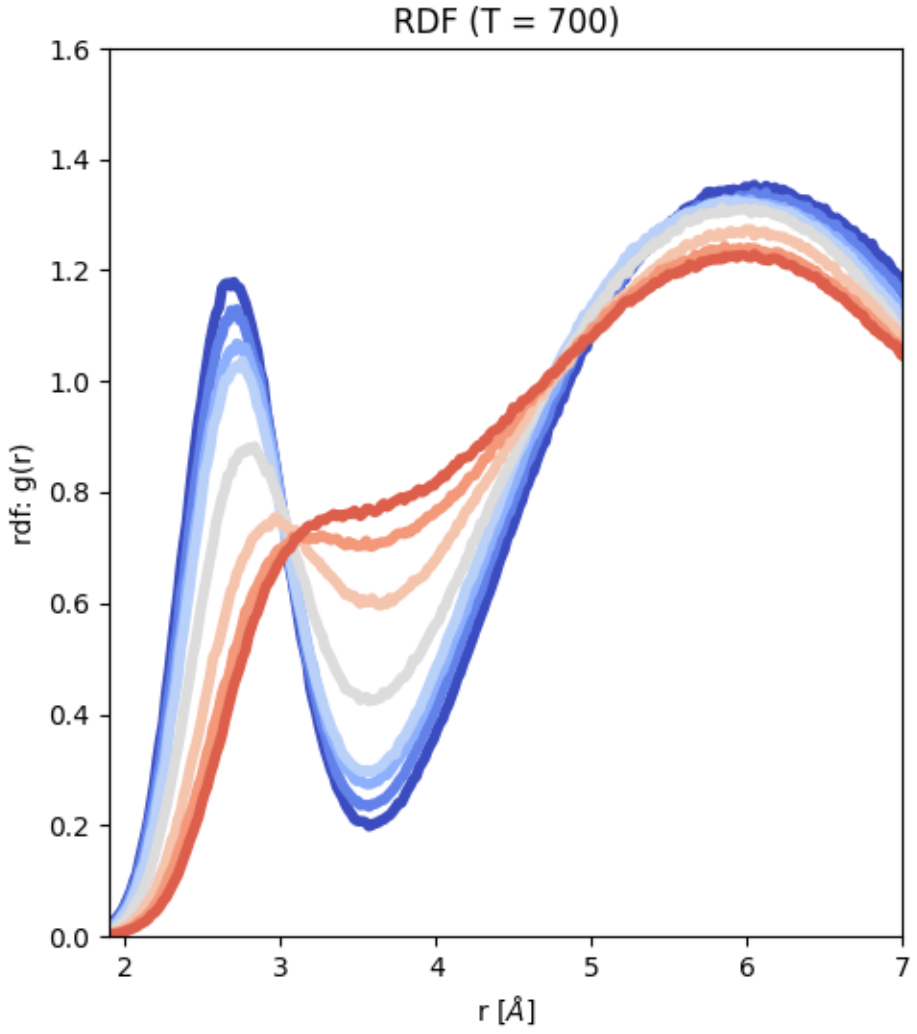


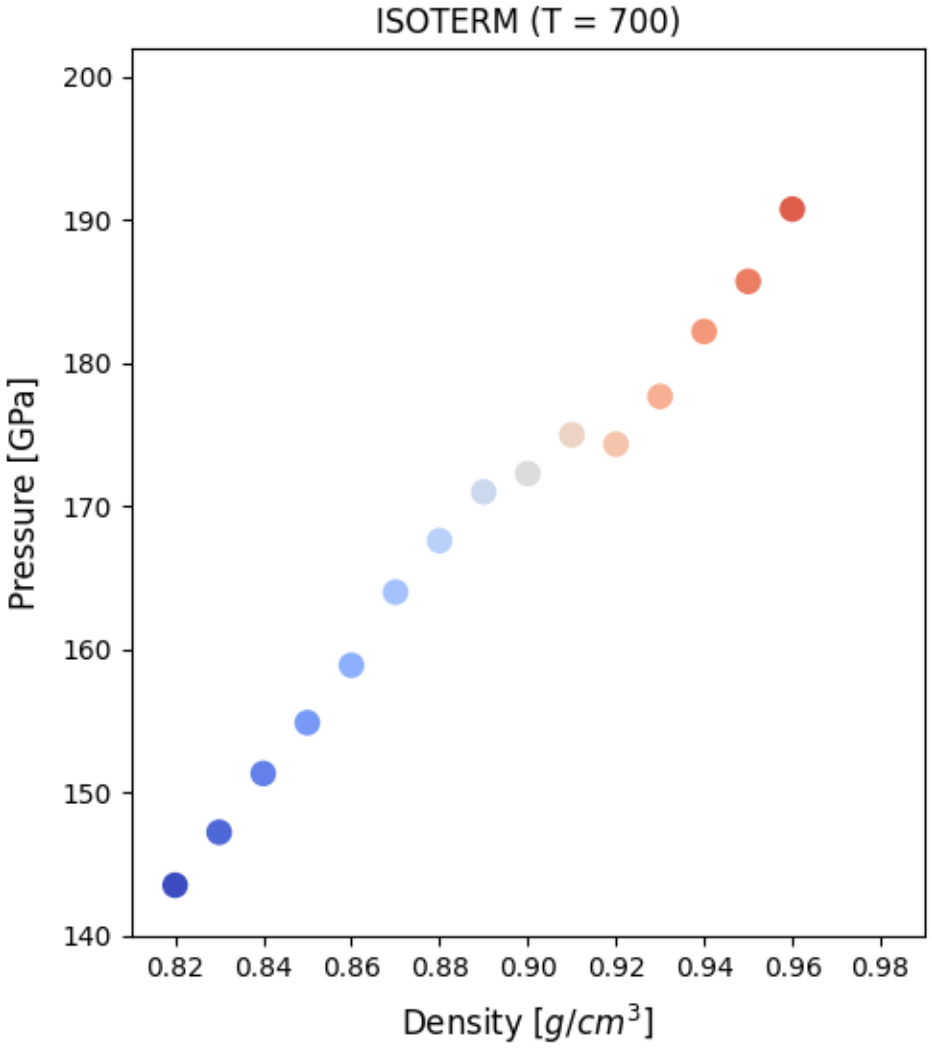
Радиальные функции распределения



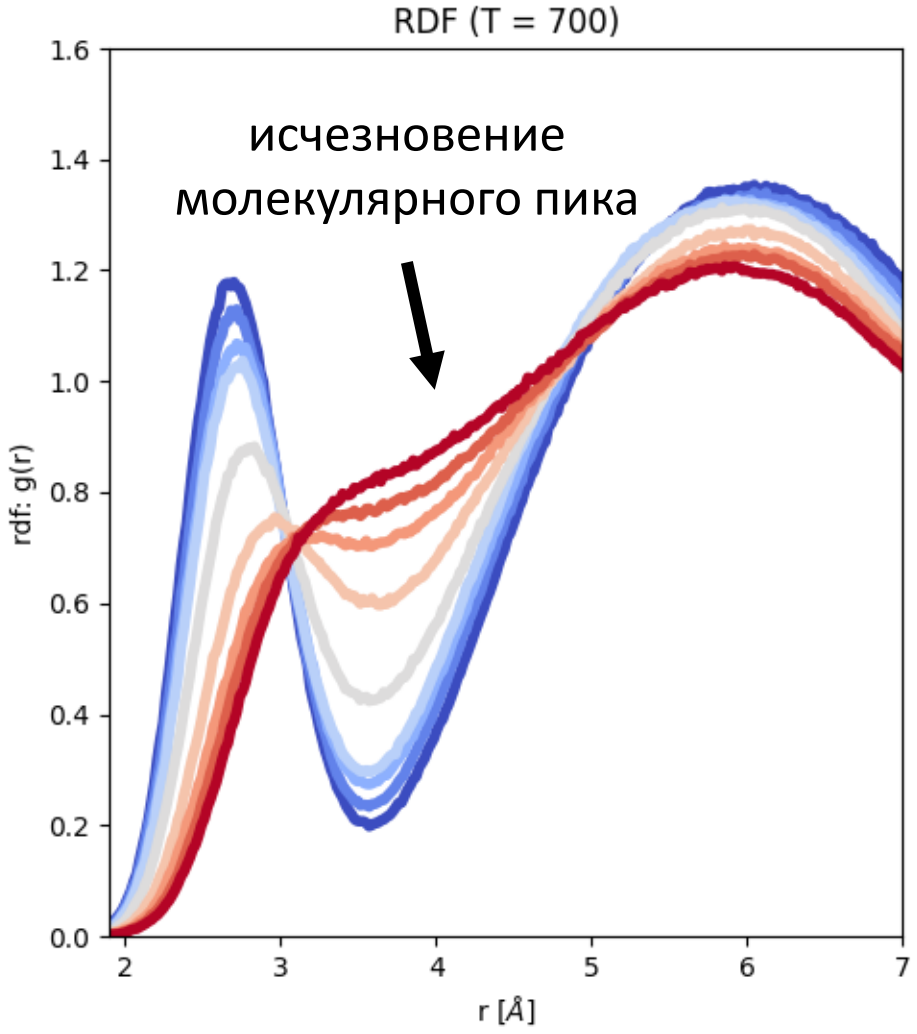


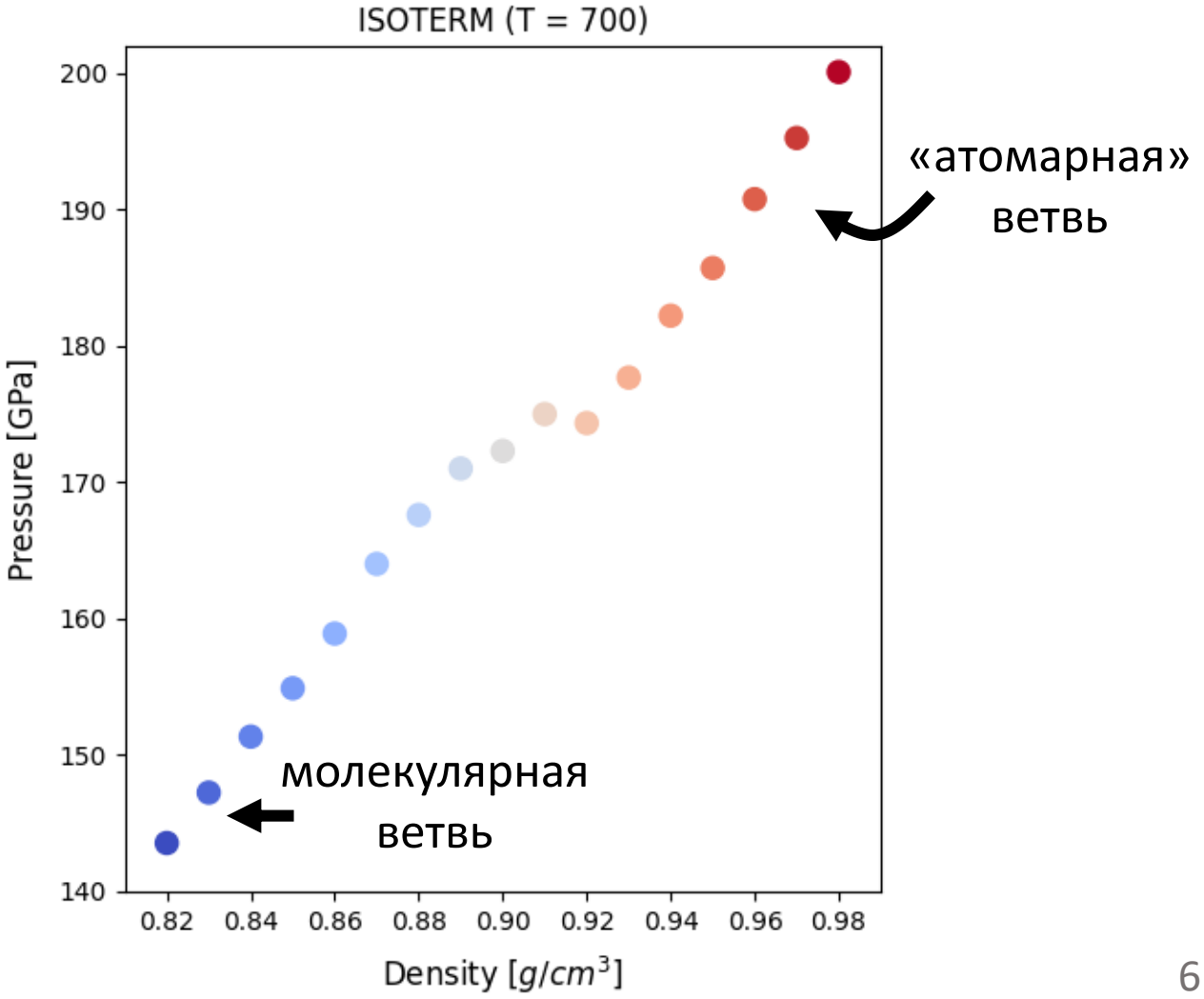
Радиальные функции распределения



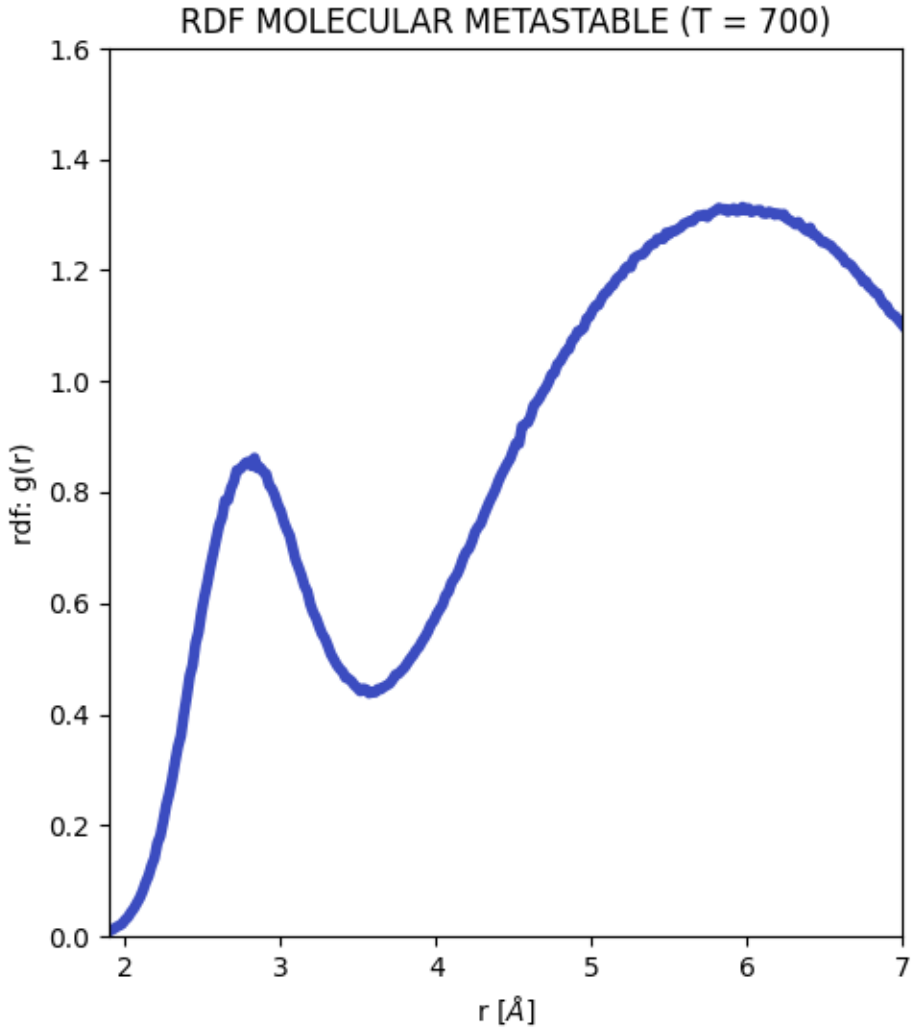


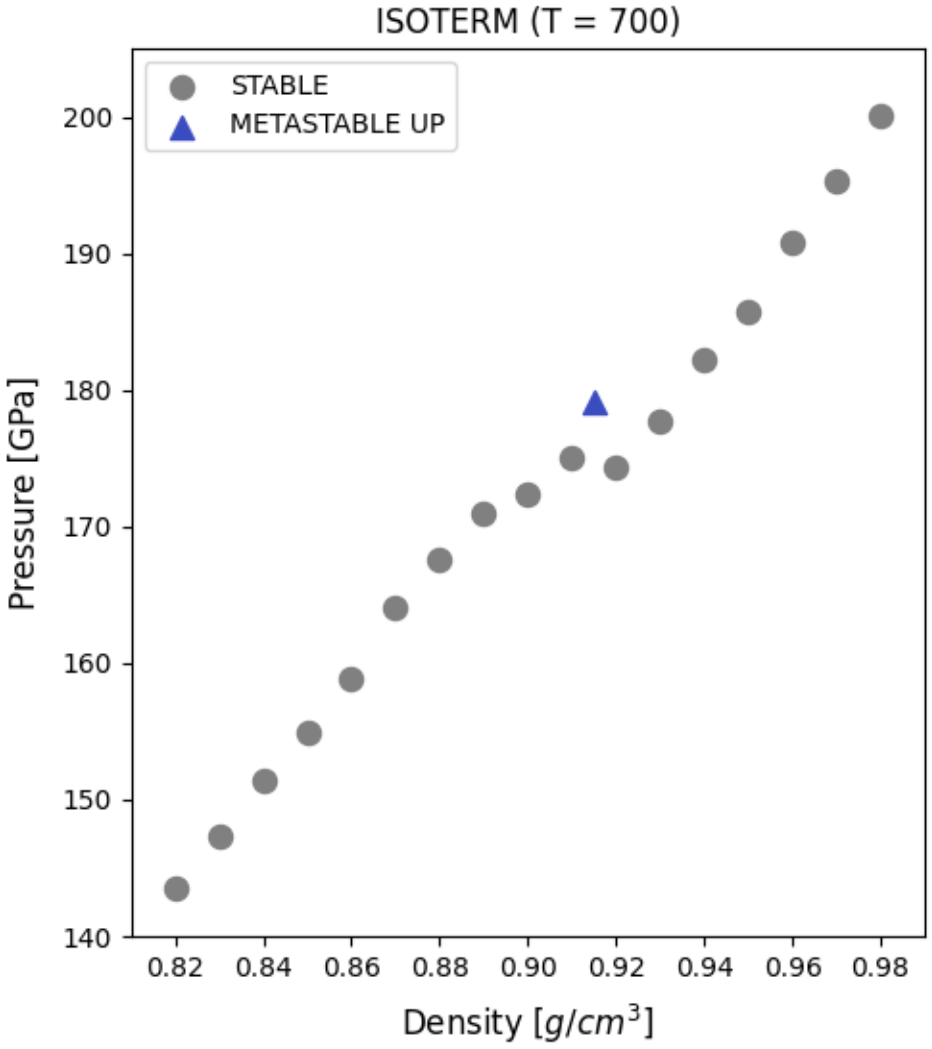
Радиальные функции распределения (700К)



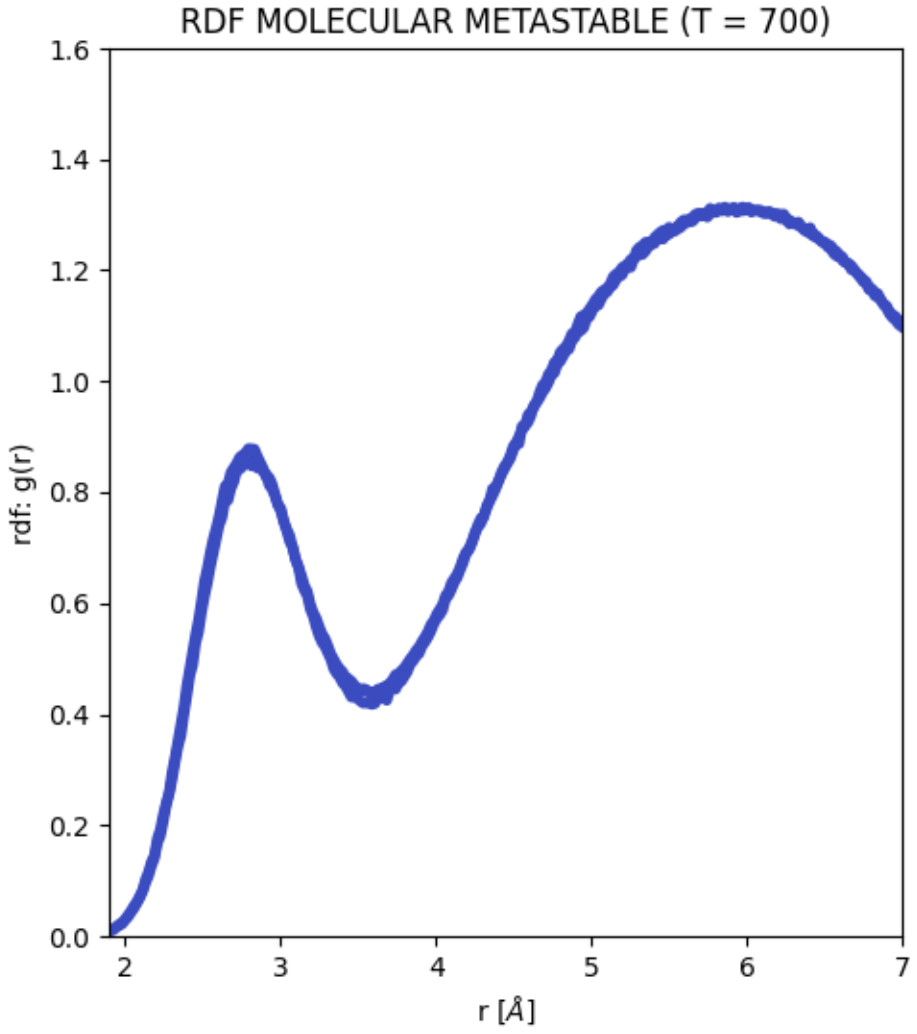


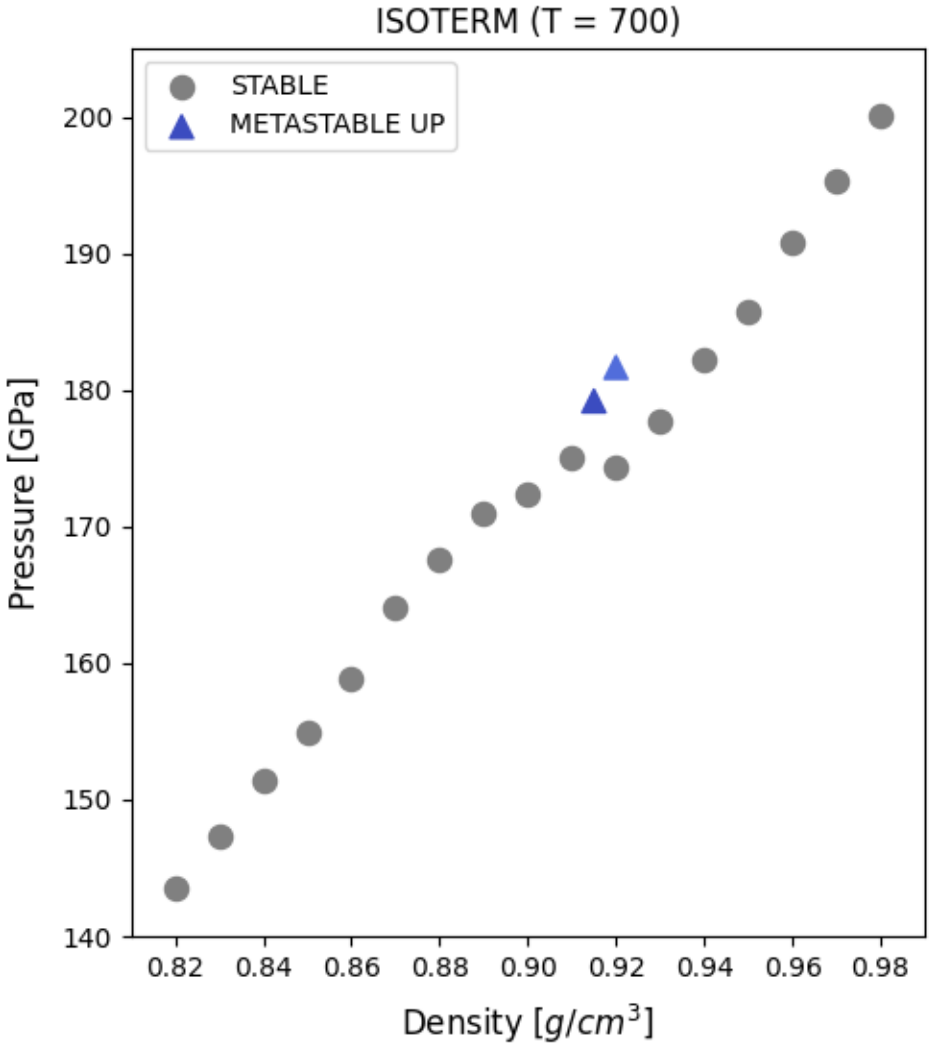
Метастабильные состояния (700К)



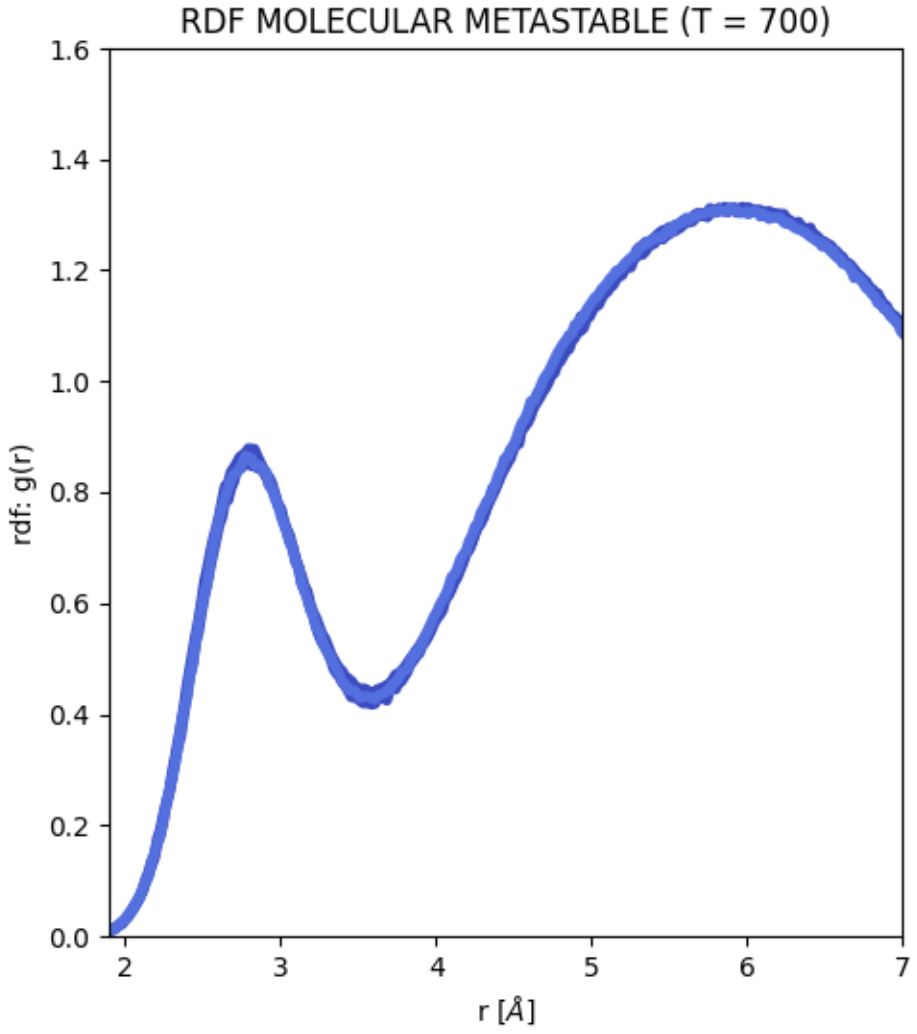


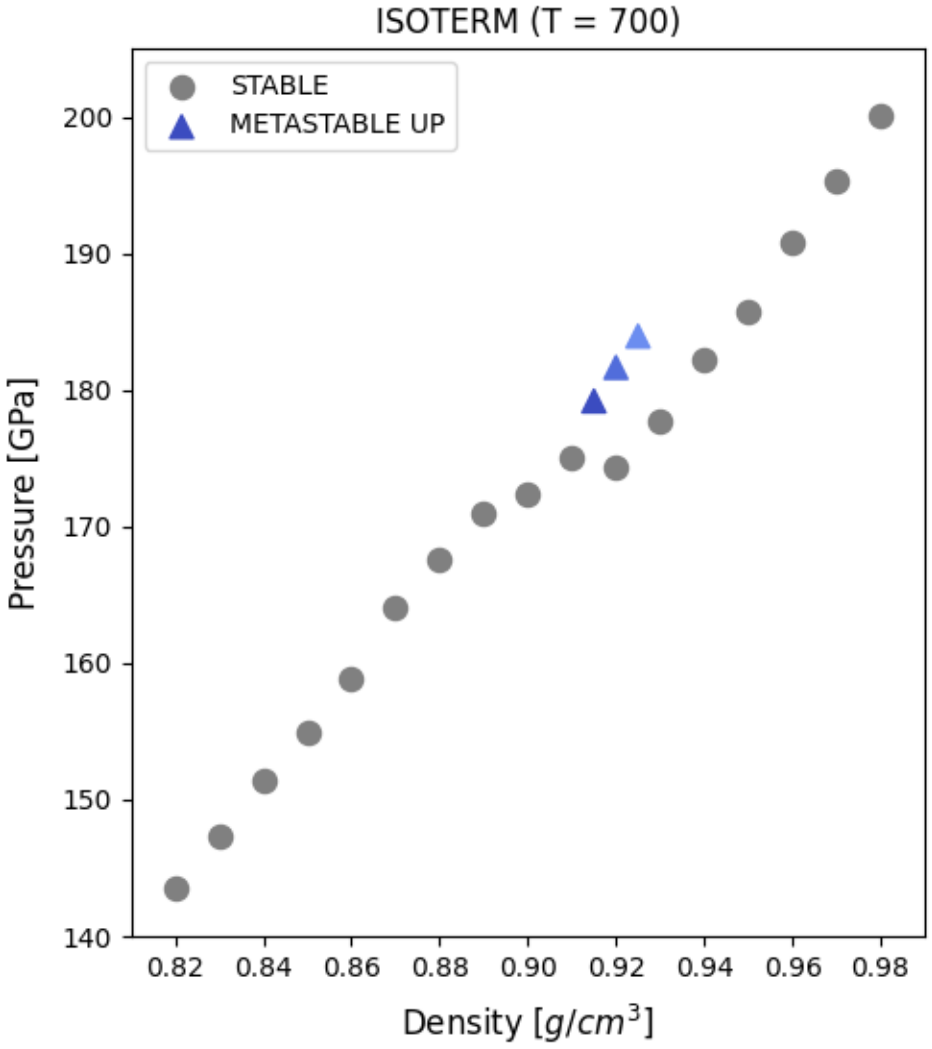
Метастабильные состояния (700К)



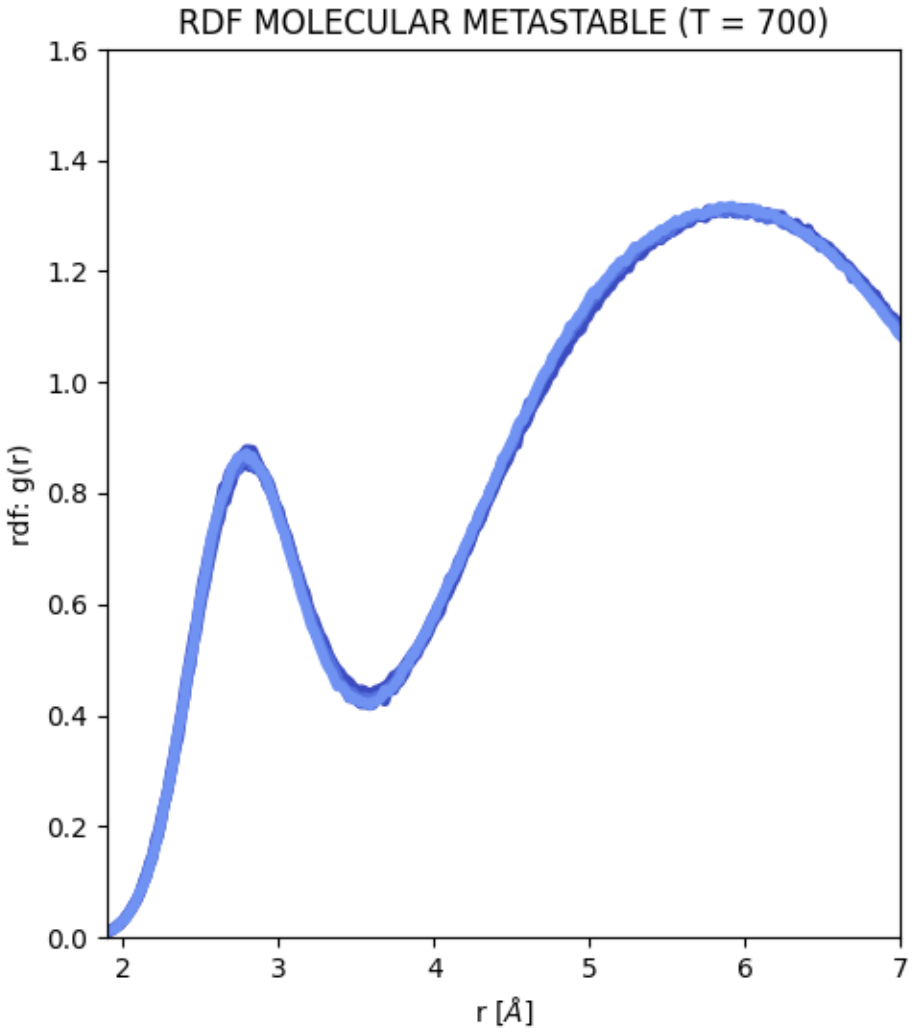


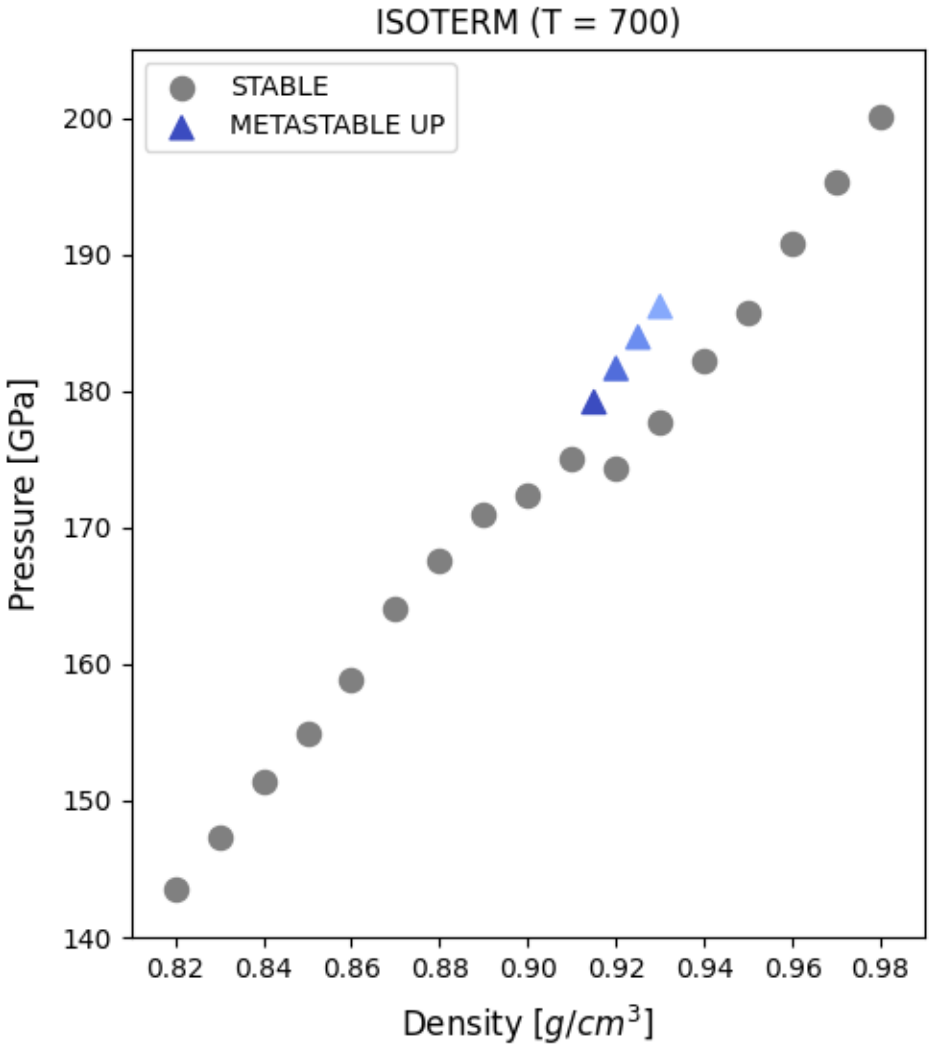
Метастабильные состояния (700К)



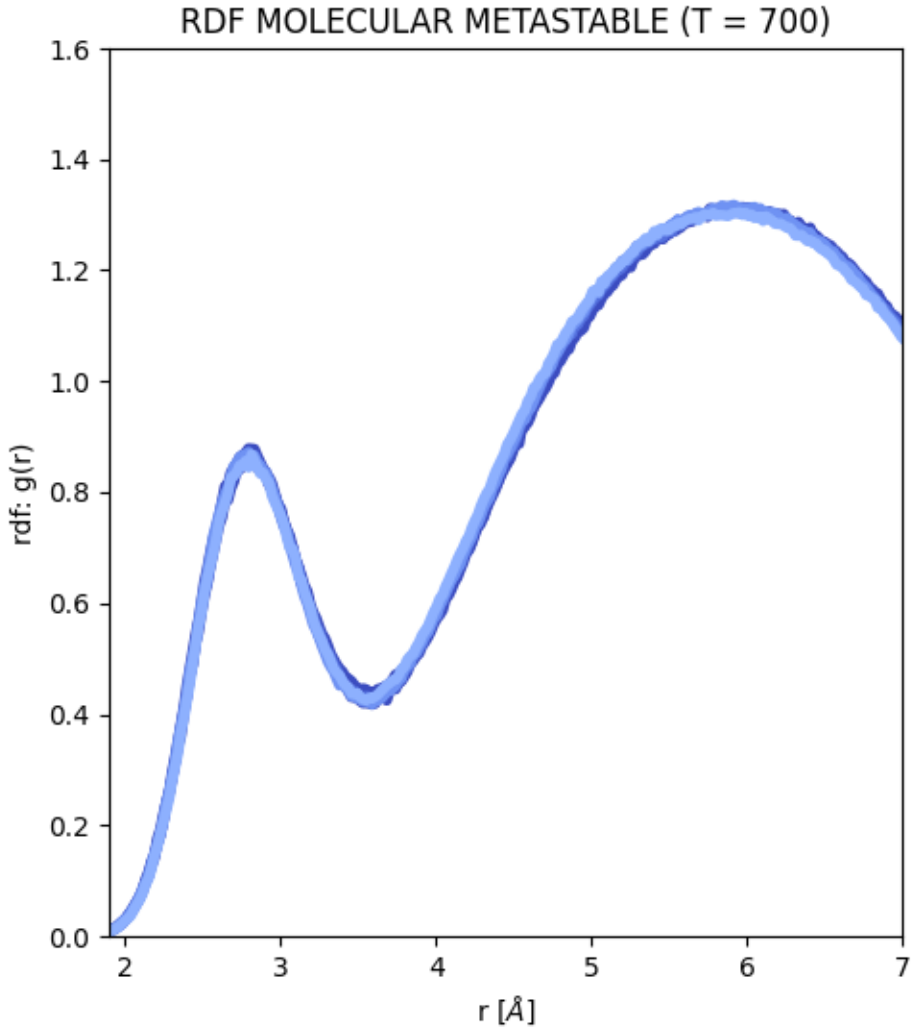


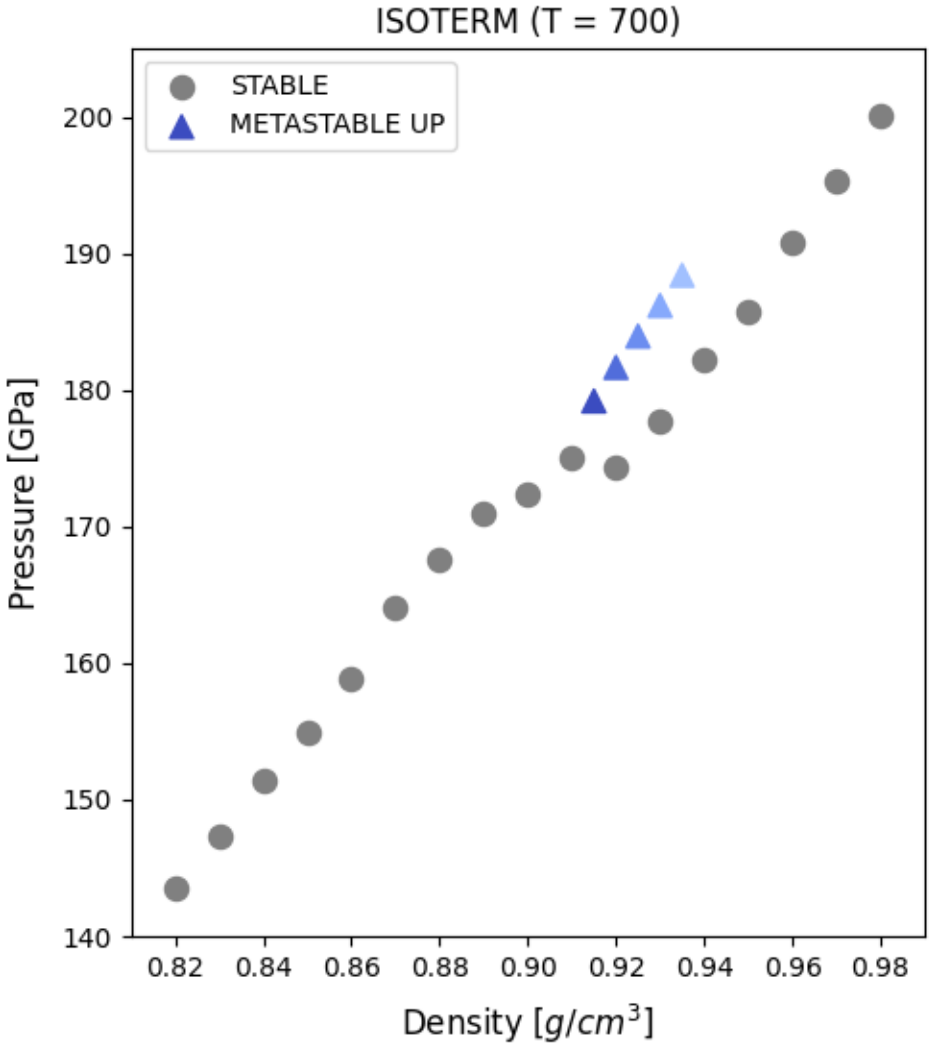
Метастабильные состояния (700К)



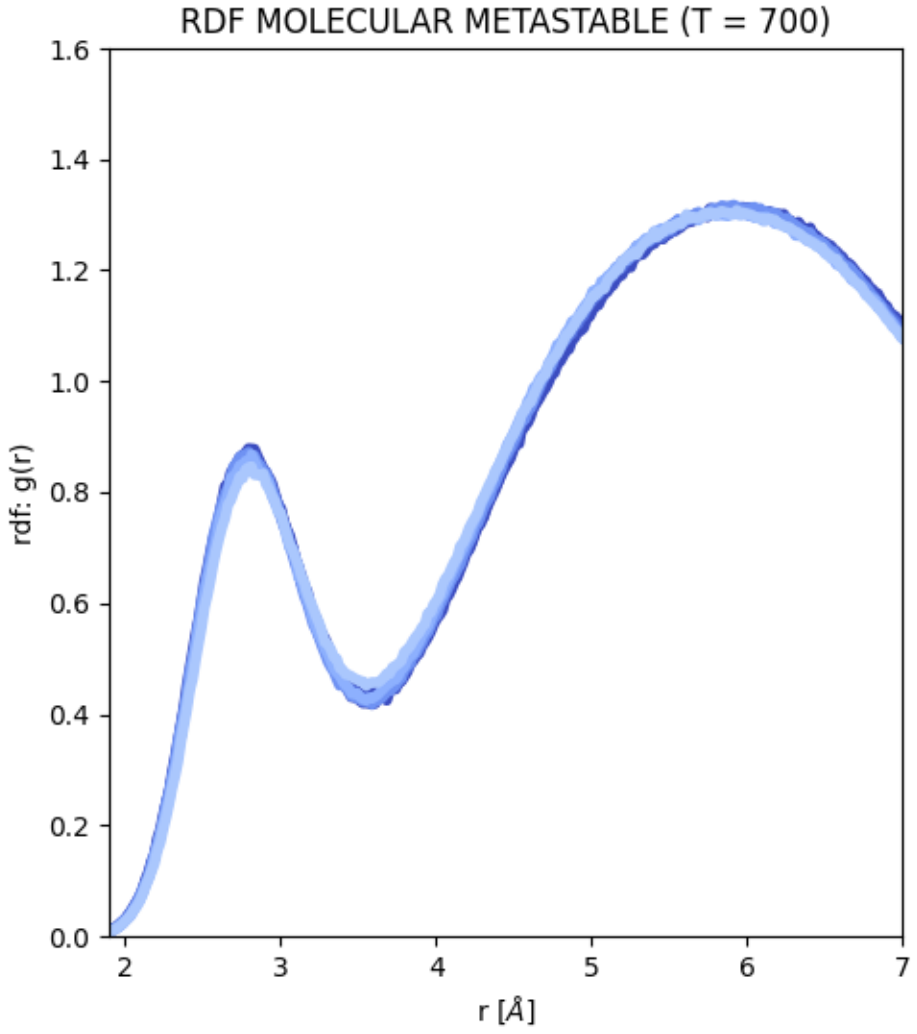


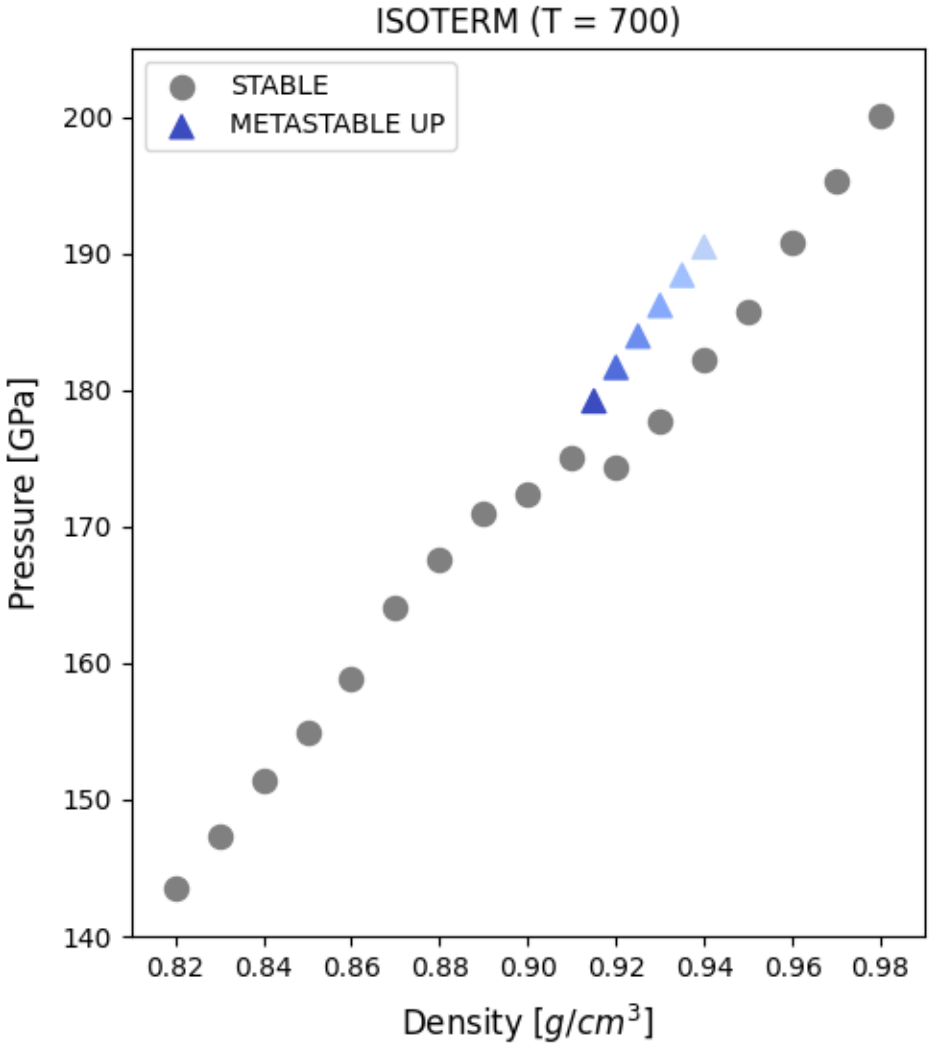
Метастабильные состояния (700К)



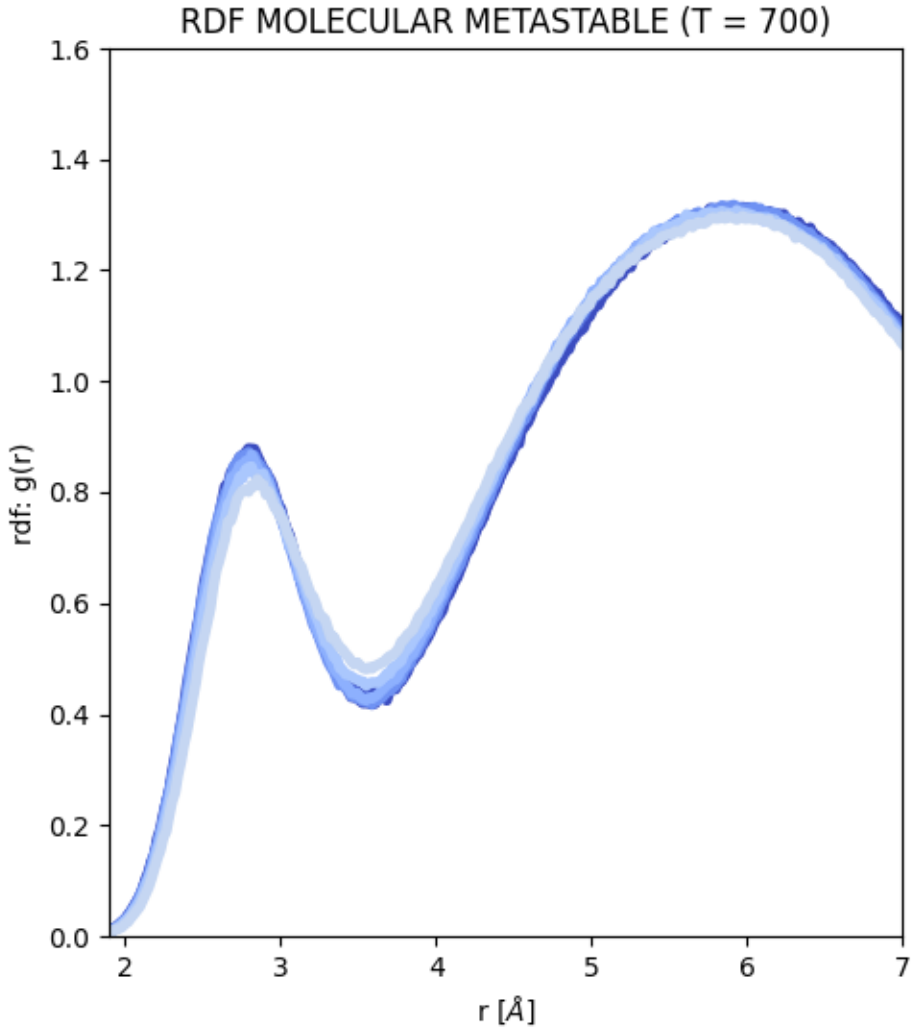


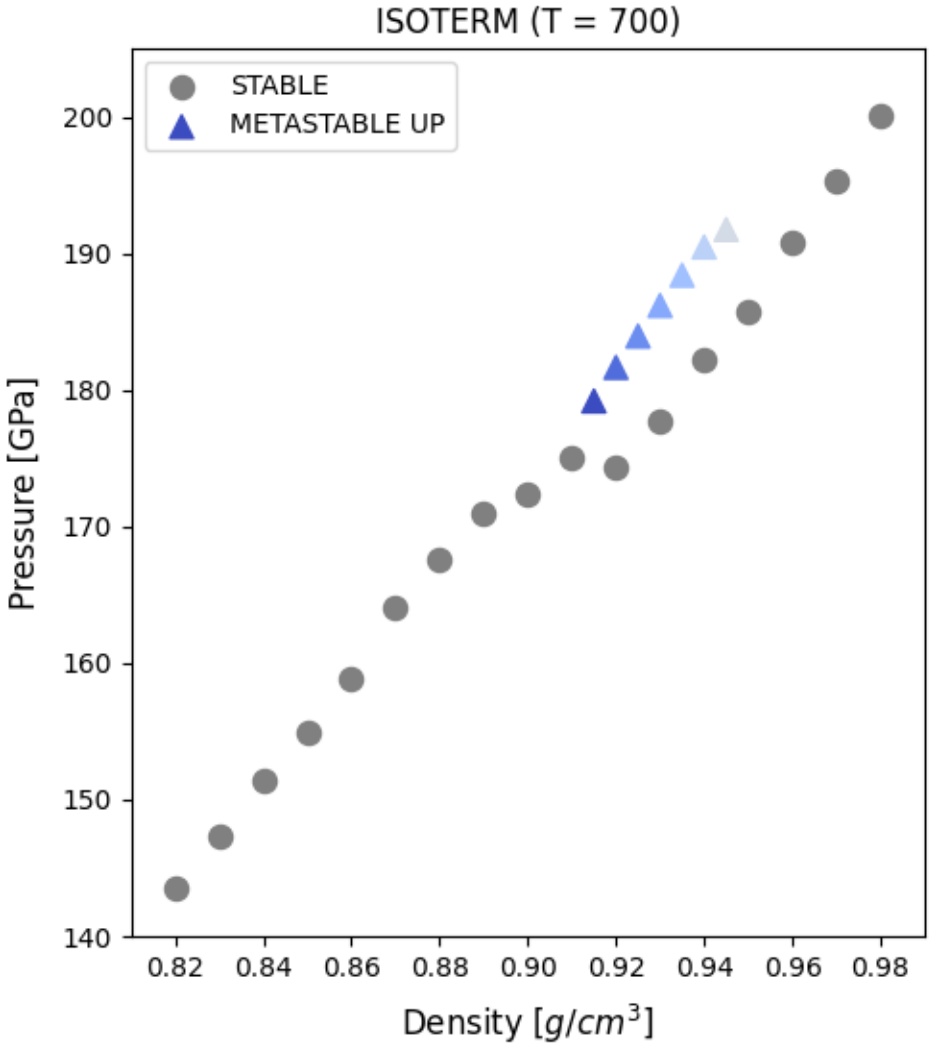
Метастабильные состояния (700К)



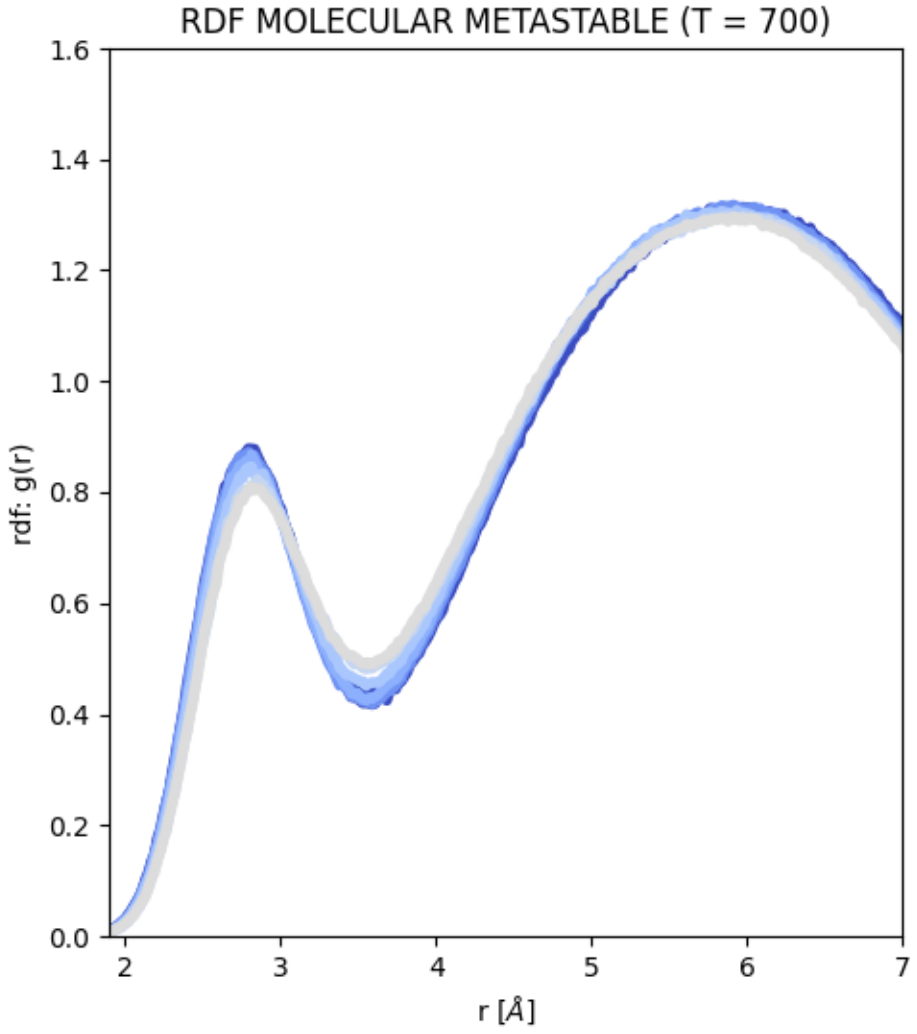


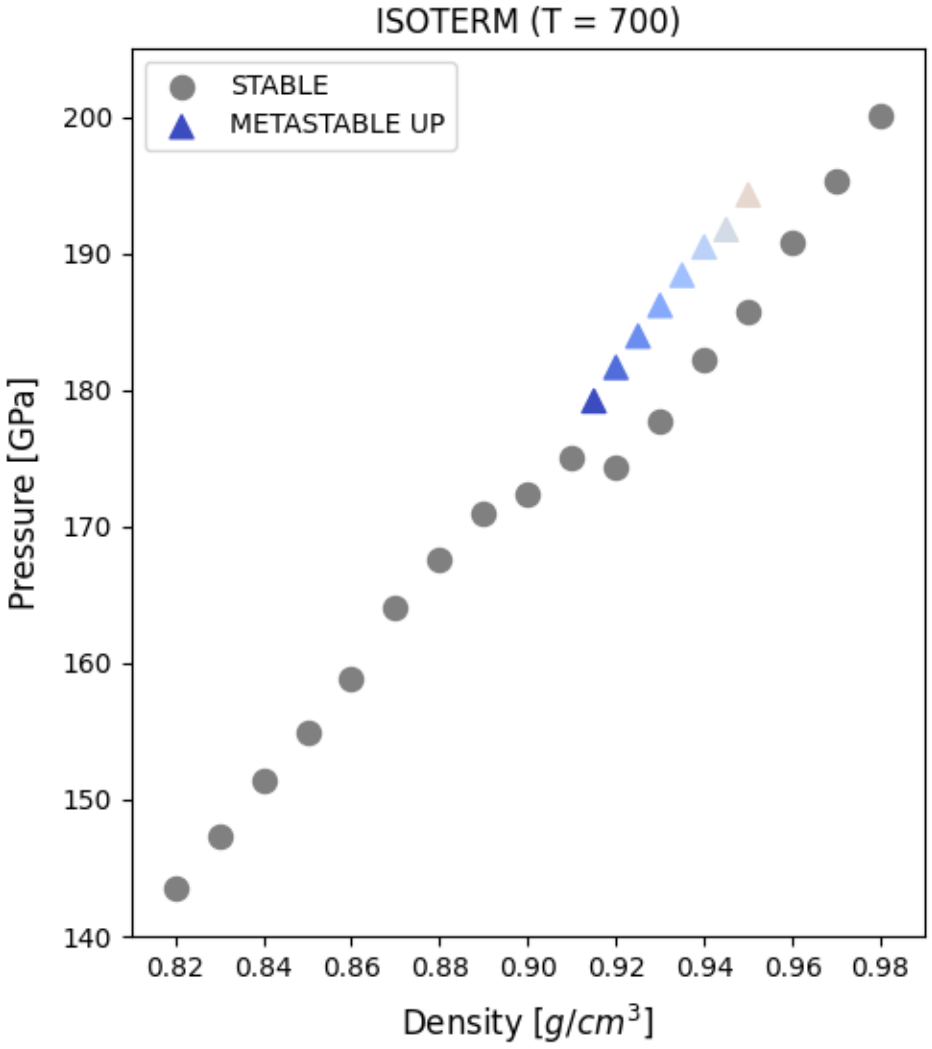
Метастабильные состояния (700К)



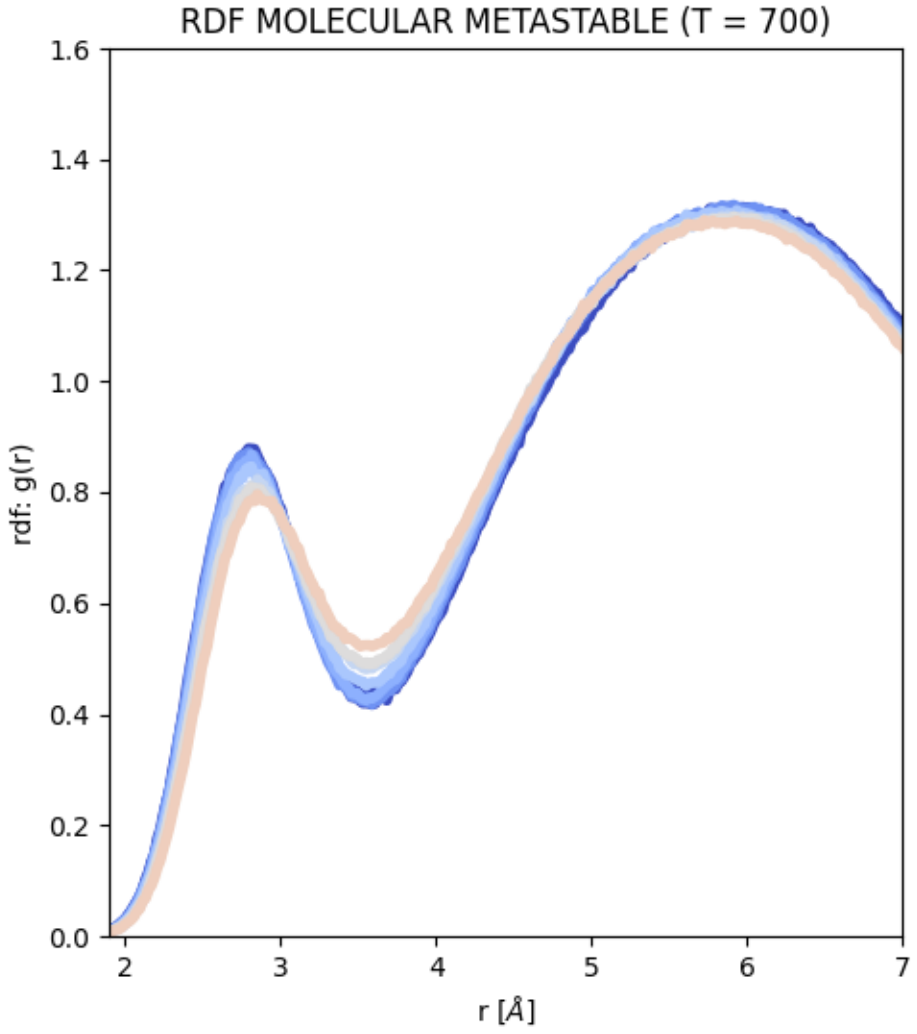


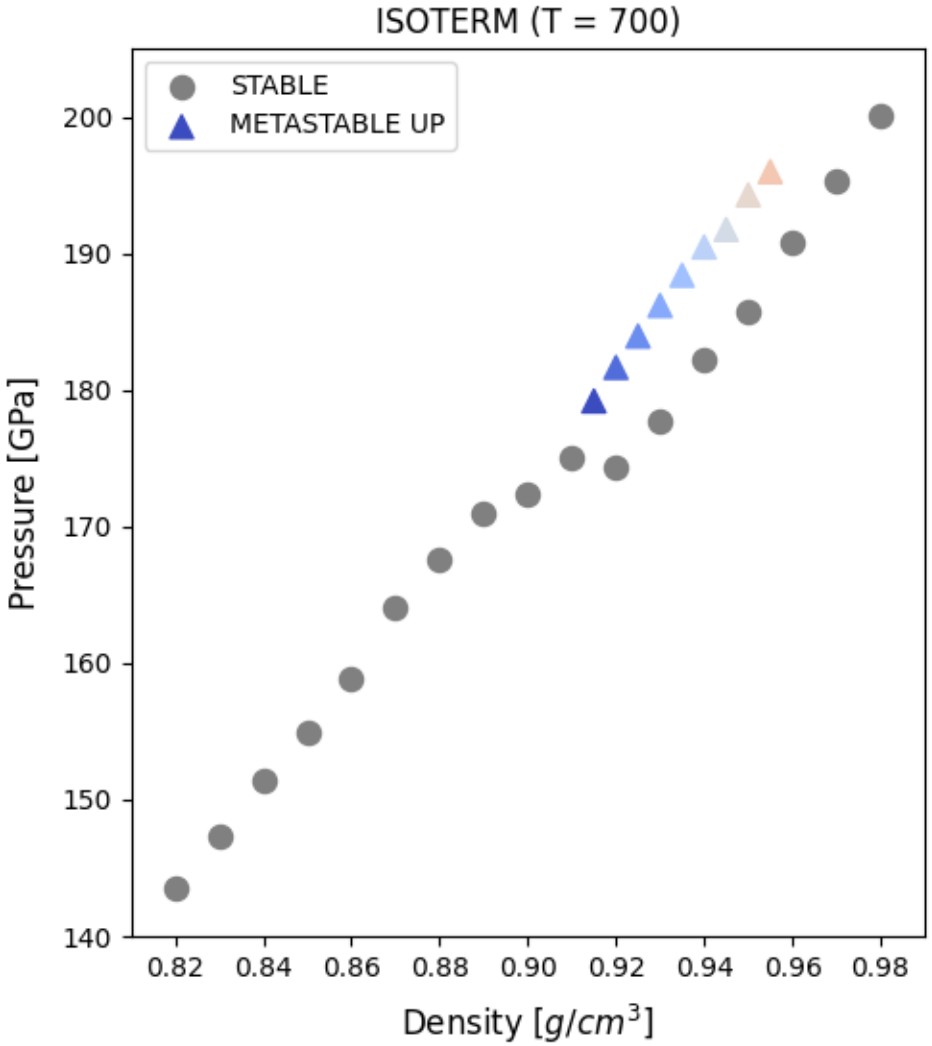
Метастабильные состояния (700К)



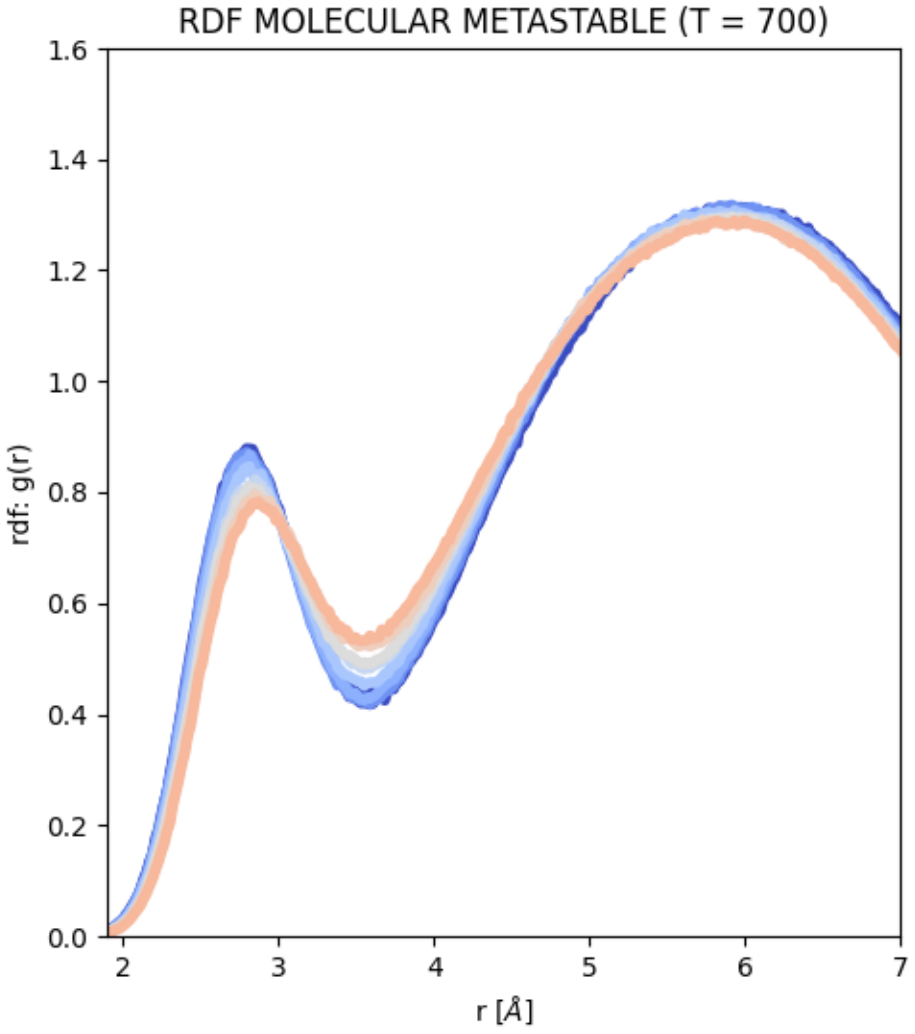


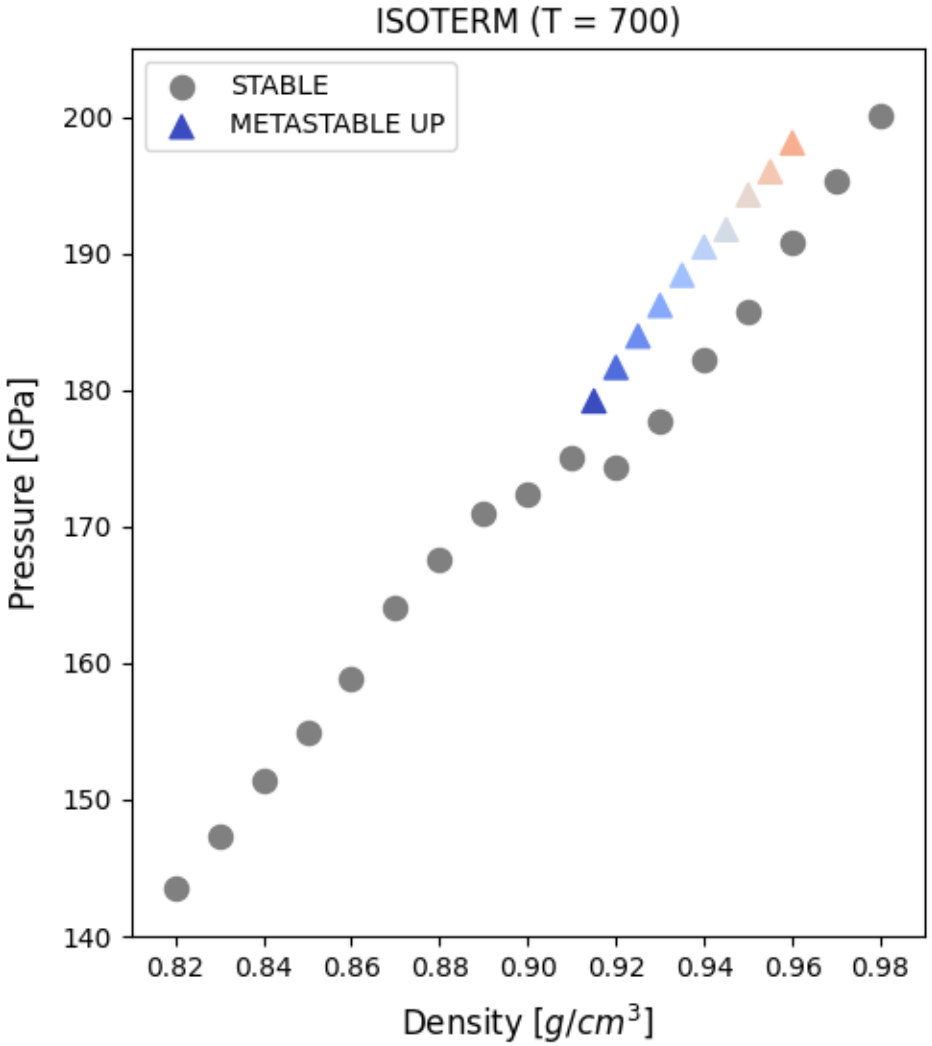
Метастабильные состояния (700К)



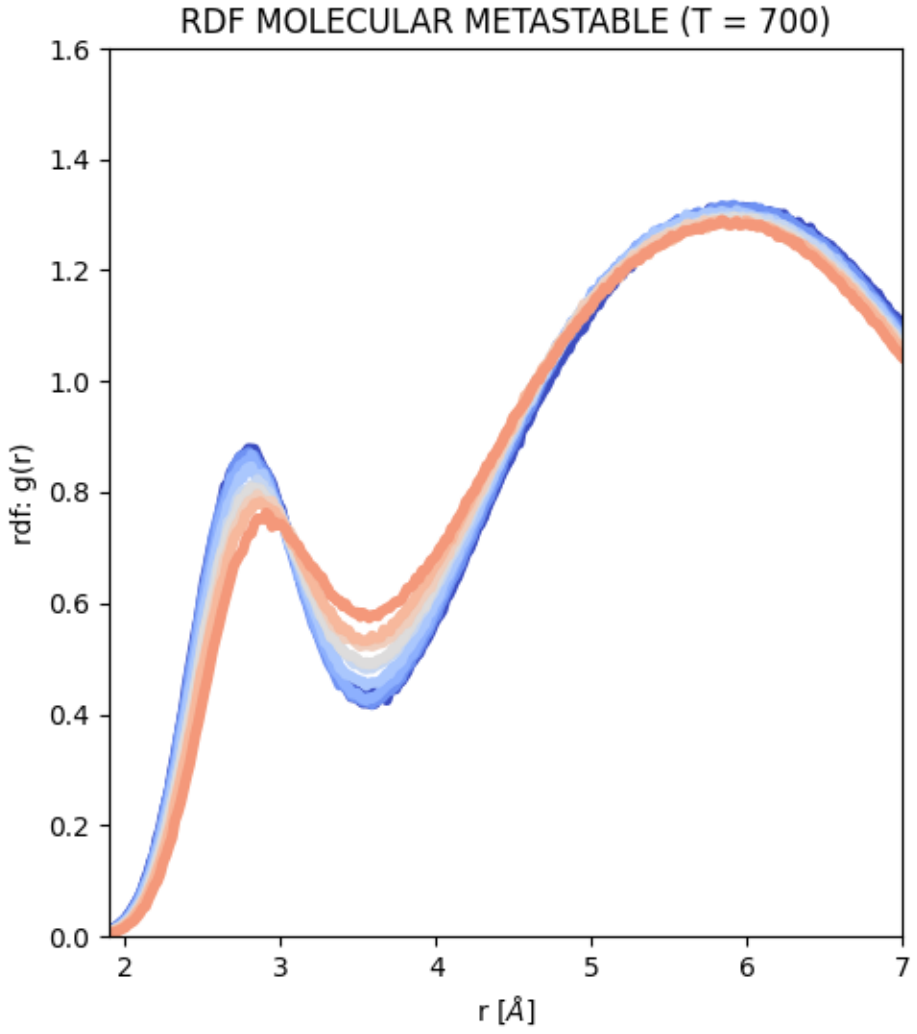


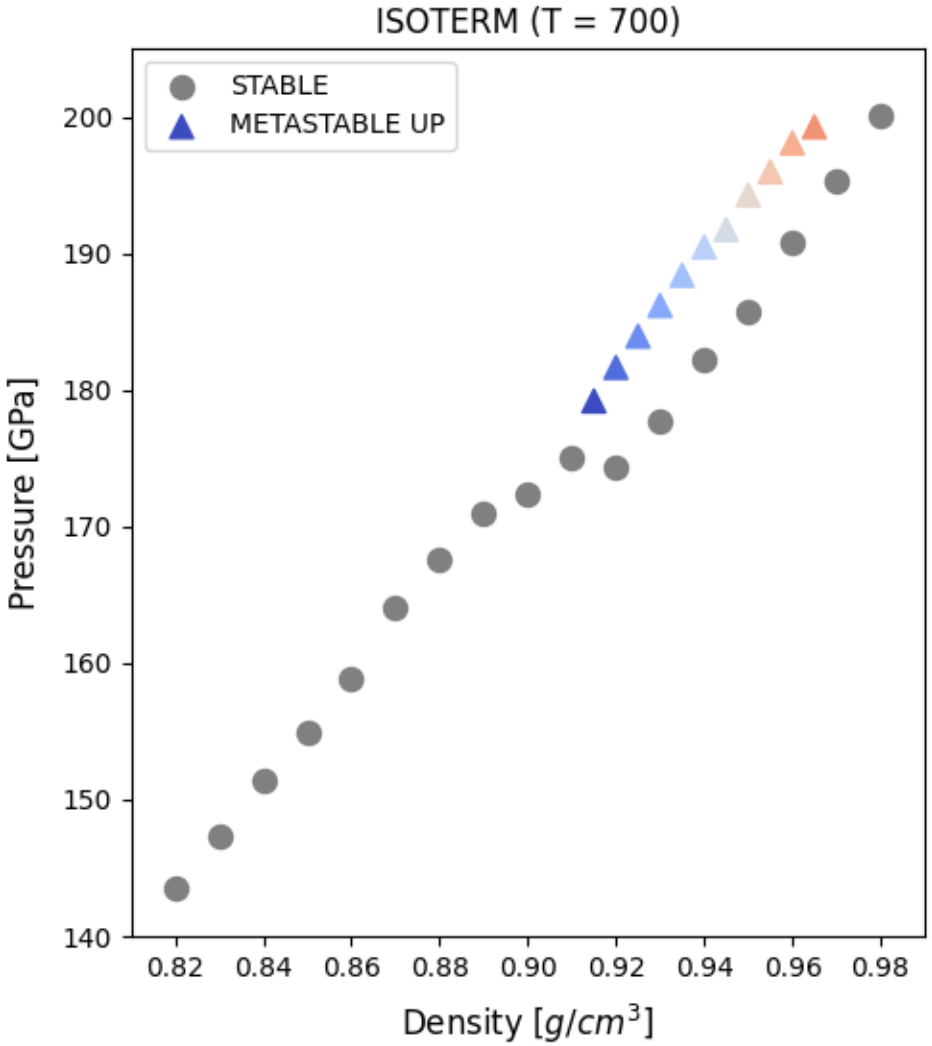
Метастабильные состояния (700К)



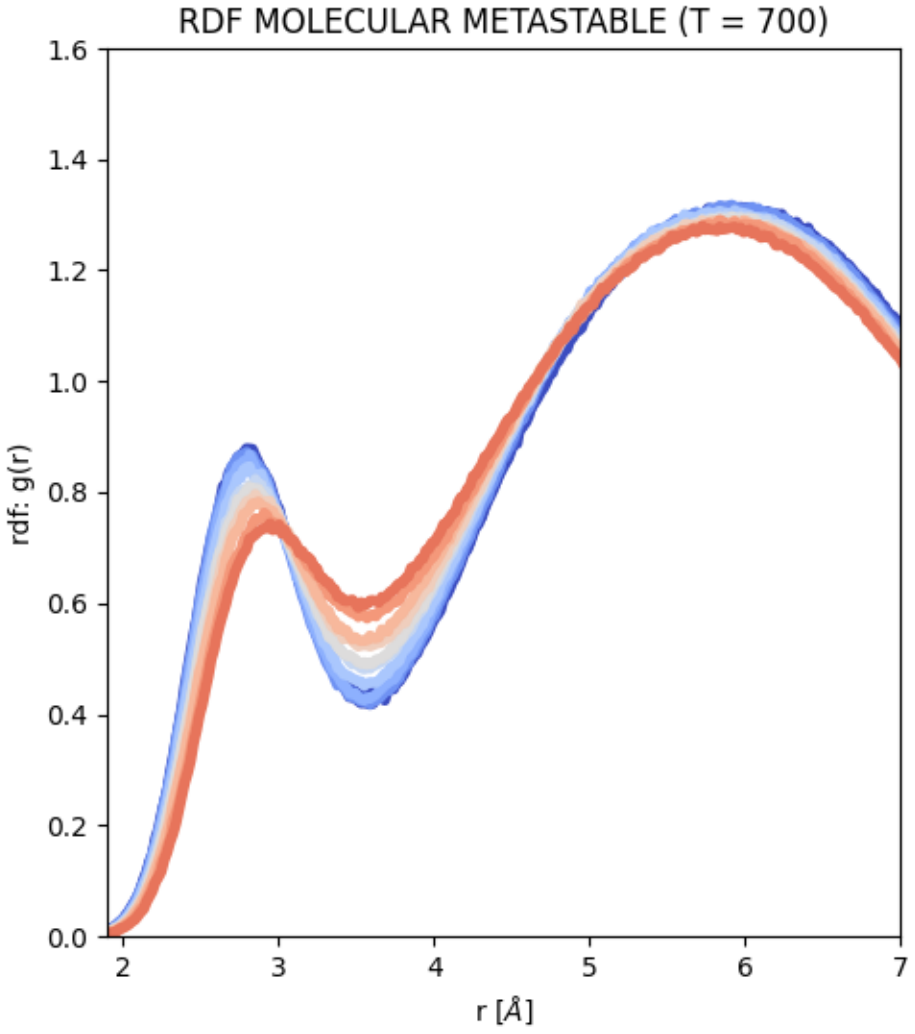


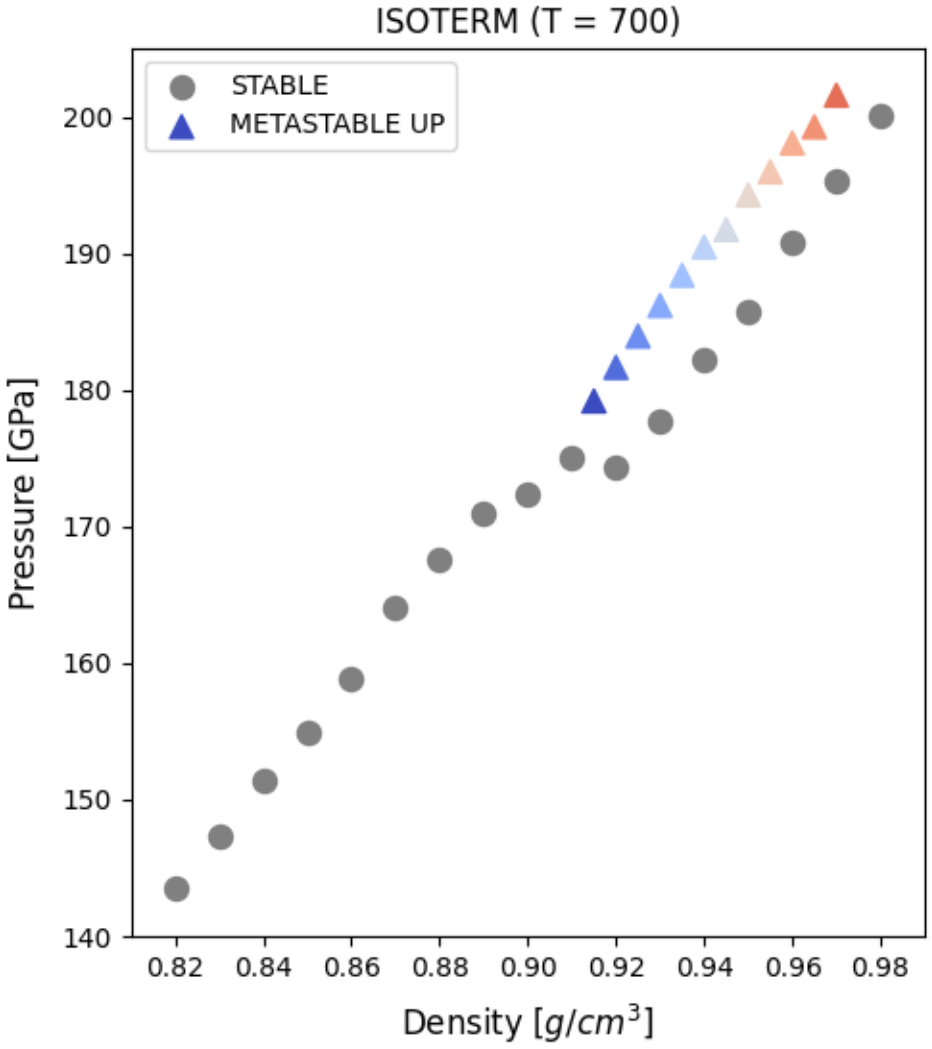
Метастабильные состояния (700К)



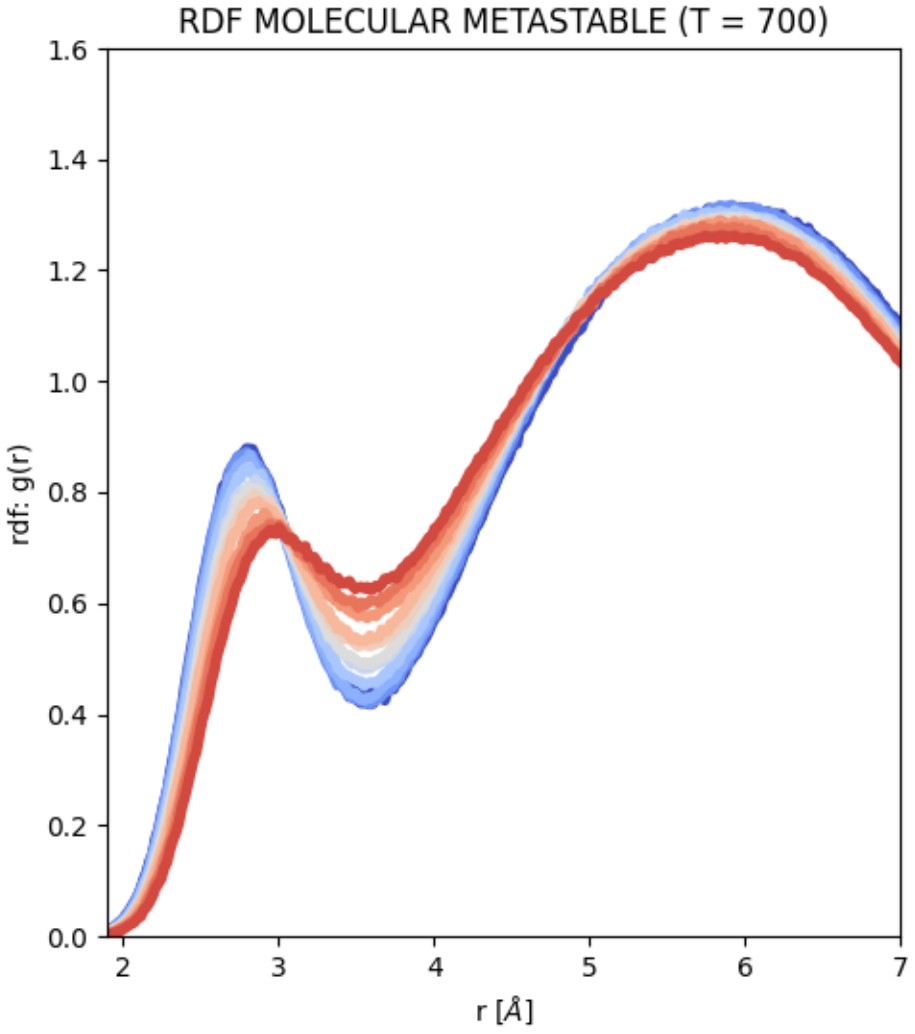


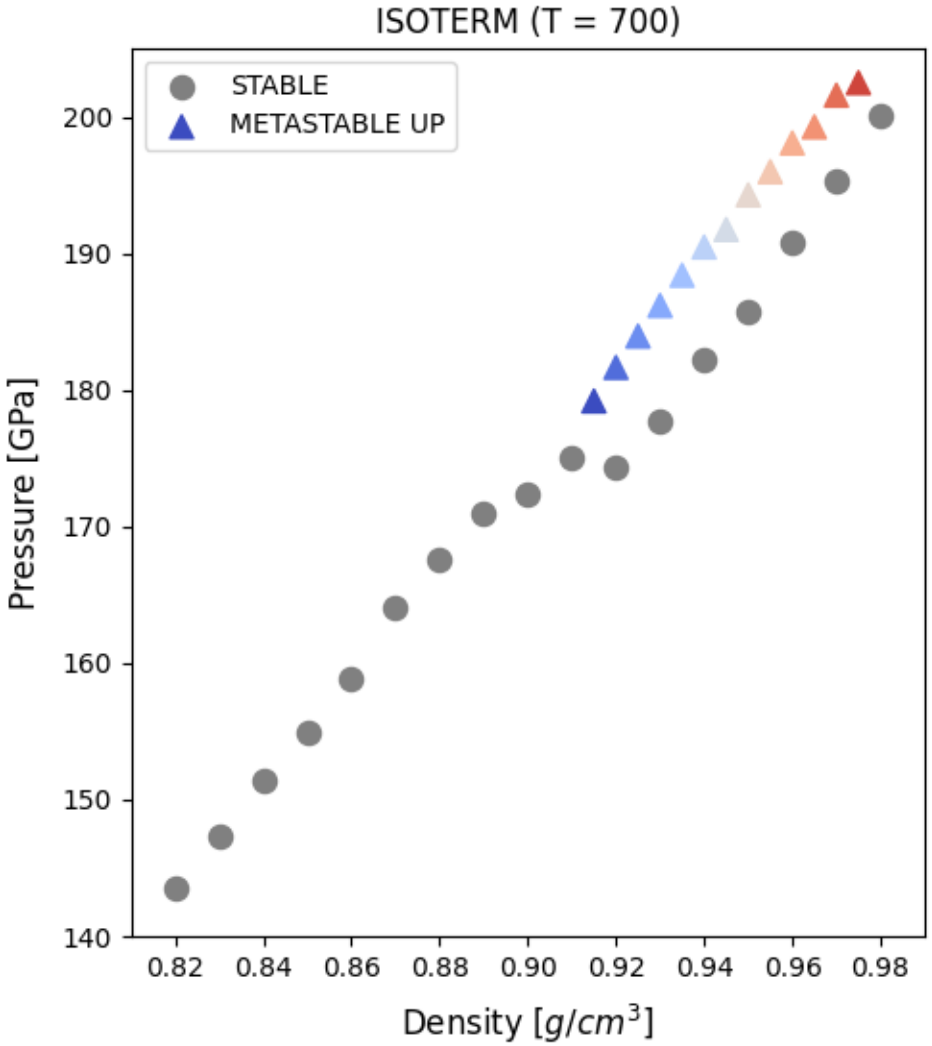
Метастабильные состояния (700К)



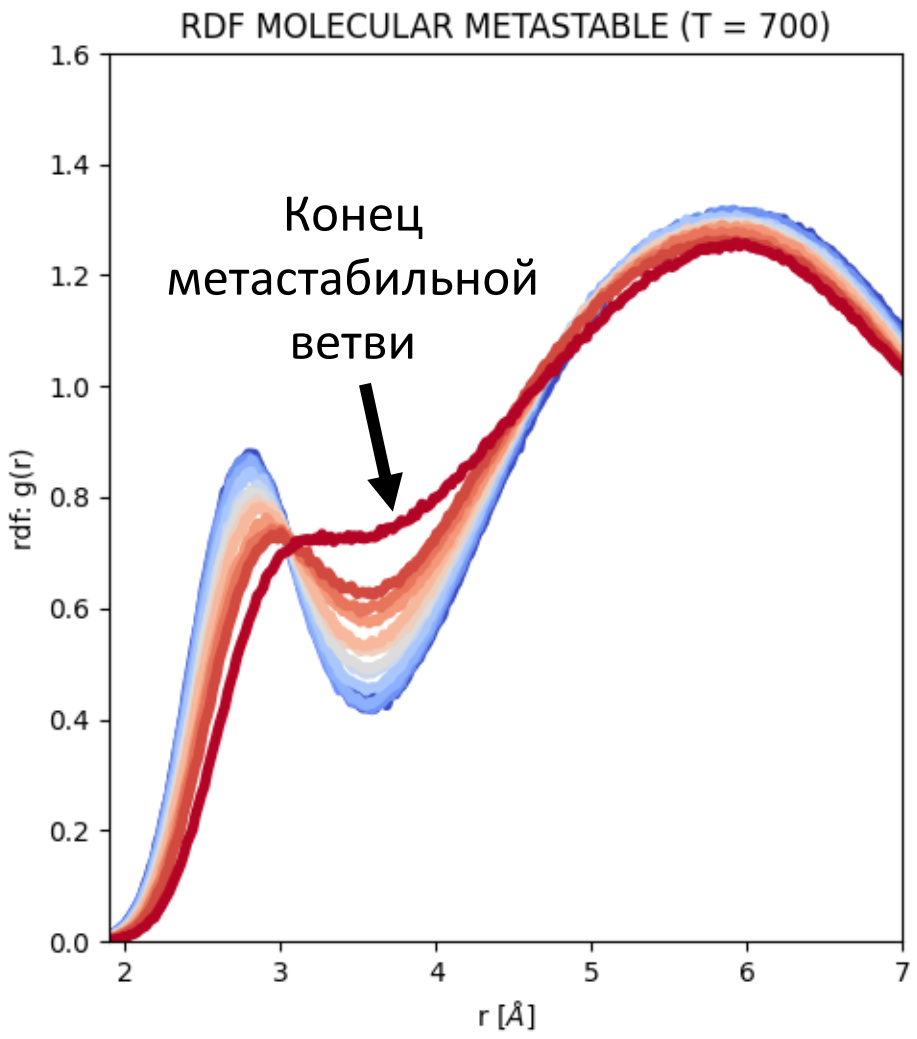


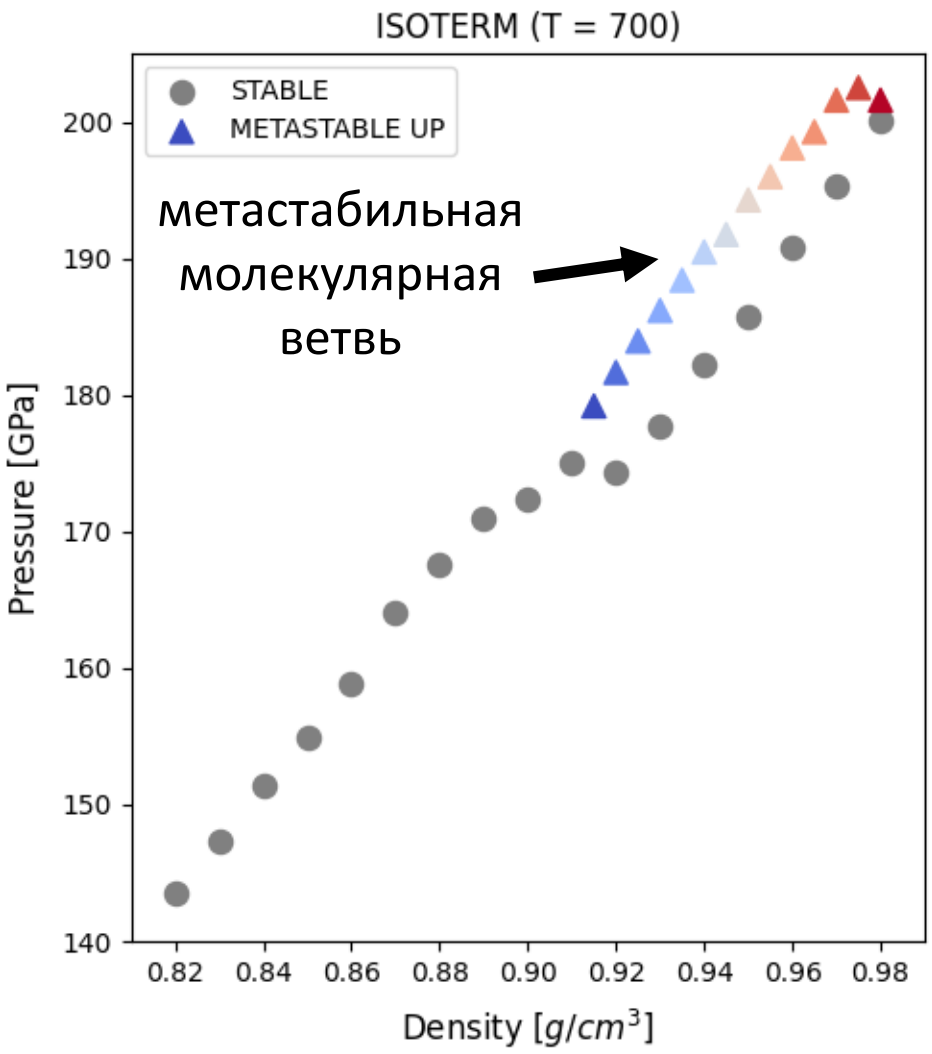
Метастабильные состояния (700К)



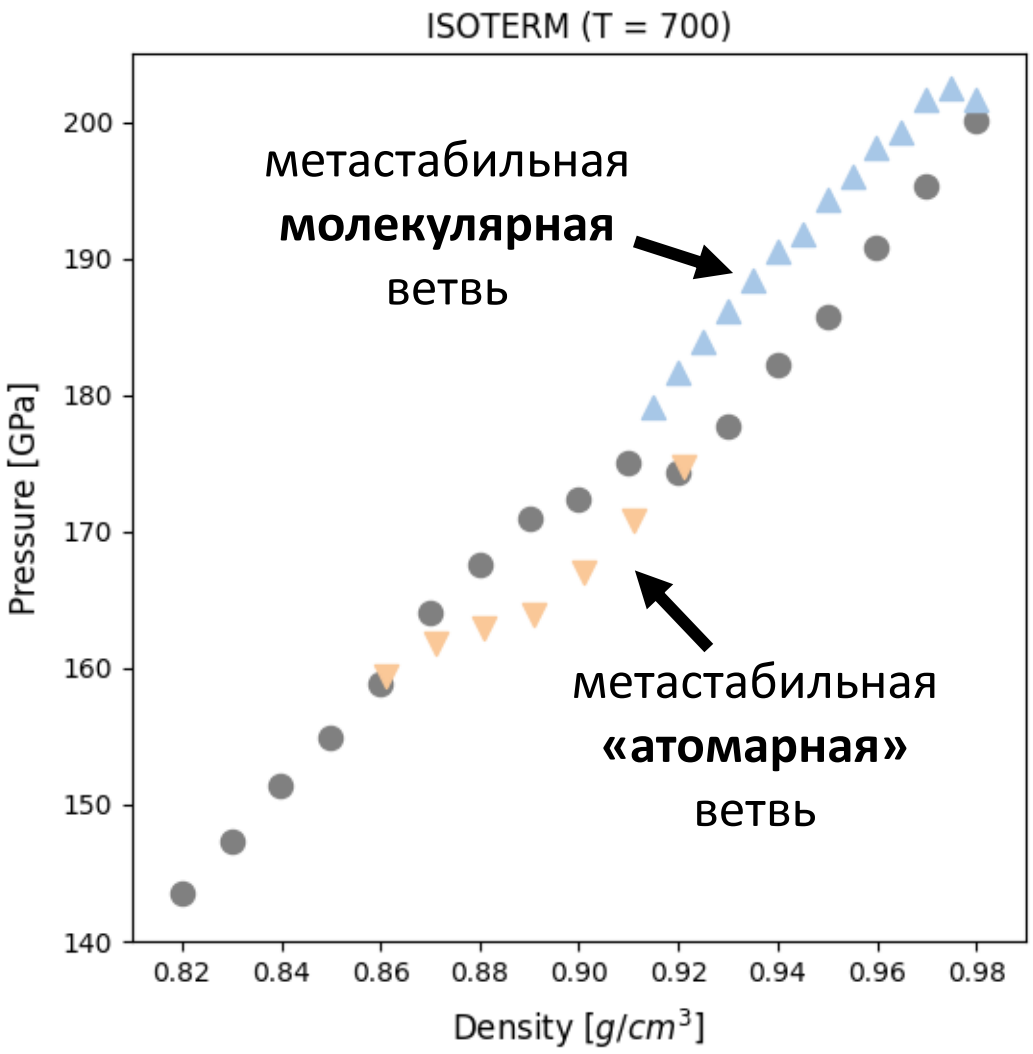


Метастабильные состояния (700К)

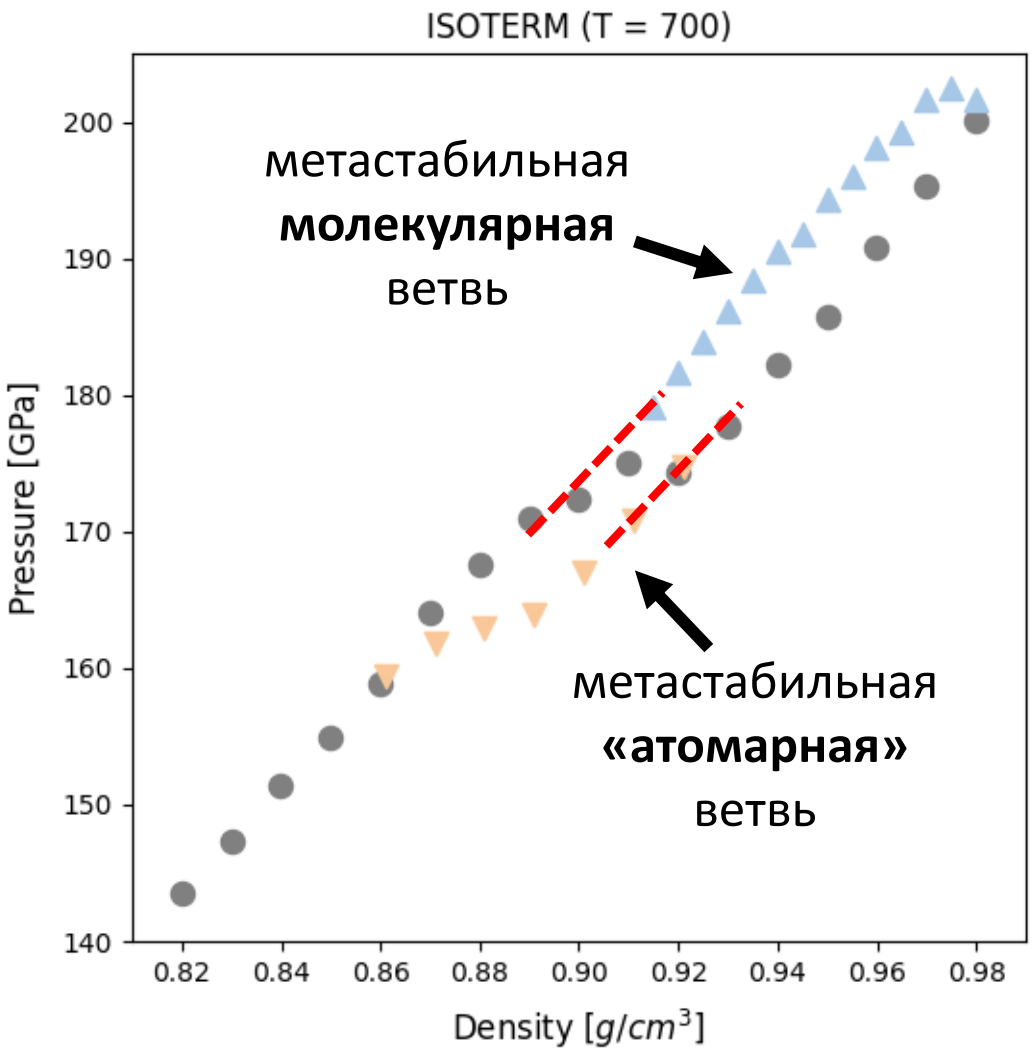




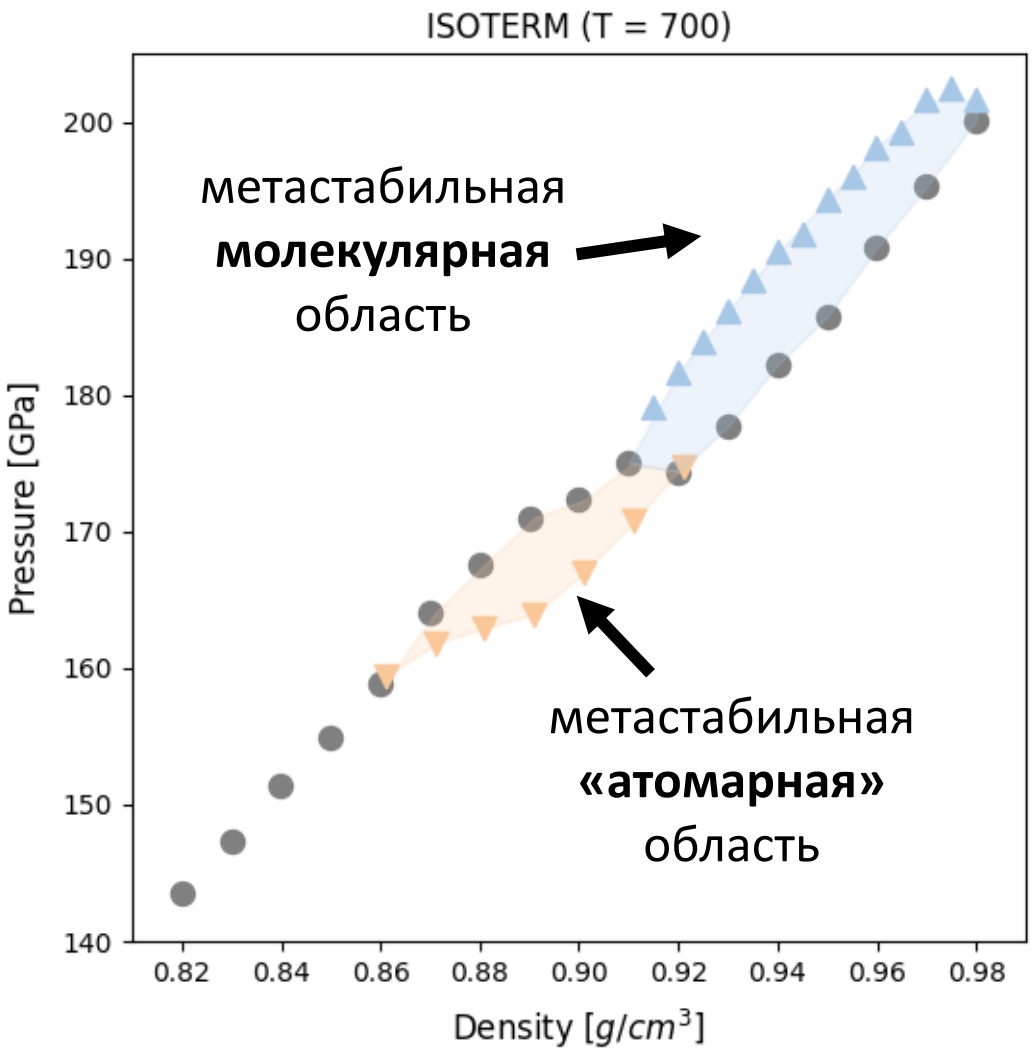
Метастабильные состояния



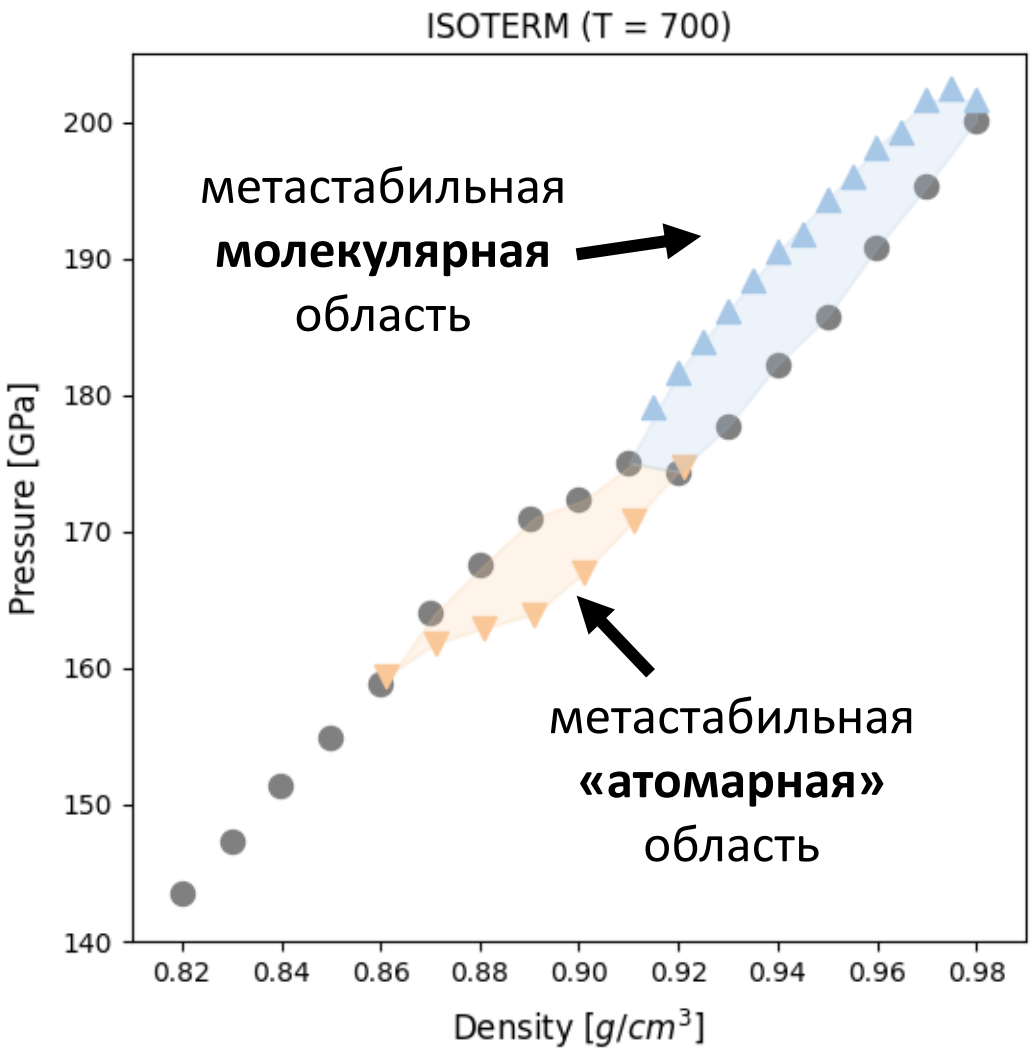
Метастабильные состояния

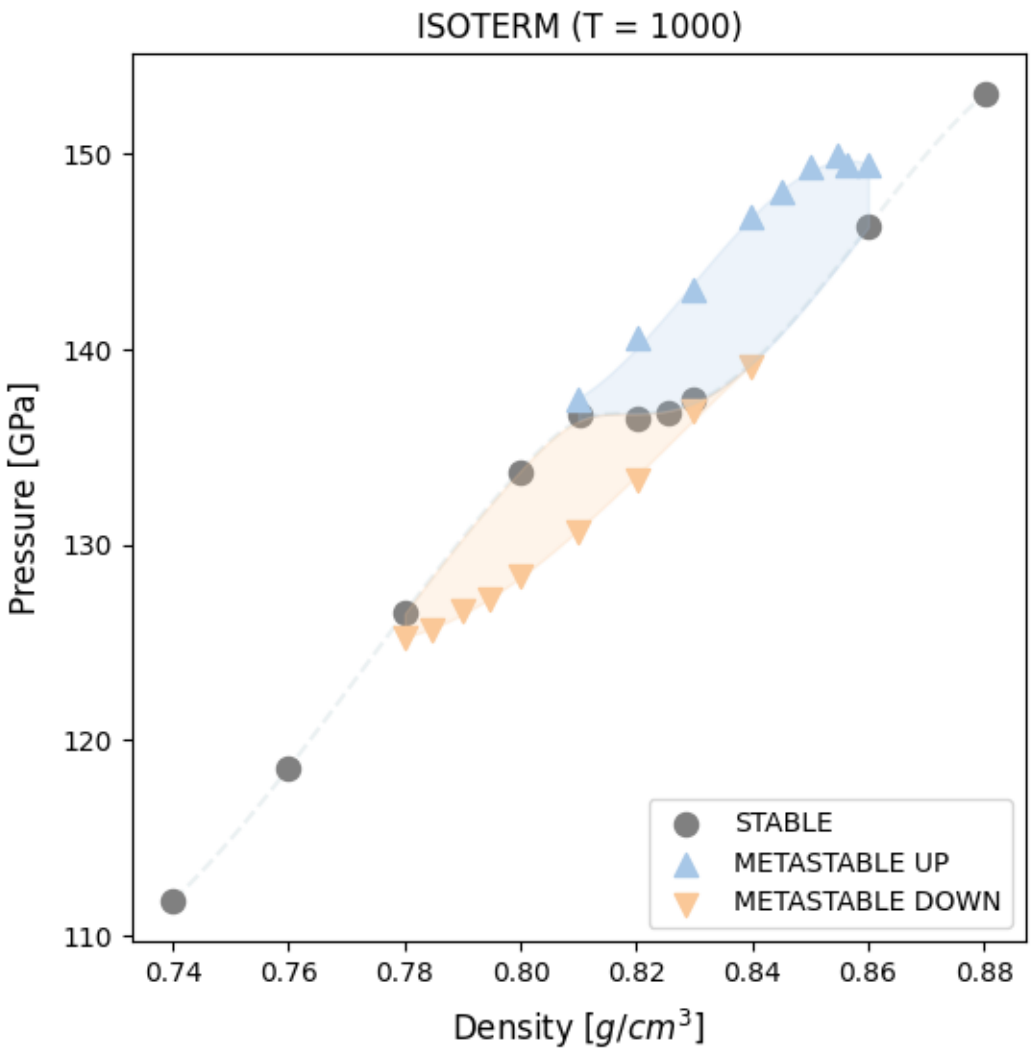


Метастабильные области

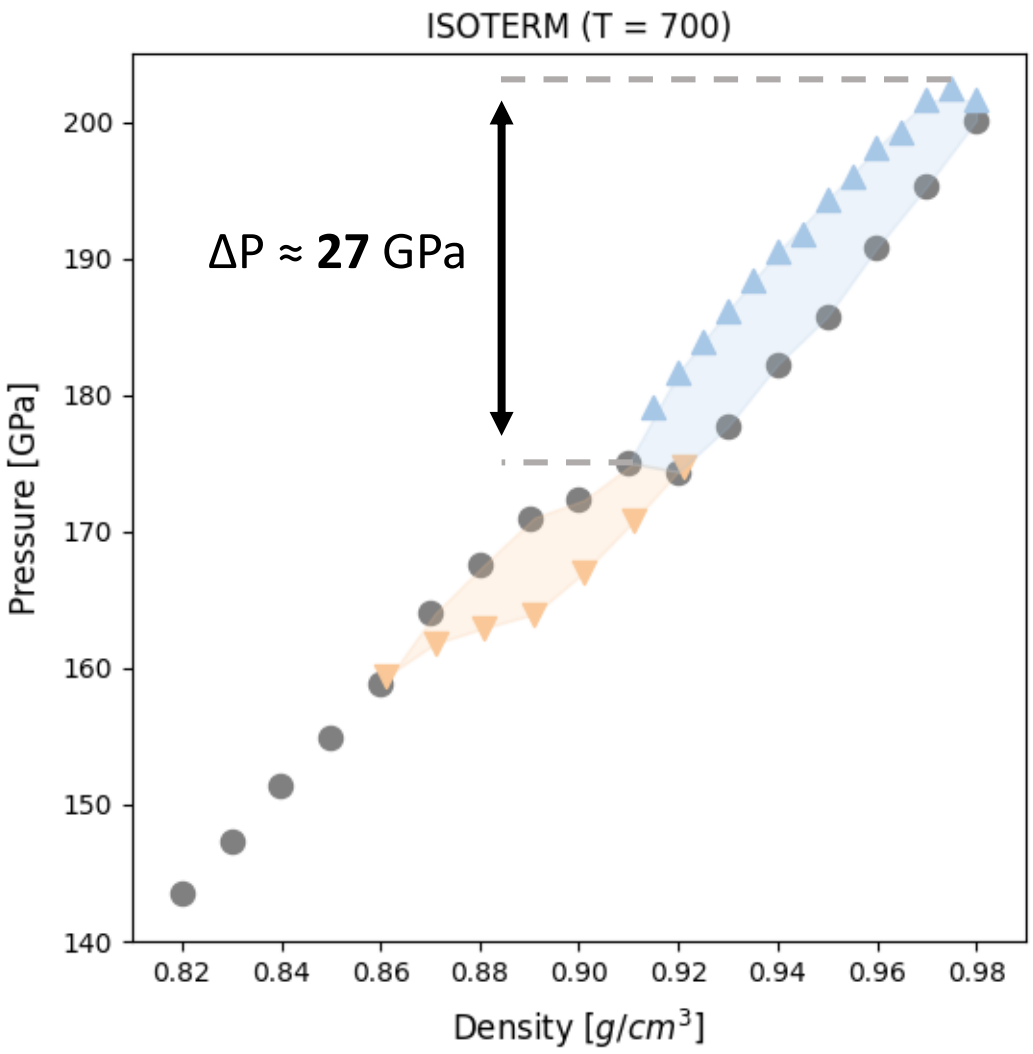


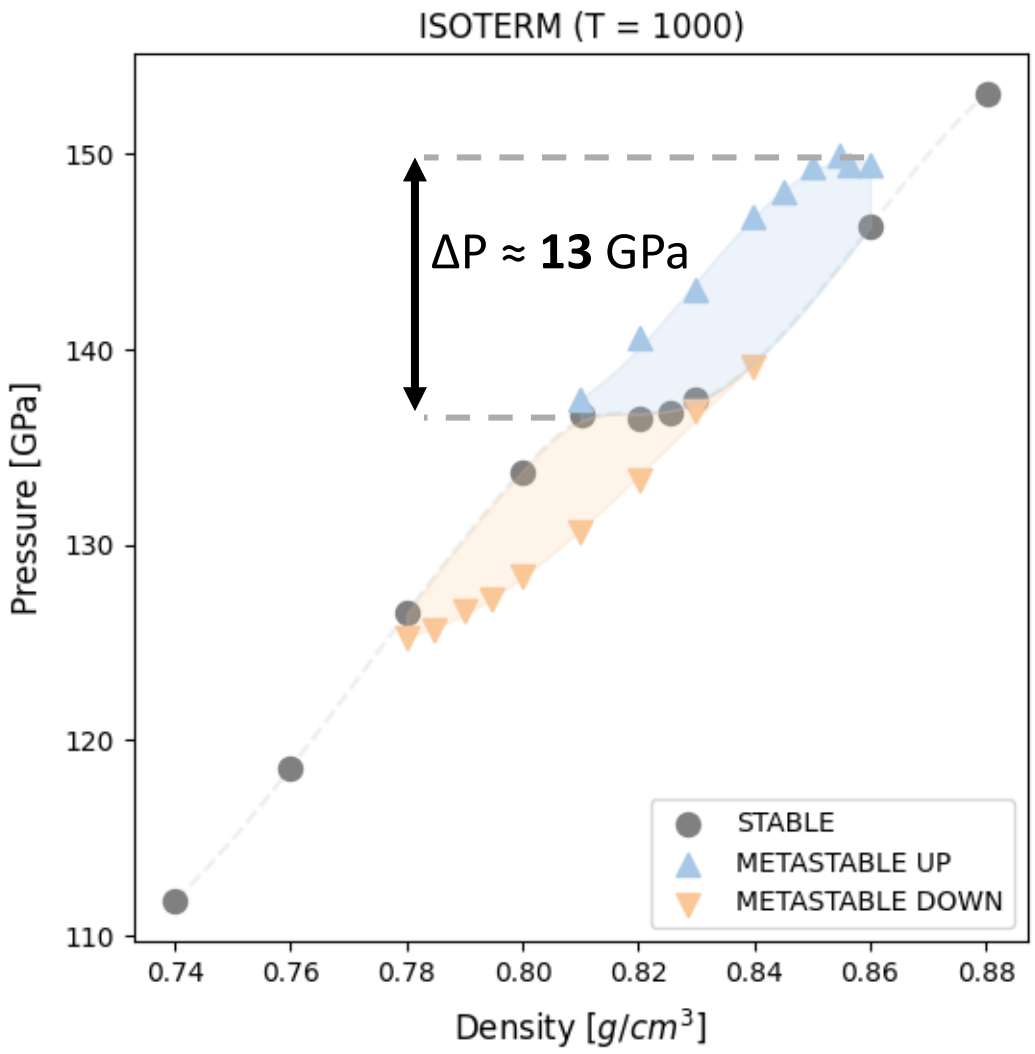
Метастабильные области





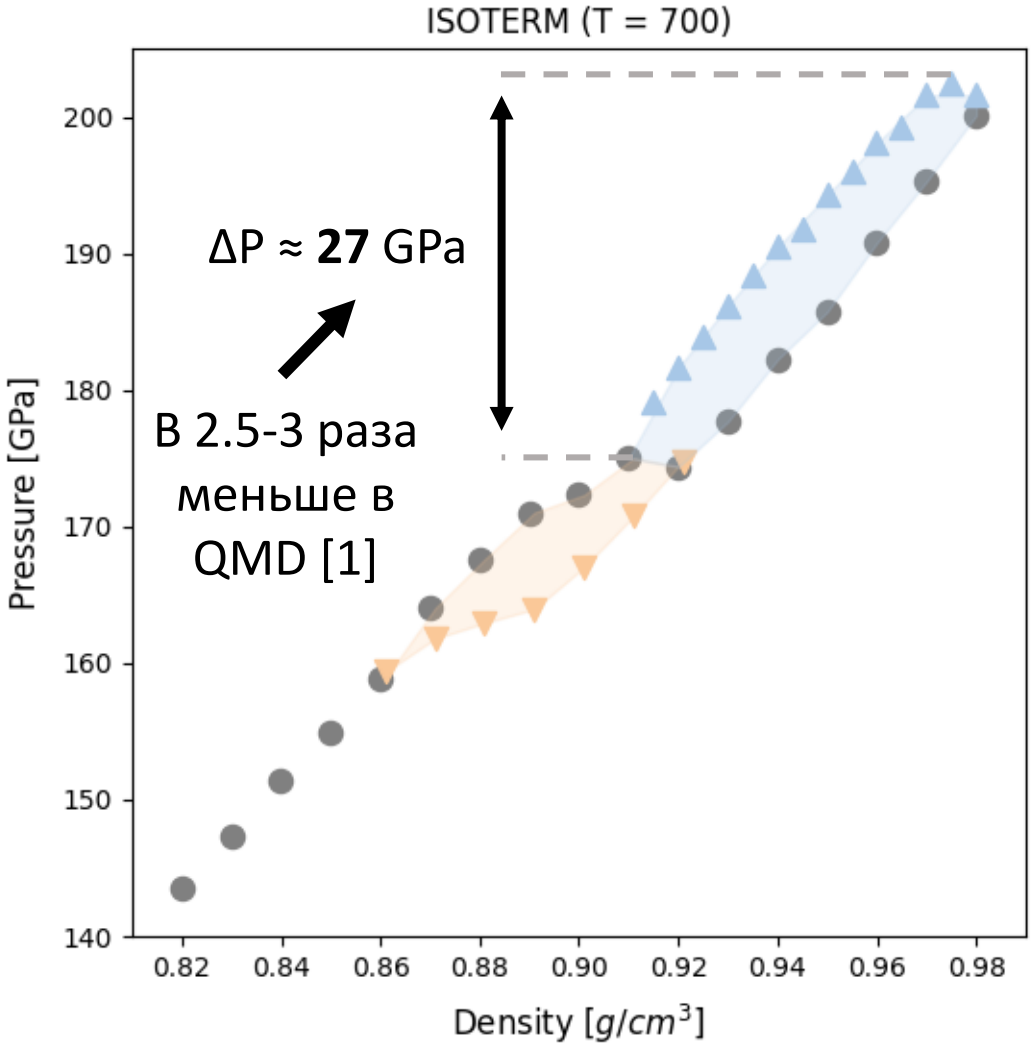
Метастабильные области

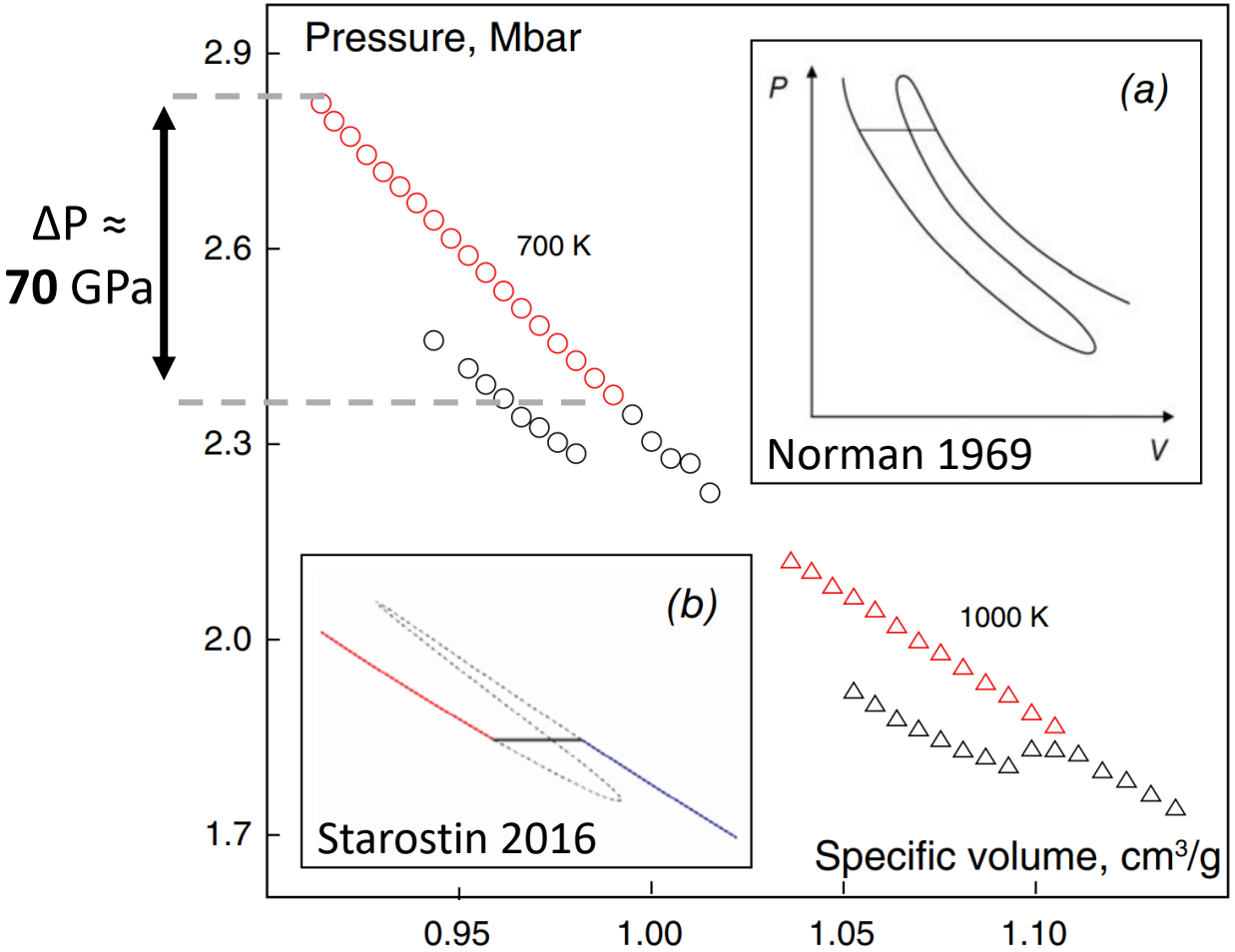




[1] Norman G.E., Saitov I.M., Sartan R.A. // Contributions to Plasma Physics. 2019. V. 59. № 6.

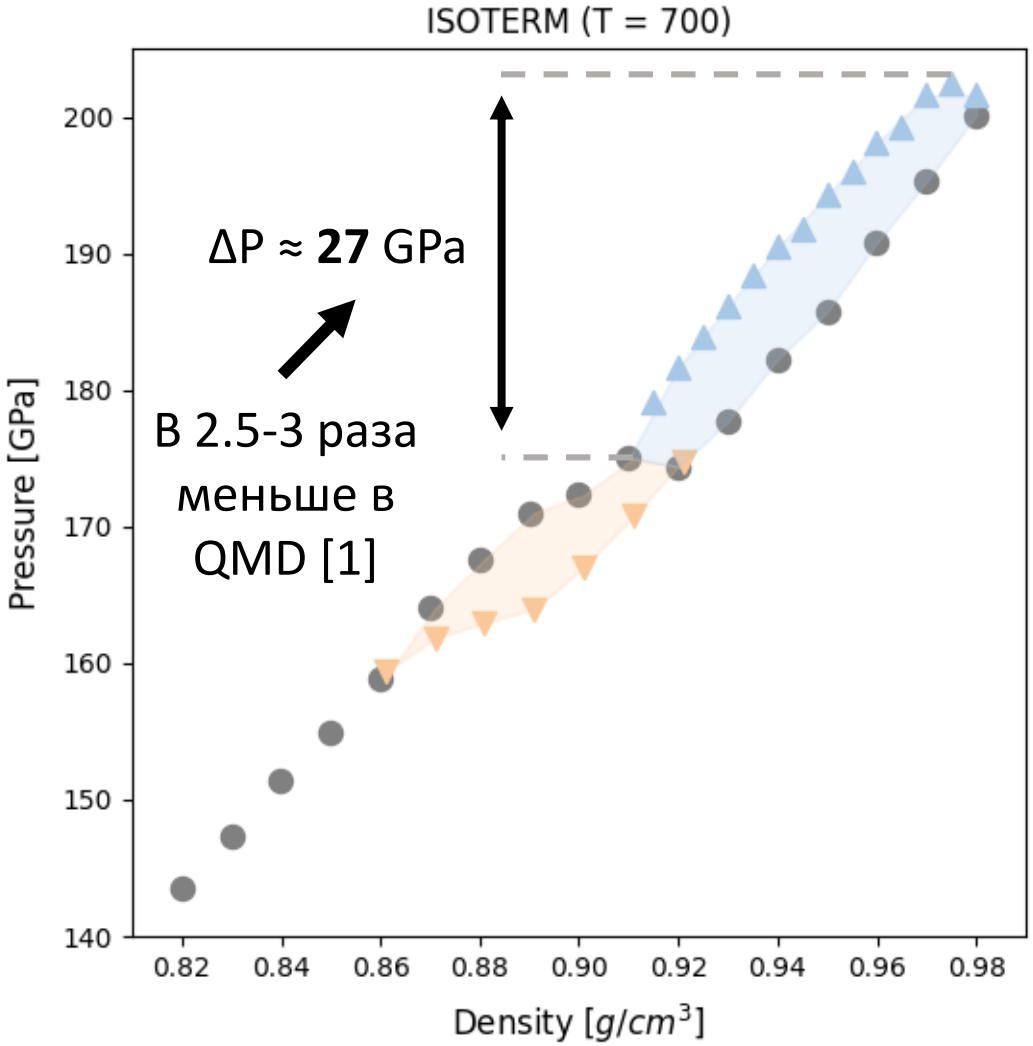
Метастабильные области

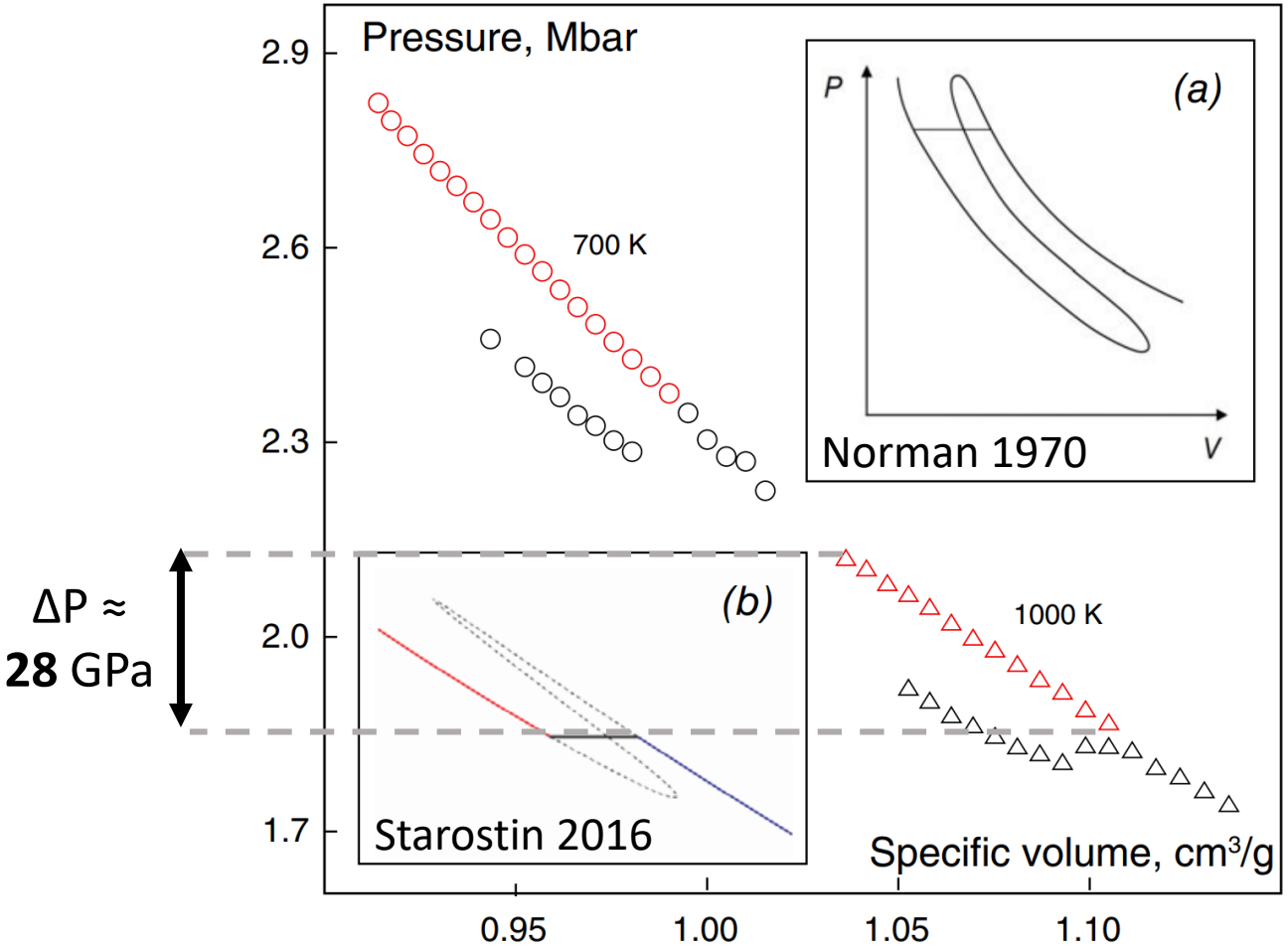




[1] Norman G.E., Saitov I.M., Sartan R.A. // Contributions to Plasma Physics. 2019. V. 59. № 6.

Метастабильные области





Оценка теплоты фазового перехода через энтропию

$$\Delta Q = T\Delta S$$

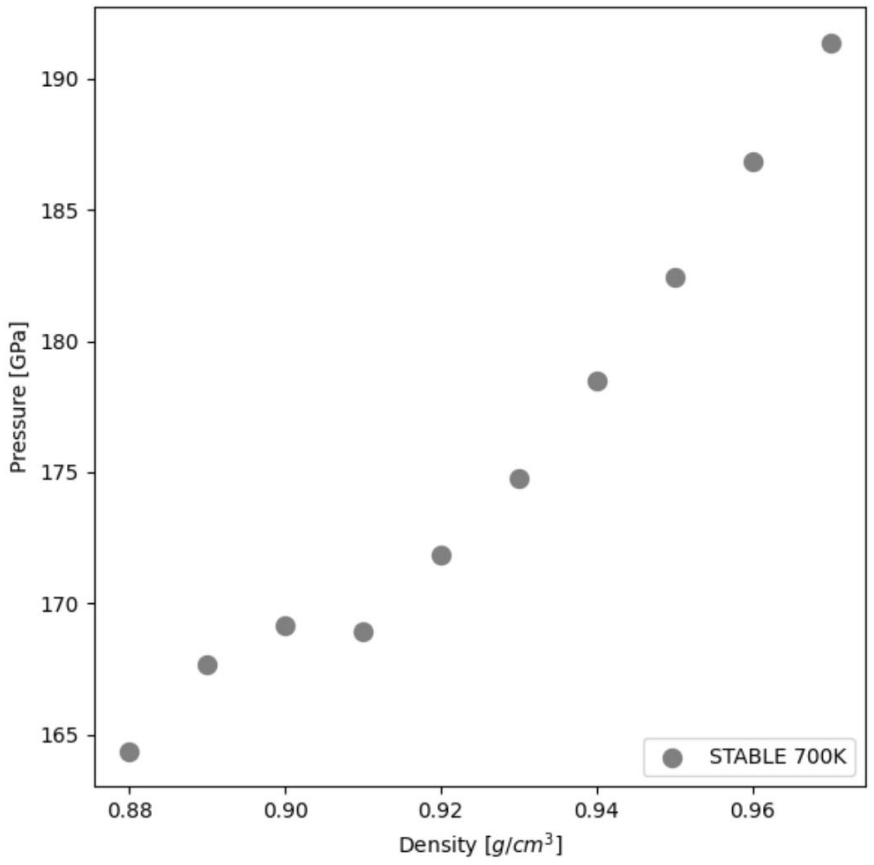
$$S \approx S_{id} + S_2 + \cdots$$

$$\frac{S_2}{Nk_B} = -2\pi\rho \int_0^\infty (g(r)\ln g(r) - g(r) + 1)r^2 dr$$

[1] Dzugutov M. // Nature. 1996. V. 381. № 6578. P. 137–139.
[2] Nikitiuk, B. I., Salikova, D. I., Kondratyuk, N. D., & Pisarev, V. V. // J. Mol. Liq. 2022. V. 368. P.120714.

Оценка теплоты фазового перехода через энтропию

Изотерма для T = 700K в PIMD



$$\Delta Q = T\Delta S$$

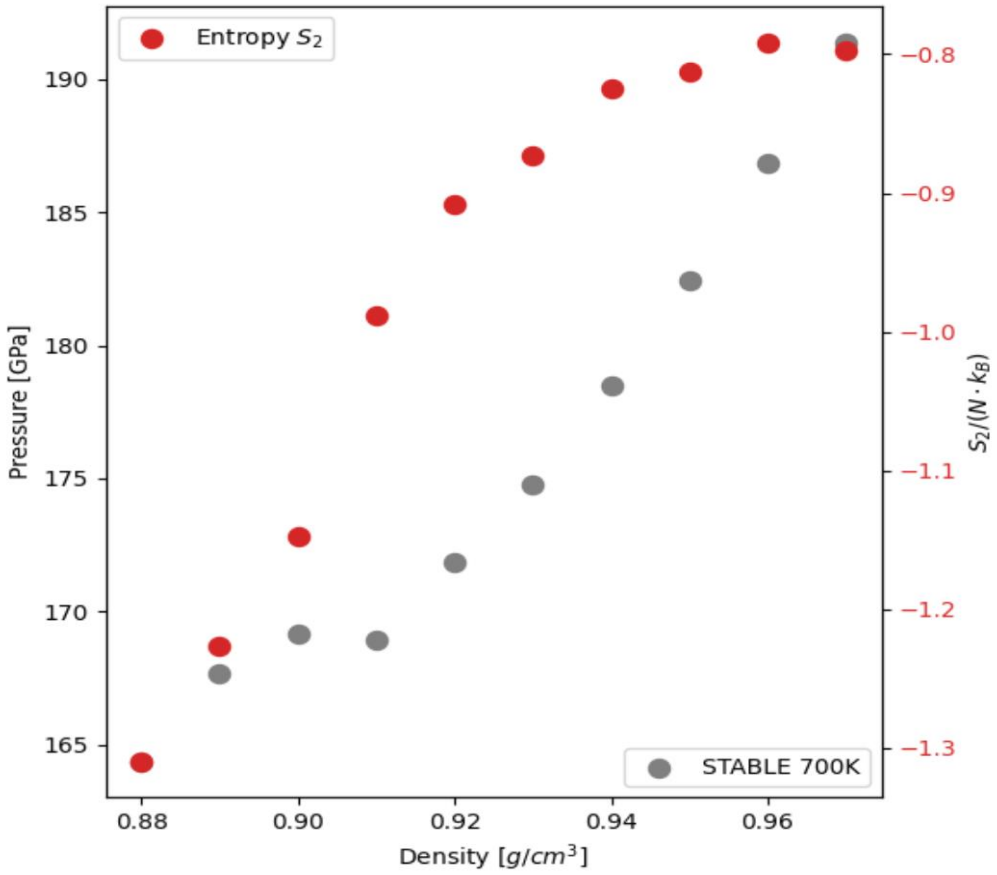
$$S \approx S_{id} + S_2 + \cdots$$

$$\frac{S_2}{Nk_B} = -2\pi\rho \int_0^\infty (g(r)\ln g(r) - g(r) + 1)r^2 dr$$

[1] Dzugutov M. // Nature. 1996. V. 381. № 6578. P. 137–139.
[2] Nikitiuk, B. I., Salikova, D. I., Kondratyuk, N. D., & Pisarev, V. V. // J. Mol. Liq. 2022. V. 368. P.120714.

Оценка теплоты фазового перехода через энтропию

S_2 и изотерма для T = 700K в PIMD



$$\Delta Q = T\Delta S$$

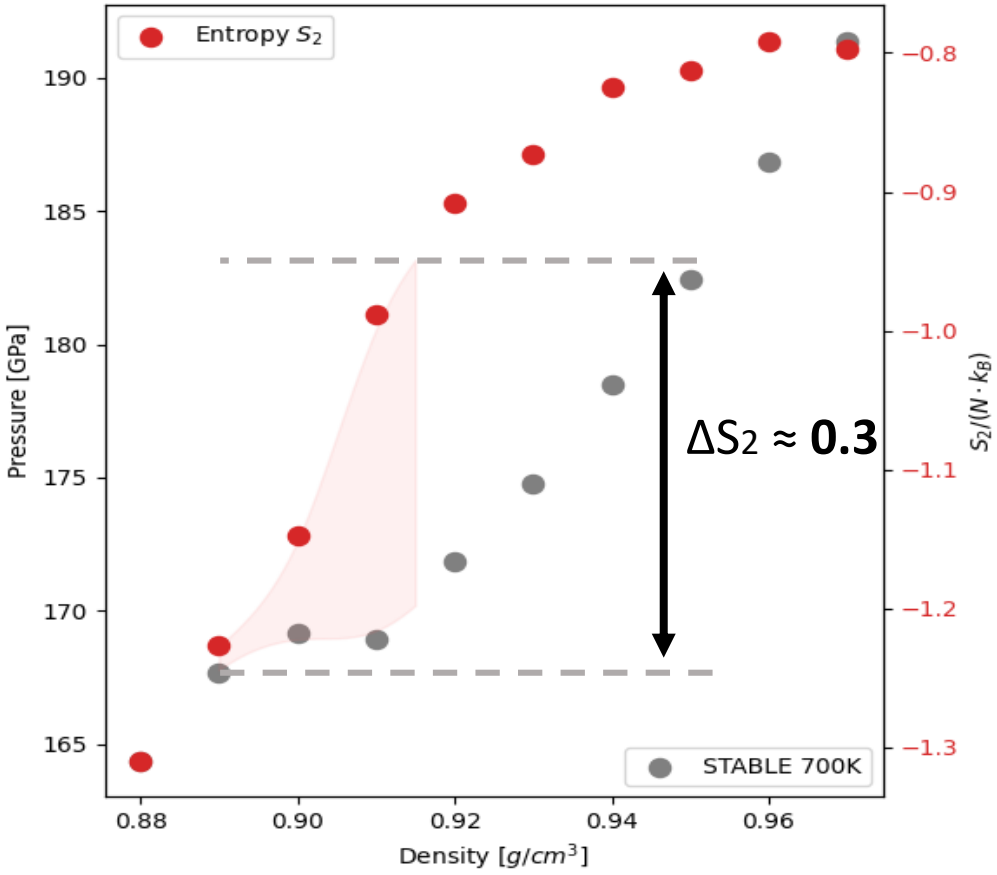
$$S \approx S_{id} + S_2 + \cdots$$

$$\frac{S_2}{Nk_B} = -2\pi\rho \int_0^\infty (g(r)\ln g(r) - g(r) + 1)r^2 dr$$

[1] Dzugutov M. // Nature. 1996. V. 381. № 6578. P. 137–139.
[2] Nikitiuk, B. I., Salikova, D. I., Kondratyuk, N. D., & Pisarev, V. V. // J. Mol. Liq. 2022. V. 368. P.120714.

Оценка теплоты фазового перехода через энтропию

S_2 и изотерма для T = 700K в PIMD



$$\Delta Q = T\Delta S$$

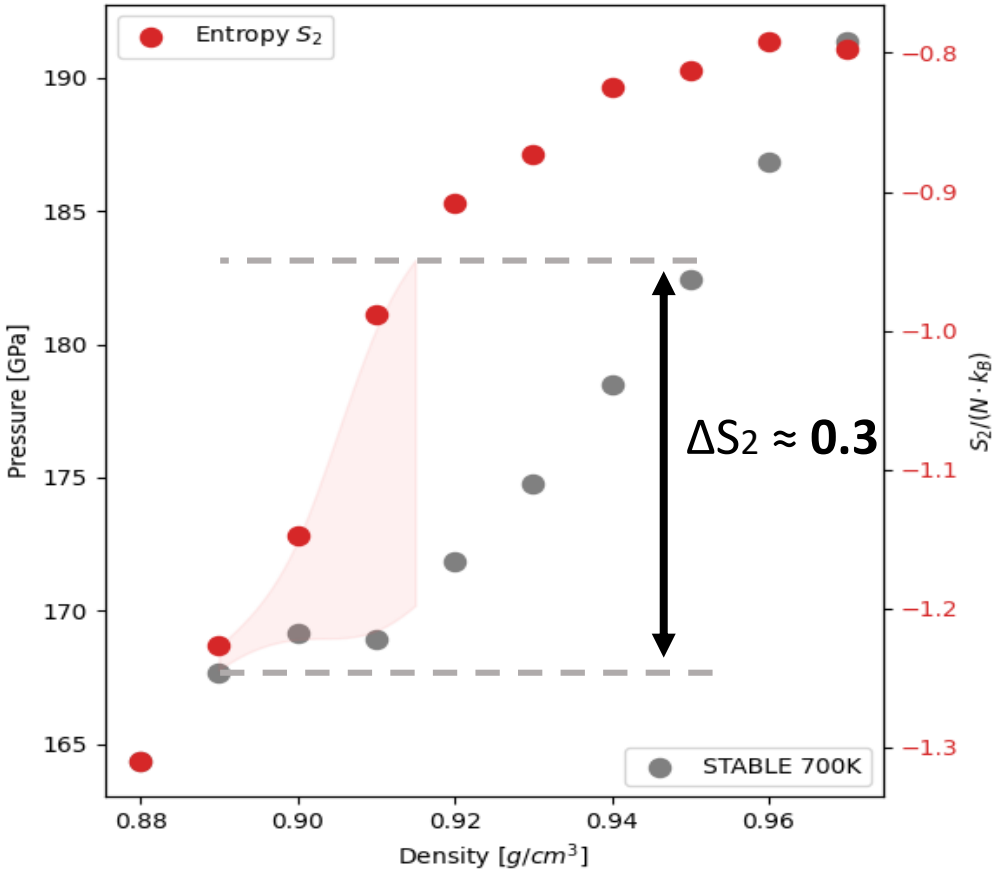
$$S \approx S_{id} + S_2 + \cdots$$

$$\frac{S_2}{Nk_B} = -2\pi\rho \int_0^\infty (g(r)\ln g(r) - g(r) + 1)r^2 dr$$

[1] Dzugutov M. // Nature. 1996. V. 381. № 6578. P. 137–139.
[2] Nikitiuk, B. I., Salikova, D. I., Kondratyuk, N. D., & Pisarev, V. V. // J. Mol. Liq. 2022. V. 368. P.120714.

Оценка теплоты фазового перехода через энтропию

S_2 и изотерма для T = 700K в PIMD



$$\Delta Q = T\Delta S$$

$$S \approx S_{id} + S_2 + \cdots$$

$$\frac{S_2}{Nk_B} = -2\pi\rho \int_0^\infty (g(r)\ln g(r) - g(r) + 1)r^2 dr$$

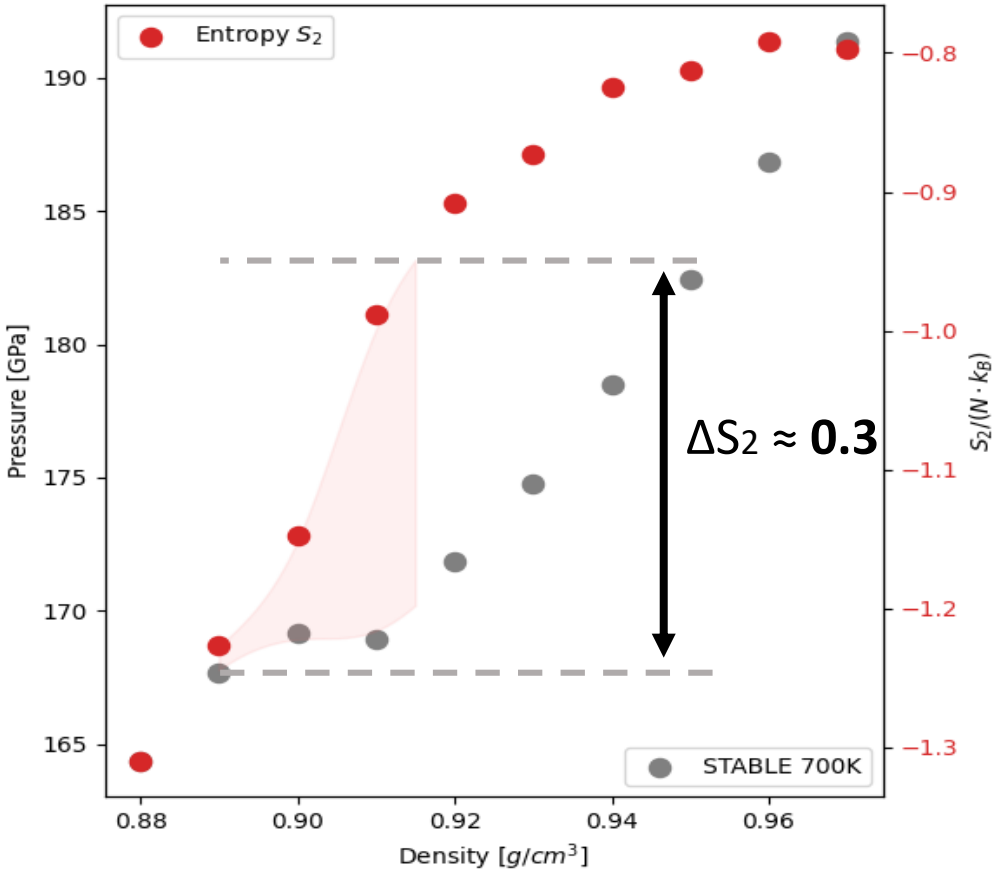
$$\Delta Q \approx 0.02 \text{ eV/ atom}$$

Другие работы[3-5]: от **<u>0.05</u> до 1** eV/atom

[1] Dzugutov M. // Nature. 1996. V. 381. № 6578. P. 137–139.
[2] Nikitiuk, B. I., Salikova, D. I., Kondratyuk, N. D., & Pisarev, V. V. // J. Mol. Liq. 2022. V. 368. P.120714.
[3] Fedorov, I. D., Orekhov, N. D., & Stegailov, V. V. // Phys. Rev. B. 2020. 101. № 10.
[4] M. A. Morales, C. Pierleoni, E. Schwegler, D. M. Ceperley // PNAS 107, 1299-12803 (2010).
[5] Houtput M., Tempere J., Silvera I.F. // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. № 13.
[6] Houtput, M., Tempere, J., & Silvera, I. F. // Phys. Rev. B. 2019. 100. № 13.

Оценка теплоты фазового перехода через энтропию

S_2 и изотерма для T = 700K в PIMD



$$\Delta Q = T\Delta S$$

$$S \approx S_{id} + S_2 + \cdots$$

$$\frac{S_2}{Nk_B} = -2\pi\rho \int_0^\infty (g(r)\ln g(r) - g(r) + 1)r^2 dr$$

$$\Delta Q_2 \approx 0.02 \text{ eV/atom}$$

Другие работы[3-5]: от **<u>0.05</u> до 1** eV/atom

[1] Dzugutov M. // Nature. 1996. V. 381. № 6578. P. 137–139.
[2] Nikitiuk, B. I., Salikova, D. I., Kondratyuk, N. D., & Pisarev, V. V. // J. Mol. Liq. 2022. V. 368. P.120714.
[3] Fedorov, I. D., Orekhov, N. D., & Stegailov, V. V. // Phys. Rev. B. 2020. 101. № 10.
[4] M. A. Morales, C. Pierleoni, E. Schwegler, D. M. Ceperley // PNAS 107, 1299-12803 (2010).
[5] Houtput M., Tempere J., Silvera I.F. // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. № 13.
[6] Houtput, M., Tempere, J., & Silvera, I. F. // Phys. Rev. B. 2019. 100. № 13.

Расчёт электропроводности формулами Кубо-Гринвуда

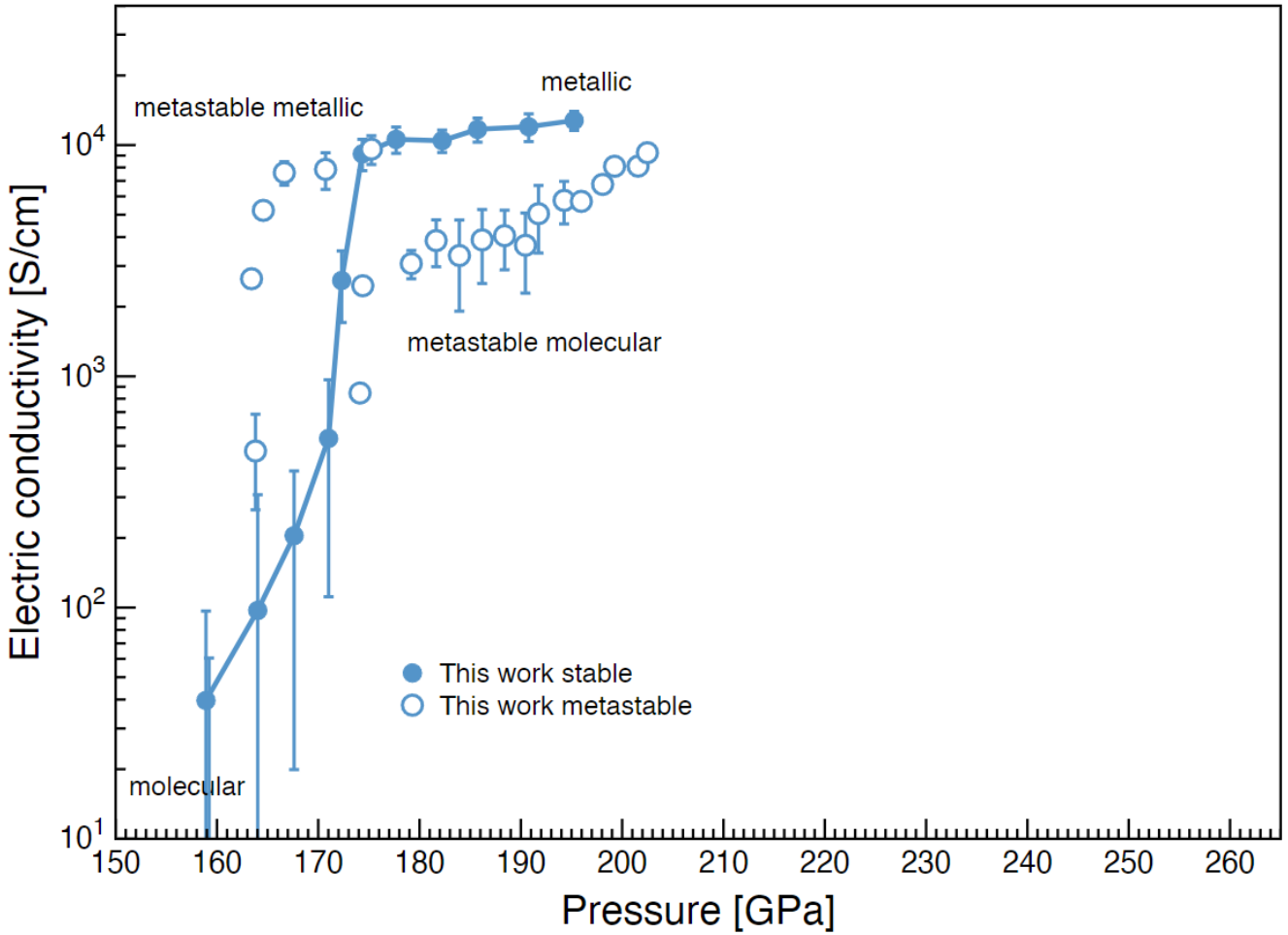
$$\sigma^{(1)}(\omega, \mathbf{R}_I) = \frac{1}{3}\frac{\pi e^2 \hbar^2}{m_e^2 \omega \Omega} \sum_{i,j,\alpha,\mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}} \cdot [f(E_{n\mathbf{k}}, T) - f(E_{n'\mathbf{k}}, T)] \times$$

$$\times |\langle \psi_{n'\mathbf{k}} | \nabla_\alpha | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle|^2 \cdot \delta(E_{n'\mathbf{k}} - E_{n\mathbf{k}} - \hbar\omega),$$

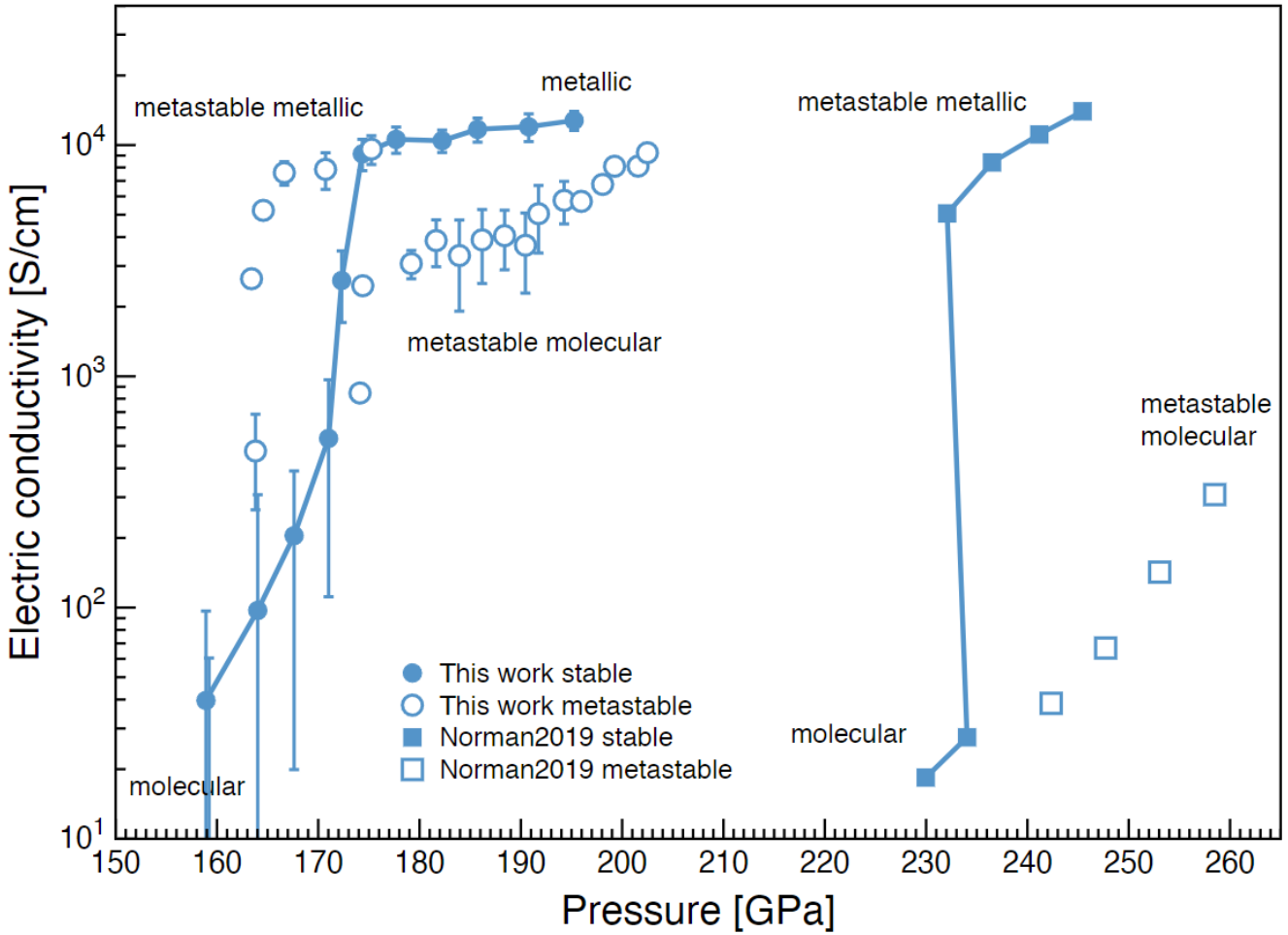
$$\delta(E) \to \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta E} \exp\left(-\frac{E^2}{2(\Delta E)^2}\right)$$

$$\boxed{\sigma_0(\mathbf{R}_I) = \lim_{\omega \to 0} \sigma^{(1)}(\omega, \mathbf{R}_I)}$$

Расчёт электропроводности формулами Кубо-Гринвуда для 700 К

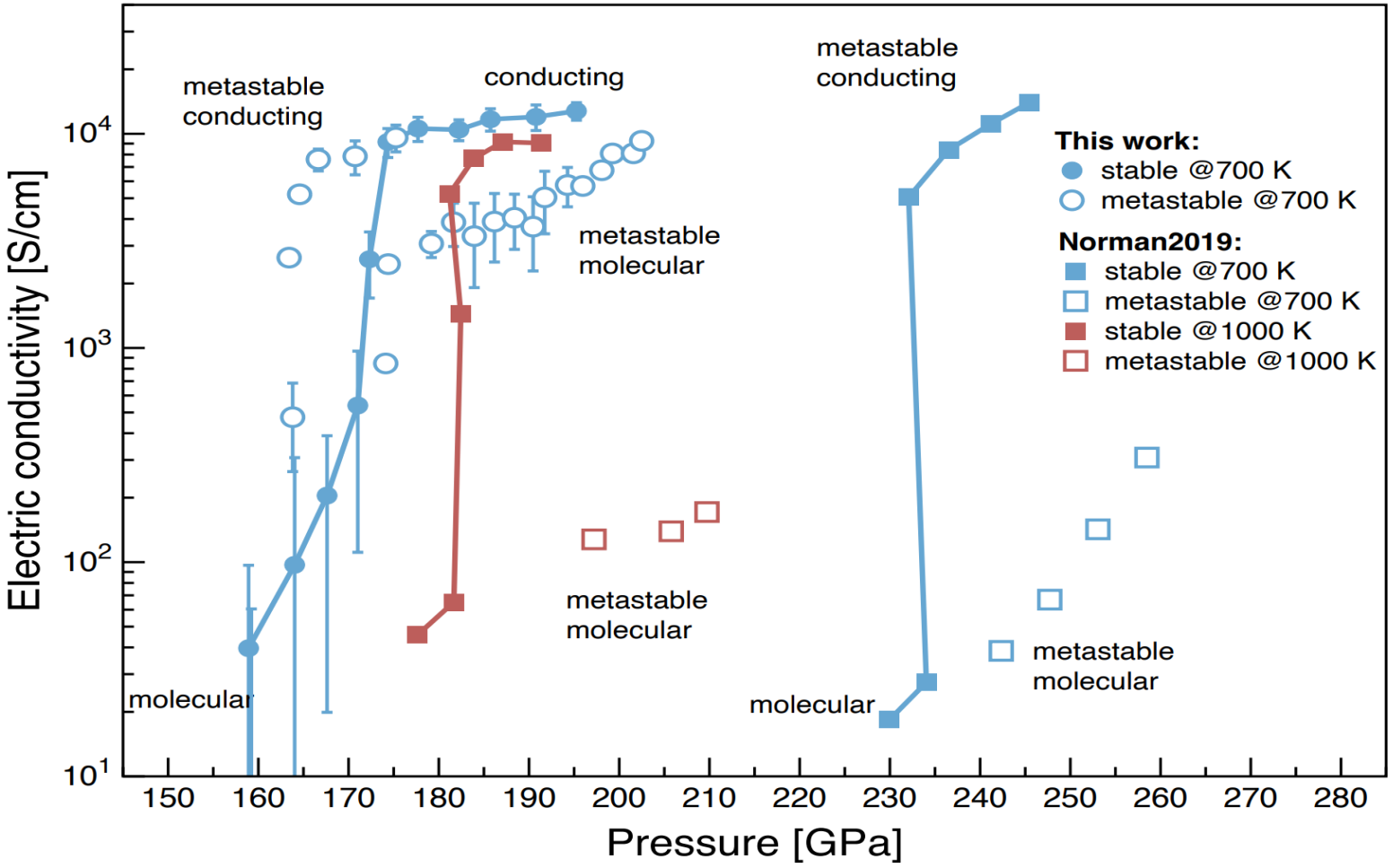


Расчёт электропроводности формулами Кубо-Гринвуда для 700 К



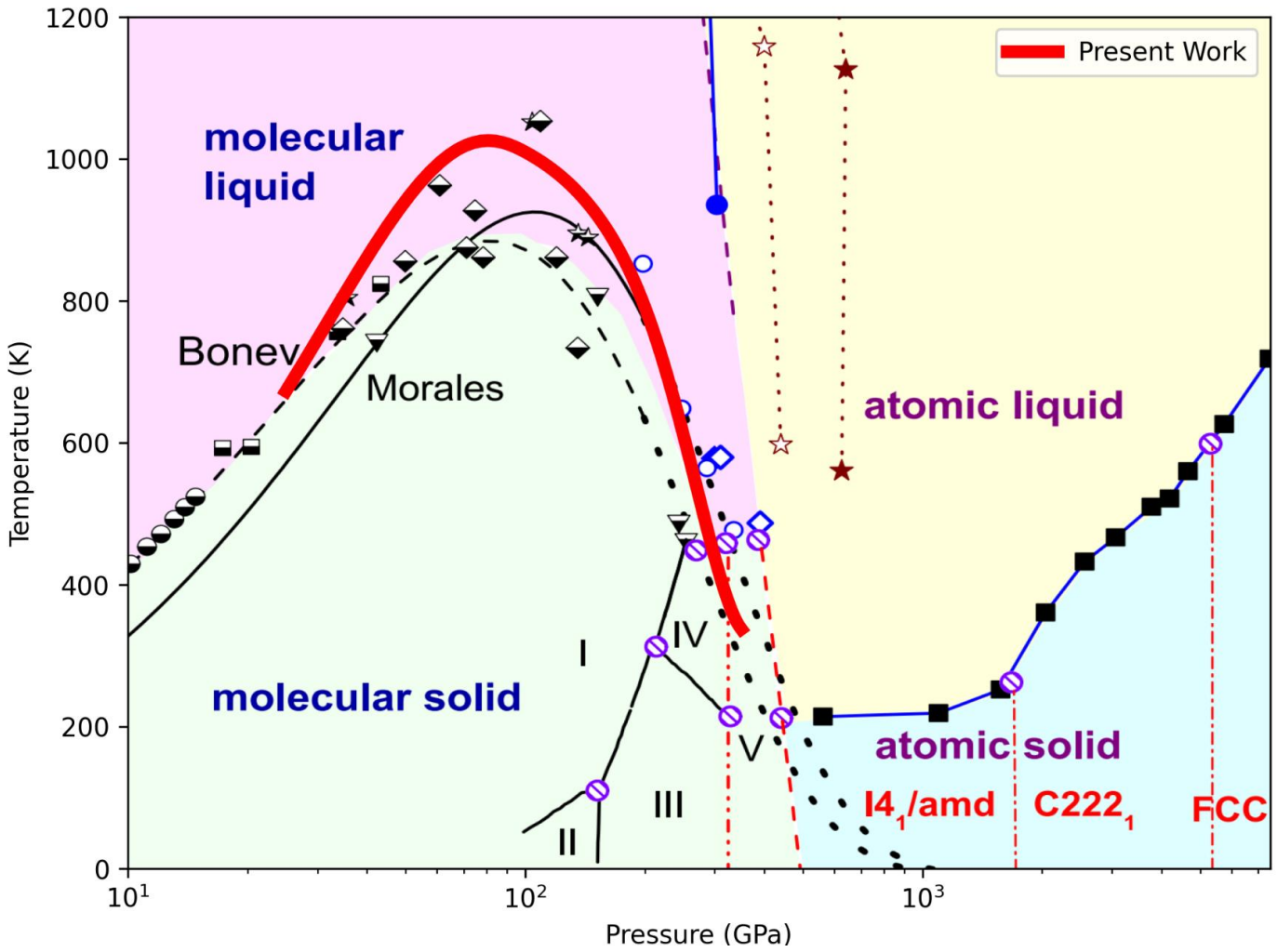
[1] Norman G.E., Saitov I.M., Sartan R.A. Contributions to Plasma Physics. 2019. V. 59. № 6.

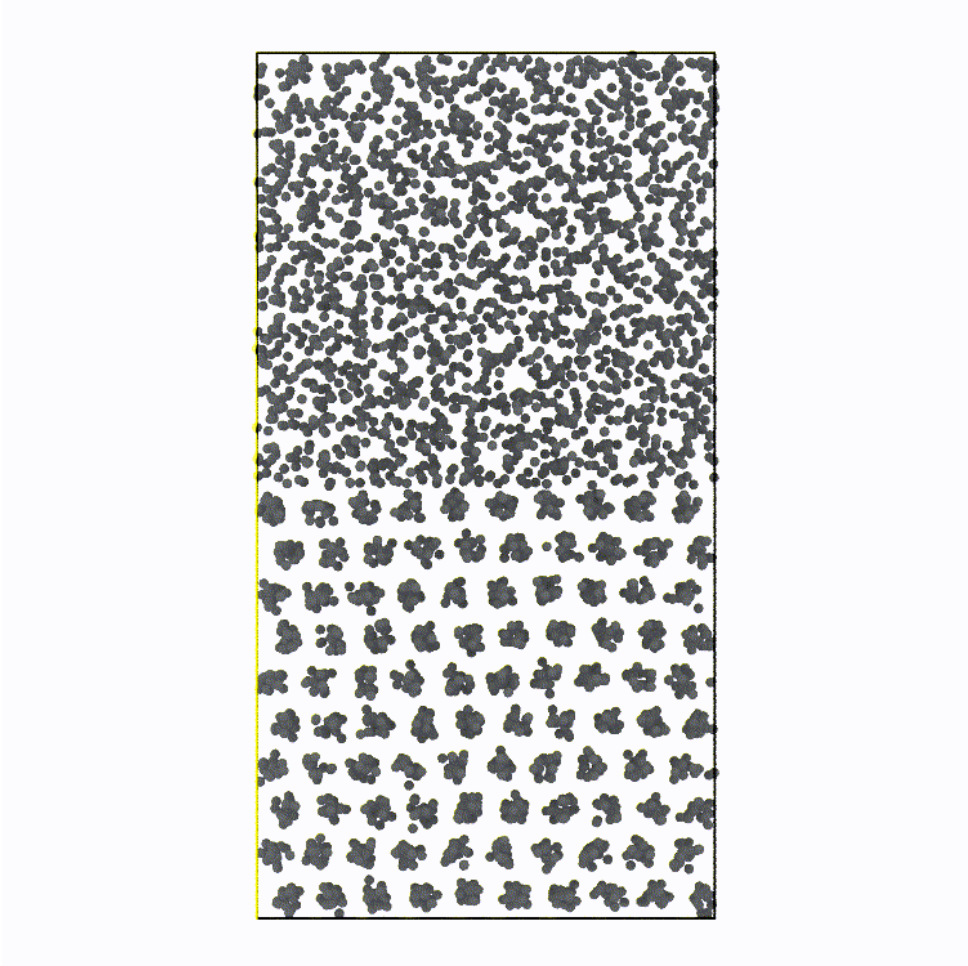
Расчёт электропроводности формулами Кубо-Гринвуда для 700 К



[1] Norman G.E., Saitov I.M., Sartan R.A. Contributions to Plasma Physics. 2019. V. 59. № 6.

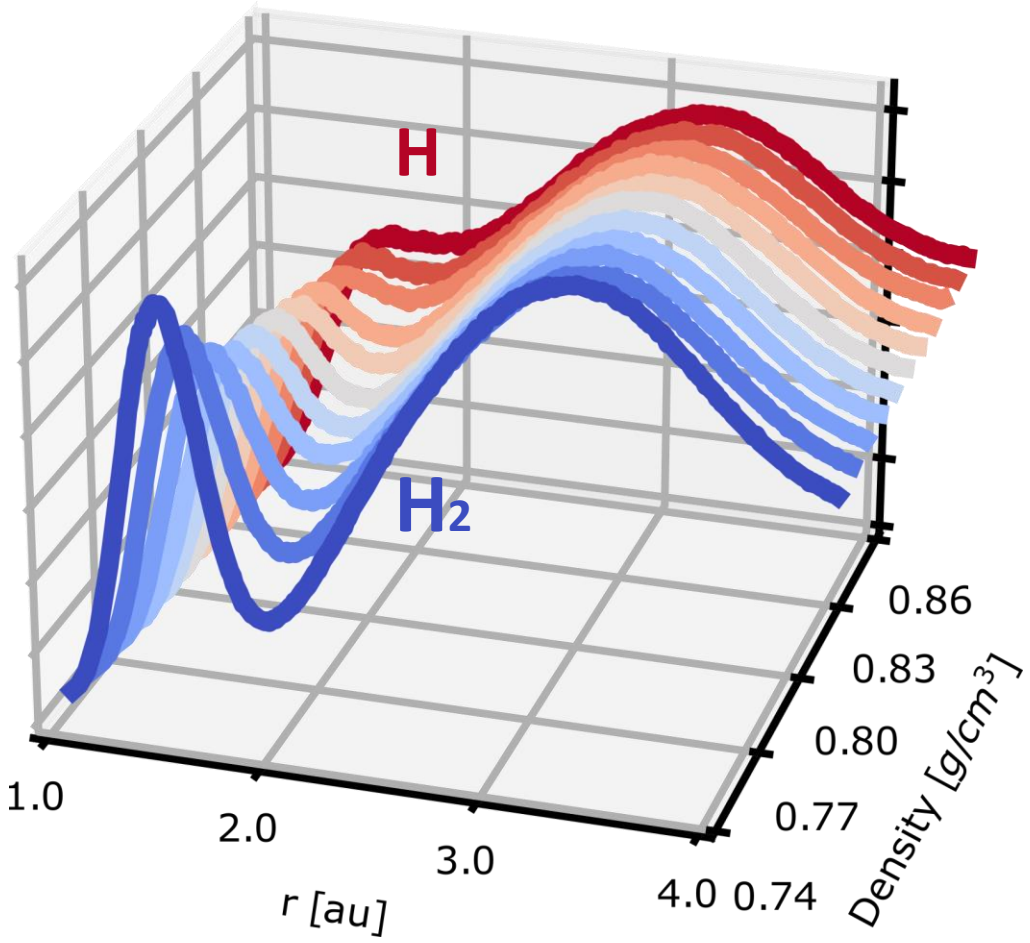
Линия плавления в deepMD





[1] Geng, H. Y., & Wu, Q. (2016). In Scientific Reports (Vol. 6, Issue 1)

(4) Выводы



[1] Norman G.E., Saitov I.M., Sartan R.A. Contributions to Plasma Physics. 2019. V. 59. № 6.

Выводы

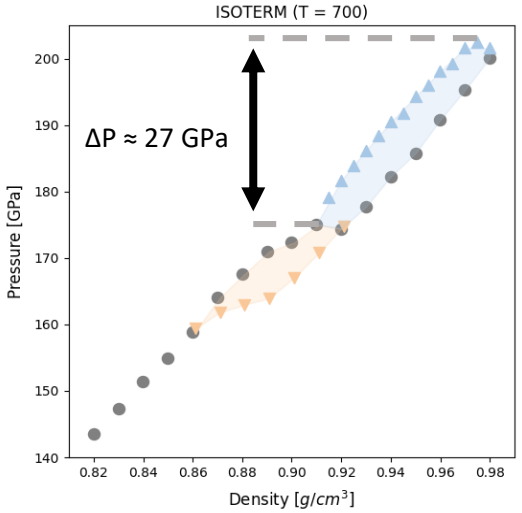
В рамках подхода PIMD+DFT:

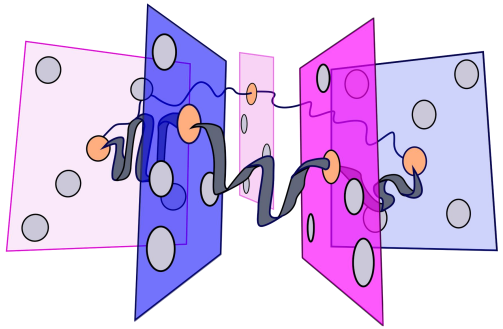
- Получена «атомарная» метастабильная ветвь

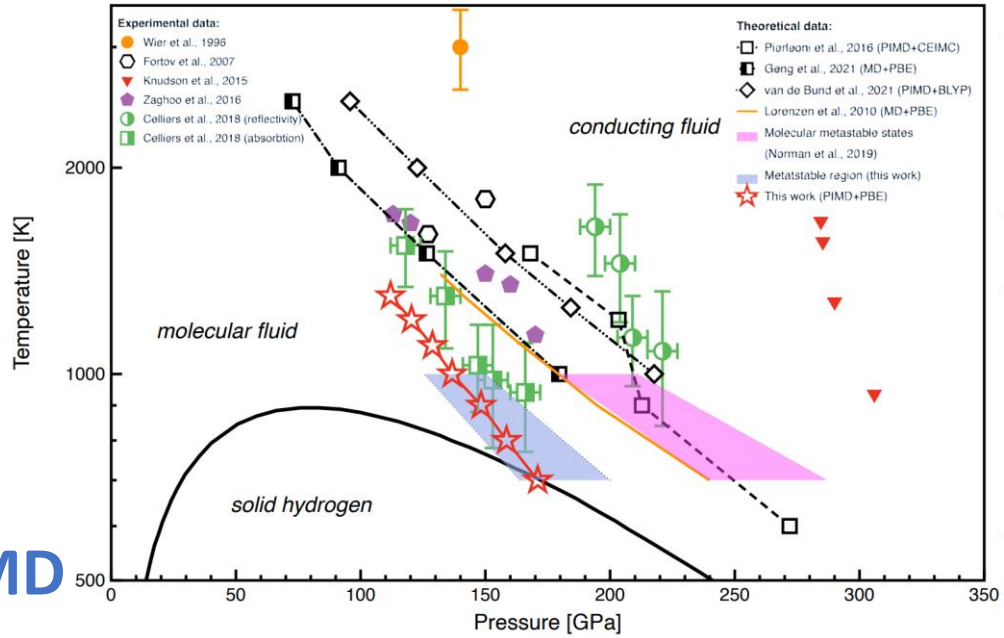
- Теплота фазового перехода ΔQ ≈ 0.032 эВ/атом трёмя способами
  - Впервые используется метод оценки ΔQ через парную энтропию (≈0.02 эВ/атом)
  - **Учёт квантовых эффектов ядер <u>не влияет</u> на <u>теплоту фазового перехода</u>**

- Электропроводность
  - **Резкий рост электропроводности при фазовом переходе в «атомарное» состояние (>2000 См/см)**
  - Более плавный рост на метастабильных ветвях

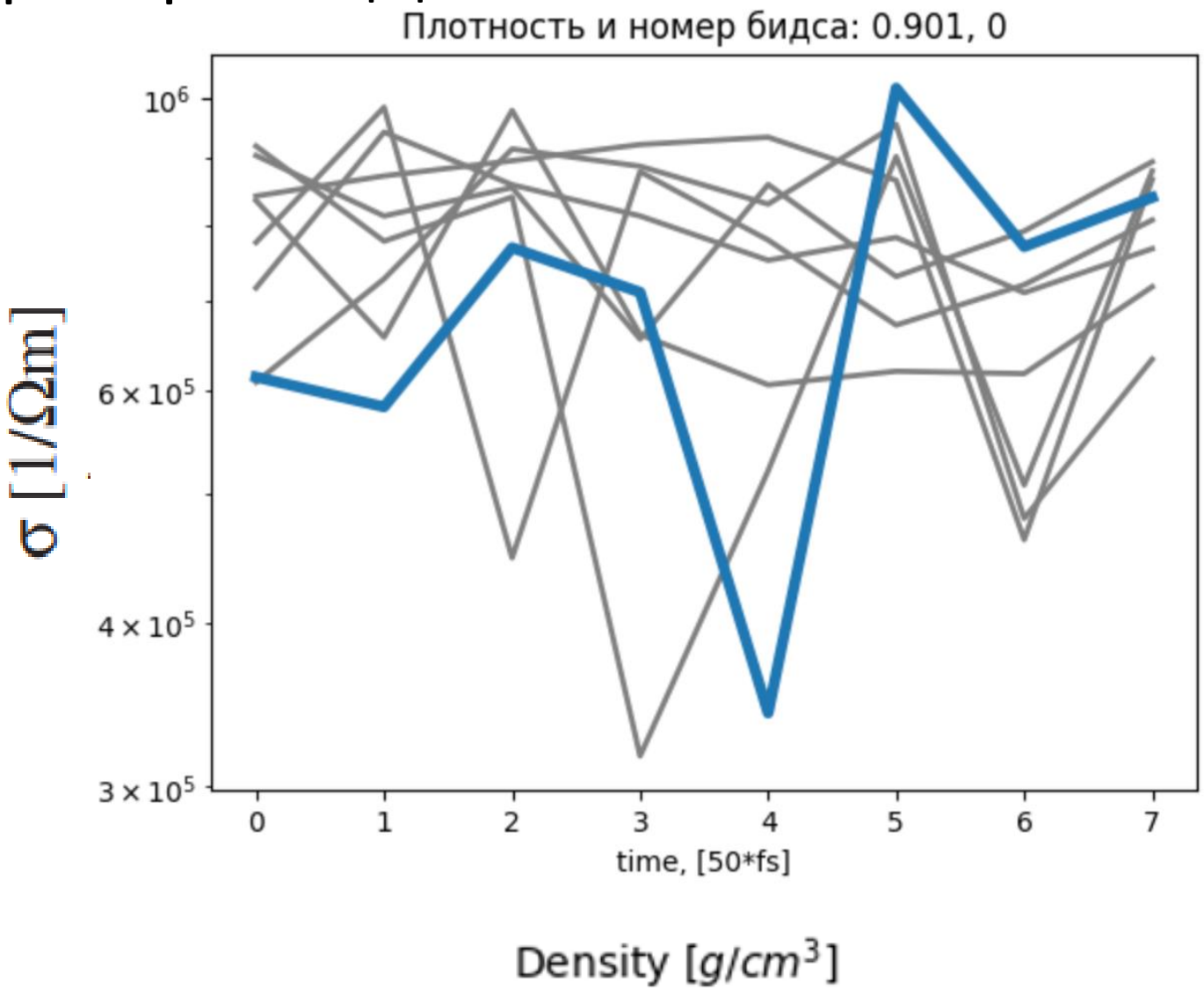
- **Учёт квантовых эффектов ядер соответствует эффекту снижения температуры на ~300К в QMD**







Работа выполнена при поддержке Программы Министерства науки и высшего образования №075-03-2025-662 от 17.01.2025

G. Gliaudelis, V. Lukyanchuk, N. Chtchelkatchev, I. Saitov, N. Kondratyuk, The Journal of Chemical Physics, 162:2 (2025)

Электропроводность