

仲氢及正氘团簇的量子定域和超流动性研究*

冯成义¹⁾ 程新路²⁾ 张红^{1)†}

1) (四川大学物理科学与技术学院, 成都 610065)

2) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2010 年 1 月 15 日收到; 2010 年 5 月 10 日收到修改稿)

本文采用路径积分 Monte Carlo (PIMC) 方法研究仲氢团簇和正氘团簇的结构和超流体性质. 比较仲氢团簇 (分子数 $N \leq 40$) 在 $T = 0.4$ K, $T = 1.6$ K 的临近能量差和超流比例 (superfluid fractions), 发现仲氢团簇在 $T = 0.4$ K 时出现“量子熔化” (quantum melting); 研究了仲氢团簇的量子定域 (quantum localization) 和“量子熔化”的关系, 对 $T = 0.4$ K 时仲氢及正氘团簇的量子定域与超流动性进行了详细的分析比较.

关键词: 团簇, 量子定域, 量子熔化, 超流比例

PACS: 36.40. Mr, 81.10. Fq

1. 引言

氢分子是宇宙间最普遍存在的分子, 因此研究氢分子团簇在低温下的性质, 对于研究宇宙演化有重要意义; 研究氢分子团簇是研究量子多体问题的重要途径, 特别是超低温下的“量子熔化”现象 (一种当体系温度降到很低时, 团簇随温度降低而稳定性降低, 超流比例升高的量子多体现象) 对复杂量子多体研究有启发意义; 同时氢团簇是有潜在应用价值的超流体, 它的组分只是超流体氘组分质量的一半. 但发现氢团簇的超流动性不是一件容易的事情, 氢固化温度是 13 K, 而超流动性需要低温. 所以在大块氢物质上发现超流动性几乎不可能, 至今也没有实验能观测到大块氢物质上的超流现象. 因此只有转而研究氢团簇来发现期望的超流体性. 早在 1991 年, Ceperly 研究小组预言了氢分子团簇的超流动性^[1]; 自从 2000 年 Grebenev 等人报道了掺杂仲氢团簇在 0.15 K 的超流动性后^[2], 氢团簇的超流动性受到了关注, 2007 年 Khairallah 等人用径向分布和超流分布研究了在温度 0.5 K 至 4.5 K 之间仲氢团簇的结构及超流性质^[3]; 对含氘分子团簇的超流动性研究也随之展开, 2007 年 Mezzacapo 等人用径向分布和超流分布讨论了含氘仲氢团簇的性质, 量子定域对仲氢及正氘团簇影响还未见报道, 我们计

算并比较了量子定域程度对仲氢及正氘团簇超流性质的影响^[4,5].

本文用 PIMC 方法研究了量子定域对仲氢及正氘团簇超流动性的影响. PIMC 方法的好处是它可以计算激发态, 由于它能计算所模拟过程的声子激发状态和数目, 所以它可以模拟有限温度下的量子多体作用^[6-8]. 当势场温度低于临界值时, 系统发生玻色-爱因斯坦凝聚具有超流动性, PIMC 可以在计算机上模拟超流模型并对超流比例进行高精度的估计^[9-11]. 而其对于氢氘系统的模拟已经为实验所证实, 具有很高精确度. 由于这些优点, PIMC 成为目前研究氢氘团簇的重要工具.

2. 计算方法

路径积分蒙特卡罗 (PIMC) 模拟方法是研究有限温度下多量子系统的有效方法. 本文所用 PIMC 方法是 Ceperly 等人在 Feynman 路径积分的基础上发展出来的蒙特卡罗模拟方法^[12-14], 而这个方法以路径积分的形式得出密度矩阵, 系统热力学性质及分布可从密度矩阵获得. PIMC 方法与传统算法不同的是, PIMC 算法应用 Metropolis 方法, 将势函数插入到积分中求数值解, 因此在处理多体系统时具有简洁准确的特点; 尤其在强相互作用中, 当矩阵元不能展开为收敛级数时, 这种算法更为有效. 另

* 国家自然科学基金 (批准号: 10976019, 11074176), 教育部留学回国人员启动基金资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: hongzhang@scu.edu.cn

外在计算中用到的超流比例和置换概率,它们可以由模拟参数直接得出:超流比例是显示团簇超流体成分所占比例的量,形式上用超流体密度和总密度之比表示,而实际上超流比例是模拟参量的函数,因而可以由 PIMC 程序直接算出.

$$\frac{\rho_s}{\rho} = \frac{2m\langle A_z^2 \rangle}{\beta\lambda I_c},$$

$$\beta = 1/k_B T,$$

$$\lambda = \hbar^2/2m,$$

m 是粒子质量,其中的 A 是路径投影面积, I_c 是转动惯量,这两个量都可由模拟参量直接得出

$$A = \frac{1}{2} \sum_{i,j} r_{i,j} \times r_{i,j+1},$$

$$I_c = \left\langle \sum_{i,j} m_i r_{ij}^\perp \cdot r_{i,j+1}^\perp \right\rangle,$$

r 是粒子的相对距离^[12].

置换概率(permutation probability)是蒙卡模拟的特有物理量,是表示所模拟的系统状态出现置换概率的物理量.团簇系统置换概率的分布显示了团簇各部分被禁锢程度.直接显示了团簇的量子定域程度,置换概率低对应量子定域程度高.系统状态置换的概率分布由各步的置换概率得出

$$p(s \rightarrow s') = \prod_{k=1}^l T_k(s') A_k(s'),$$

A 为归一化常数,而单步置换概率

$$T \propto r^2 \text{d}r \exp \left[-2[u(r;t) + u(r;\beta - t)] - \frac{r^2}{4\lambda t} \right],$$

r 为原子距离, t 为时间步长, $\beta = 1/k_B T$, $\lambda = \hbar^2/2m$, u 为势能^[3,6-10].

PIMC 方法对势函数的精确度要求较高,常用的氢分子作用势有, Silvera-Goldman 相互作用势, Lennard-Jones 相互作用势; BHKOS 相互作用势, 因为氖分子势与氢分子势差别可以忽略. 我们对仲氢和正氖采用了相对精确的 Silvera-Goldman 作用势^[15-17]. 团簇初始的分子坐标来自 Cambridge Cluster Database 的团簇坐标^[18]. 另外, 为保证模拟中较高的接受概率和结果的有效性, 还需要选取合适的时间步长, 我们采取了时间步长 $t = 0.025 \text{ K}^{-1}$.

PIMC 方法一般用相邻能量差来研究团簇的稳定性, 含 N 个氢分子的仲氢团簇总能为 $E(N)$, 我们定义相邻能量差 $\Delta E = E(N-1) - E(N)$, ΔE 越高表示仲氢团簇越稳定^[19,20].

为了验证所选的势函数及参数的准确性, 我们把 Khairallah 等的结果重新计算^[3], 图 1 是我们所

做的部分计算结果的比较, 以 $T = 1.5 \text{ K}$ 时仲氢团簇 (N 取 5—40) 的相邻能量差 ΔE 为计算对象, 发现二者符合得较好, 说明我们的计算方法和所选的参数是有效的, 并且所计算的精度足以支持所做的讨论.

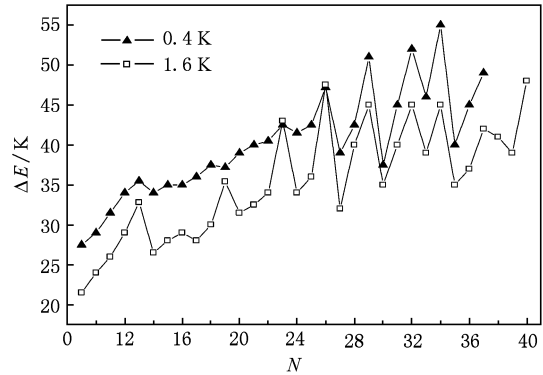


图 1 仲氢团簇的相邻能量差 ΔE 与团簇分子数 N 的关系 (温度取 1.5 K)

3. 结果及讨论

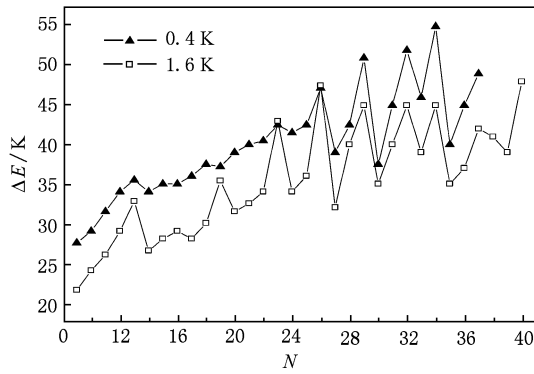
我们用 PIMC 方法研究仲氢团簇和正氖团簇的性质, 用相邻能量差和超流比例研究它们的稳定性和超流动性, 用量子定域程度 (用置换概率分布来表示) 来研究团簇的禁锢程度.

3.1. 仲氢幻数团簇的量子熔化现象和量子定域的关系

仲氢幻数团簇量子熔化现象包括稳定性下降和超流比例上升两个方面.

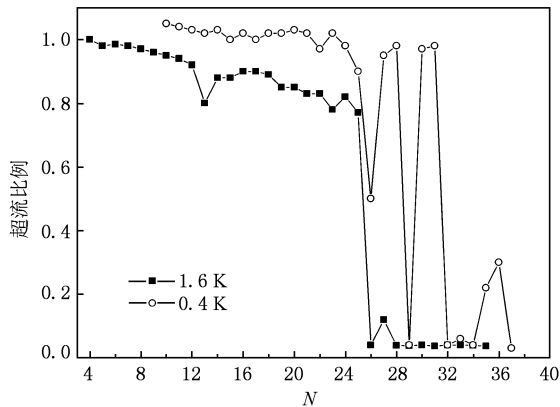
图 2 是仲氢团簇分子数 ($N \leq 40$) 在 0.4 K , 1.6 K 的相邻能量差 ΔE . 图 2 显示, $T = 1.6 \text{ K}$ 时, 仲氢团簇的 ΔE 在 $N = 13, 19, 23, 26$ 等有明显峰值, 表明这几个团簇比临近的其他团簇结构相对稳定 (ΔE 越大, 团簇越稳定), $N = 13, 19, 23, 26, 29$ 称作幻数; 而 $T = 0.4 \text{ K}$ 时, $N \leq 26$ 的 $N = 13, 19, 23, 26$ 的峰值已很微弱甚至消失, 表明这几个幻数团簇的稳定性相对于临近团簇下降.

温度变化时, $N = 13, 19, 23, 26$ 的幻数团簇 ΔE 的变化与其他团簇不同. 当温度从 1.6 K 降到 $T = 0.4 \text{ K}$ 时, 幻数 $N = 13, 19, 23, 26$ 以外的团簇相邻能量差 ΔE 明显增大, 这符合温度降低而稳定性增强的经典规律, 而幻数 $N = 13, 19, 23, 26$ 的相邻能量

图2 仲氢团簇临近能量差 ΔE 与团簇分子数 N 的关系

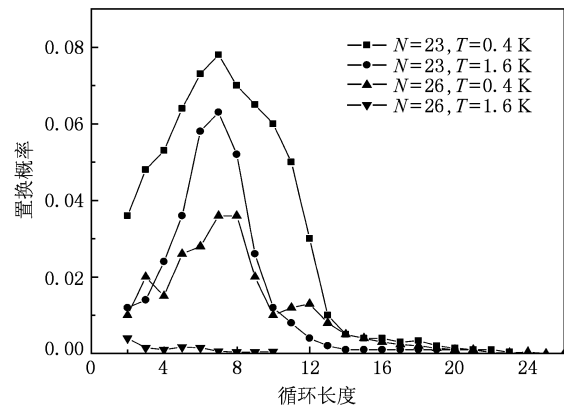
差 ΔE 增大不明显, $N=23, 26$ 的相邻能量差 ΔE 甚至略有降低. 这说明 $N=23, 26$ 的团簇随温度降低稳定性下降, 这种现象与经典规律不符合, $N=23, 26$ 的幻数团簇明显发生了量子熔化现象.

温度从 1.6 K 降到 $T=0.4$ K, $N=23, 26$ 仲氢团簇原来较稳定的固体结构在量子熔化后被破坏, 图 3 显示仲氢团簇结构被破坏后超流比例如何变化: 在 0.4 K 温度下仲氢团簇的超流比例比 1.6 K 时普遍升高, $N=23, 26$ 的团簇超流比例上升最为明显, 1.6 K 时, 显示的 $N=13, 19, 23, 26$ 超流比例比临近团簇降低, 因而在图线上形成凹陷, 但到 0.4 K 时, $N=13, 19, 23$ 的幻数团簇已几乎没有凹陷. 温度为 1.6 K 时, $N=23$ 的幻数团簇的超流比例低于临近团簇的超流比例, 温度为 0.4 K 时, $N=23$ 的幻数团簇的超流比例高于临近团簇的超流比例. 温度为 1.6 K 时, $N=26$ 的团簇超流比例几乎为零, 温度为 0.4 K 时, 超流比例上升到 0.5 左右. 这也说明 $N=23, 26$ 时已经出现了很明显的量子熔化现象.

图3 仲氢团簇 ($N \leq 40$) 超流比例与团簇分子数 N 的关系

从稳定性下降和超流比例上升来看, 说明仲氢的幻数团簇在 $N=23, 26$ 时已经出现了量子熔化^[21]. 量子熔化现象的原因不能用静态的径向分布函数来研究, 研究稳定性和超流比例的变化可以用置换概率来研究, 置换概率分布可以反映团簇各部分被禁锢程度的变化, 因而是研究量子熔化的理想途径. 我们计算了 $N=23, 26$ 仲氢团簇的置换概率分布来研究量子熔化现象. 比较仲氢团簇在 $T=0.4$ K, $T=1.6$ K 时置换概率的分布, 可以找到仲氢幻数团簇量子熔化的原因.

下面以 $N=23$ 和 $N=26$ 的团簇为例分析置换概率的变化: $N=23$ 团簇在 1.6 K 时, 置换概率在循环长度 7 个分子处达到峰值, 并在峰值附近迅速衰减, 这说明除了峰值的地方, 其他地方参与置换的概率很低. $T=0.4$ K 时 $N=23$ 仲氢团簇的置换概率明显要比 $T=1.6$ K 时高, 在循环长度 7 个分子处出现峰值, 峰值附近衰减较慢, 显示 $T=0.4$ K 时 $N=23$ 仲氢团簇有更高参与置换的活性, 在 $T=0.4$ K 时仲氢团簇的量子定域程度降低, 因此 $T=0.4$ K 时团簇出现熔化和超流比例上升. 对于 $N=26$ 的仲氢团簇, $T=1.6$ K 时仲氢团簇的各部分置换概率几乎为零, 整个团簇各部分都被禁锢, 量子定域程度很高, 因而团簇就稳定, 超流动性就受到限制. 在 $T=0.4$ K 时, 仲氢团簇在循环长度 7—8 个分子处参与置换的概率为 3% 左右, 在这个范围之外参与置换的概率也明显大于 0, 这显示出仲氢团簇有参与置换的活性, 因此 $T=0.4$ K 时团簇稳定性就下降, 超流动性增强. 以上对置换概率的研究显示, 量子定域程度在 $T=0.4$ K 时比 1.6 K 时降低导致了 $N=23, 26$ 团簇的量子熔化.

图4 仲氢团簇 (N 取 23, 26) 在 $T=0.4$ K, $T=1.6$ K 的置换概率分布的比较

3.2. 在 $T=0.4\text{ K}$ 时两种团簇超流比例和量子定域的关系

图5显示 $T=0.4\text{ K}$ 时仲氢团簇的临近能量差在 $N=13$ 出现峰值, $T=0.4\text{ K}$ 时仲氢团簇的临近能量差在 $N=19$ 峰值已不明显, 与仲氢团簇相比, 正氘团簇临近能量差更大, 说明 $T=0.4\text{ K}$ 时正氘团簇比仲氢团簇稳定. 从图6所显示的仲氢团簇和正氘团簇的超流比例来看, $T=0.4\text{ K}$ 时, 正氘团簇的超流比例要比仲氢团簇超流比例低, 当 $N < 13$ 时正氘团簇的超流比例比仲氢略低; 当 $N \geq 13$ 时, 正氘团簇的超流比例显著下降, 远低于仲氢团簇的超流比例. 仲氢团簇的超流比例在 $N=16$ 很高, 正氘团簇的超流比例在 $N=16$ 已经很低.

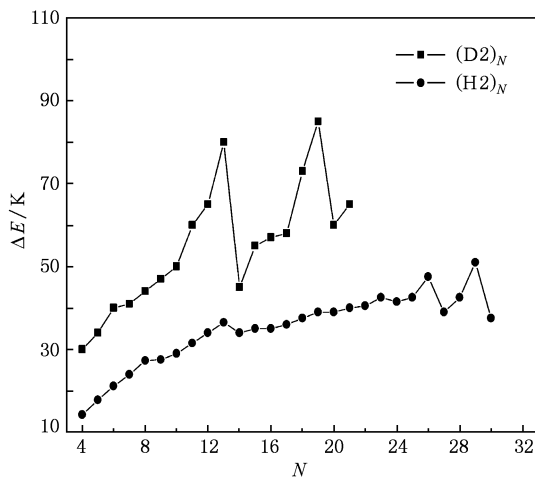


图5 温度为 0.4 K 时仲氢正氘团簇临近能量差 ΔE 与团簇分子数 N 的关系

比较 $T=0.4\text{ K}$ 时正氘团簇的和仲氢团簇的置换概率, 可以找到仲氢和正氘超流动性存在差异的原因. 比较图7中 $N=13$ 的正氘团簇和 $N=13$ 仲氢团簇, $T=0.4\text{ K}$ 时正氘团簇的置换概率明显偏低, 仲氢团簇在循环长度4—6个分子处平均置换概率大于7%, 正氘团簇在这个范围内平均置换概率小于4%但大于3%, 这说明 $N=13$ 的正氘团簇虽有一定活性, 但禁锢程度比仲氢团簇高的多. 因而正氘团簇虽有超流比例存在, 但比仲氢团簇的超流比例低的多. $N=16$ 的正氘团簇和 $N=16$ 仲氢团簇相比, $T=0.4\text{ K}$ 时正氘团簇在循环长度4—6个分子的置换概率已经降到2%左右, 而仲氢团簇在这个范

围内置换概率大于6%. 这说明正氘团簇的禁锢比仲氢团簇严重得多, 因而正氘团簇的超流比例相比就低得多. $T=0.4\text{ K}$ 时, $N=13, 16$ 正氘团簇与仲氢团簇相比, 正氘团簇置换概率偏低, 因而量子定域程度偏高, 导致正氘团簇各部分受到了更大程度的禁锢. 因而稳定性更好, 而超流比例偏低.

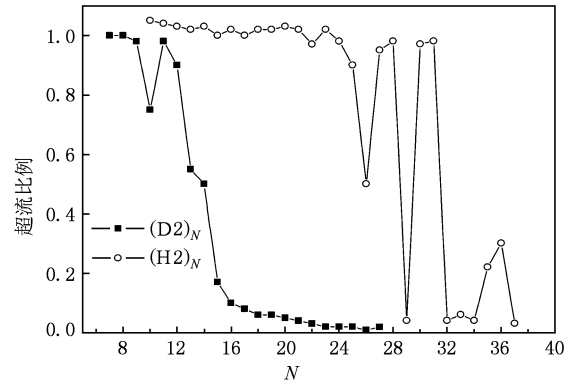


图6 仲氢团簇和正氘团簇的超流比例与团簇分子数 N 的关系 (温度为 0.4 K)

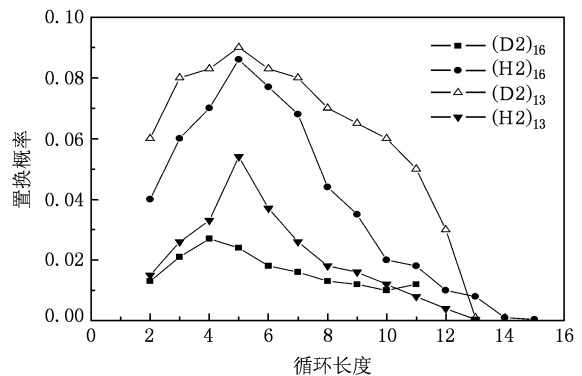


图7 $T=0.4\text{ K}$ 时仲氢正氘团簇 (N 均取 13, 16) 置换概率分布的比较

4. 结 论

团簇置换概率的分布可以表示团簇各部分量子定域程度, 量子定域程度能直接影响团簇的超流比例: 当温度从 1.6 K 降到 0.4 K , $N=23, 26$ 仲氢团簇的量子定域程度显著降低, 从而导致了量子熔化. 在同样的温度 0.4 K , $N=13$ 的正氘团簇的量子定域程度比仲氢团簇的高, 它的稳定性比仲氢团簇好, 而超流比例比仲氢团簇的低.

- [1] Sindzingre P, Ceperley D M, Klein M L 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 1871
- [2] Grebenev S, Sartakov B, Toennies J P, Vilesov A F 2000 *Science* **289** 1532
- [3] Khairallah S A, Sevryuk M B, Ceperley D M, Toennies J P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 183401
- [4] Mezzacapo F, Boninsegni M 2007 *Phys. Rev. A* **76** 021201
- [5] Jeongmin Choo, Yongkyung Kwon 2008 *J. Low Temp. Phys.* **150** 358
- [6] Sindzingre P, Klein M L, Ceperley D M 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 1601
- [7] Boninsegni M, Ceperley D M 1996 *J. Low Temp. Phys.* **104** 339
- [8] Knuth E L, Schünemann F, Toennies J P 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 6258
- [9] Yu X C, Mo Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4075 (in Chinese) [余学才、莫影 2004 物理学报 **53** 4075]
- [10] Buch V 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 7610
- [11] Yu X C, Ye Y T, Cheng L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 551 (in Chinese) [余学才、叶玉堂、程琳 2006 物理学报 **55** 551]
- [12] Ceperley D M 1995 *Rev. Mod. Phys.* **67** 279
- [13] Draeger E W, Ceperley D M 2000 *Phys. Rev. B* **61** 12094
- [14] Ceperley D M, Pollock E L 1987 *Can. J. Phys.* **65** 1416
- [15] Silvera I, Goldman V V 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 4209
- [16] Ceperley D M 2003 *The Monte Carlo Method in the Physical Sciences*, ed. J. E. Gubernatis, AIP Conference Proceedings, Vol 690
- [17] Kwon Y, Whaley K B 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 273401
- [18] <http://www.doye.ch.cam.ac.uk/jon/structures/LJ/tables.150.html>
- [19] Wales D J, Doye J P K 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 5111
- [20] Mezzacapo F, Boninsegni M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 145301
- [21] Fabio Mezzacapo, Massimo Boninsegni 2009 *J. Phys.: Condens Matter* **21** 164205

Superfluidity and quantum localization of para-H₂ clusters and ortho-D₂ clusters^{*}

Feng Cheng-Yi¹⁾ Cheng Xin-Lu²⁾ Zhang Hong^{1)†}

1) (School of Physics Science and Tecnology, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

2) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 15 January 2010; revised manuscript received 10 May 2010)

Abstract

In this paper, Path-integral Monte Carlo calculations have been performed to study structure and superfluid behavior of para-H₂ clusters (number of molecules $N \leq 40$). Energy difference and superfluid fractions at $T = 0.4$ K and 1.6 K were compared to explore quantum melting of para-H₂ clusters. We discussed the interplay between quantum localization and quantum melting of para-H₂ clusters, and the differences between quantum localization and superfluidity of para-H₂ and ortho-D₂ clusters at $T = 0.4$ K.

Keywords: cluster, quantum localization, quantum melting, superfluid fractions

PACS: 36.40. Mr, 81.10. Fq

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10976019, 11074176) and the Scientific Research Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars, the National Education Ministry of China.

[†] Corresponding author. E-mail: hongzhang@scu.edu.cn