

共振价键波函数在高压液氢量子蒙卡模拟中的适用性研究

李名锐^{1)2)†} 周刚²⁾ 初哲²⁾ 戴湘晖²⁾ 吴海军²⁾ 范如玉¹⁾²⁾

1) (清华大学工程物理系, 北京 100084)

2) (西北核技术研究所, 西安 710024)

(2013年3月10日收到; 2013年5月2日收到修改稿)

在共振价键理论基础上, 选取高压液氢电子主要占据轨道的线性组合作为基组, 构建由 Jastrow 项和反对称孪生函数乘积项 (AGP) 组成的波函数. 考虑电子关联作用的共振价键 (RVB) 波函数得出的能量值低于 LDA 能量值; 当满足 $r_s < 1.75$ 或 $T > 15000$ K 时引入 backflow 项以改善波函数结点面, 改善后的能量值下降约 1 mHa/atom, 能量方差值变小. 将构建的 RVB 波函数与电子-离子耦合的蒙特卡罗法 (CEIMC) 相结合, 计算结果与实验及其他 ab-initio 结果相符合, 获得的液氢单次冲击 Hugoniot 曲线基本通过所有加载类型实验误差棒, 液氢在 50.3 GPa 处具有最大压缩率 4.48, 在 100—120 GPa 内未发现压缩率有急剧增大的现象. 构建的 RVB 波函数能够适用于较宽密度与温度范围内 ($1.0 < r_s < 2.2$, 2800 K $< T < 60000$ K) 液氢的模拟, 与 CEIMC 法相结合可提高液氢冲击特性的模拟精度.

关键词: 共振价键理论, 波函数, 量子蒙卡法, 液氢

PACS: 61.20.Ja, 71.15.-m, 02.70.Ss, 05.70.Ce

DOI: 10.7498/aps.62.156101

1 引言

氢是最简单也是宇宙中含量最丰富的元素. 由于在现代天体物理^[1]、惯性约束核聚变 (ICF)^[2] 以及氢金属化理论^[3] 等方面中的重要作用, 需要在较宽的压力及温度范围内准确掌握氢的相关特性, 高压液氢状态成为了实验与理论研究最需解决的关键问题之一. 1995 年 Nellis 等利用二级轻气炮多次冲击压缩法, 在 140 GPa 高压及 3000 K 高温条件下首次证实了液态金属氢的存在^[4]; 之后人们采取强激光^[5-8]、Z 装置^[9,10]、球形内聚爆轰^[11-14] 等现代动高压设备研究了更高压力下的液氢状态, 得到了基本符合的实验数据, 但不同类型的实验手段其结果仍有一定差异. 目前 100 GPa 以上压力区内的实验数据较为稀缺且仍具争议, 需辅以理论进行探索研究.

高温高压液氢状态的理论研究方法大体可分为两类, 一类是基于极小化自由能的化学模型

法, 如 Sesame^[15], Ross^[16], Saumon-Chabrier^[17], 流体变分法 (FVT)^[18] 以及活度展开法 (ACTEX)^[19] 等, 当前普遍认为 Sesame72 模型与 Ross 模型预测了 100 GPa 以下液氢压缩率的上下限, 但在更高压力范围内化学模型法的适用性较差. 随着计算机技术的发展及研究的不断深入, 人们更多采取的是基于第一性原理的 ab-initio 方法. Car 和 Parrinello 等利用密度泛函理论 (DFT) 将经典的分子动力学方法 (MD) 推广到第一性原理的计算中^[20], 为研究体系的量子动力学特性提供了一种广泛应用的有效手段^[21-28]. 由于实际中采取的赝势及近似交换-关联函数等, 可能限制了 DFT 法在极端高压条件下的应用^[29], 大部分 DFT 理论计算都集中在 200 GPa 以下的压力区内. 计算多电子体系基态的另一条有效途径是量子 Monte Carlo (QMC) 方法. 考虑到高温高压下氢核的剧烈运动, Ceperley 等先后提出了路径积分 MC 法 (PIMC)^[30], 以及基于 Born-Oppenheimer 绝热近似的电子-离子耦合

† 通讯作者. E-mail: limrui_nint@163.com

的 MC 法 (coupled electron-ion Monte Carlo method, CEIMC)^[31–33]. 该小组利用 PIMC 法研究液氫的 Hugoniot 曲线时认为, 在密度矩阵结点已知的高温条件下 PIMC 是准确的, 而在 20000 K 以下低温区内该方法的精度受到限制. Ceperley 等利用 CEIMC 法在预测液氢电导率^[34]、自由能^[35]、分子离解^[36]等方面取得了进展, 发现该方法比较适用于高温高压液氢系统的研究, 且预测相变类型及金属化转变压力较 DFT-MD 的准确些; 认为 CEIMC 法是目前 ab-initio MC 模拟中基于能量计算最为精确的方法, 可选作 PIMC 法在 10000 K 以下低温区的应用互补.

QMC 模拟中电子波函数直接决定着物理量的计算精度. 高温高压下液氢将发生离解或电离反应^[37], 出现的 H₂, H, e 及 p 等组分使分子模拟变得异常复杂. 通常计算是针对不同液氢状态选用形式各异的波函数^[38,39], 而液氢处于何种状态正是模拟所要确定的问题, 因此构建一个能精确描述较宽范围内高压液氢特性的波函数显得尤为重要. Pauling 认为, 分子的真实基态不能用各合理结构中的任何一个来表示, 却可以用这些结构的组合来描述, 这时分子共振于几个价键结构之间, 如苯环等^[40]. 共振价键 (RVB) 理论打破了电子被定域在一定化学键上的限制, 认为电子是可以离域的^[41], 其构建出的波函数与其他波函数相比考虑了更多电子间的关联作用. Sorella 等成功将 Jastrow 项和反对称孪生函数乘积项 (Jastrow Antisymmetrized Geminal Product, Jastrow+AGP) 构成的 JAGP 波函数应用于高压液氢模拟^[42,43], 不足的是未根据电子密度对波函数的结点面作出相应地改善, 且在分子动力学基础上仅对几个相对较低的压力及温度点进行了比较分析. 目前, 将 JAGP 波函数与 ab-initio MC 模拟中最为精确的 CEIMC 法相结合的研究未见报道. 因此, 是否存在能适用于更宽压力与温度范围的 JAGP 波函数, 如何构建这样的 JAGP 波函数, 如何改善 JAGP 波函数的结点面, JAGP 波函数与 CEIMC 法相结合能否提高模拟精度等, 都值得研究解决.

本文将选用高压条件下液氢电子可能占据主要轨道的线性组合作为基组构造 JAGP 波函数, 引入 backflow 项以改善波函数结点面; 将 JAGP 波函数与 CEIMC 法相结合, 选用若干不同密度及温度区内的典型算例, 以考核 JAGP 波函数在高压液氢 CEIMC-VMC (变分 MC 法) 模拟中的适用性.

2 JAGP 波函数一般形式

JAGP 波函数由 Jastrow J 项与反对称部分 Ψ_{AGP} 构成:

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = J(r_1, \dots, r_N) \Psi_{\text{AGP}}(r_1, \dots, r_N), \quad (1)$$

其中 Jastrow 项可进一步分解为单体项 (one-body) J_1 、二体作用项 (two-body) J_2 和三体作用项 (three-body) J_3 , 即 $J = J_1 J_2 J_3$. 其各部分一般形式主要依据文献 [44] 进行简述.

2.1 行列式项

假设非极化系统包含 N 个电子 ($N^\uparrow = N^\downarrow = N/2$), 则 AGP 波函数有

$$\Psi_{\text{AGP}}(r_1^\uparrow, \dots, r_N^\downarrow) = \hat{A} \prod_{i=1}^{N/2} \Phi(r_i^\uparrow, r_i^\downarrow), \quad (2)$$

式中, \hat{A} 为反对称性算符, 基态的孪函数

$$\Phi(r^\uparrow, r^\downarrow) = \phi(r^\uparrow, r^\downarrow) (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) / \sqrt{2}.$$

当 $\phi(r, r')$ 具备交换对称性时, Ψ_{AGP} 空间部分可写成为与 $N/2 \times N/2$ 维矩阵行列式相关的紧凑形式 $\Psi_{\text{AGP}}(r_1, \dots, r_N) = \det(\Phi(r_i, r_{j+N/2}))$, 指标 i, j 分别代表自旋向上与向下电子. 选取原子轨道作为基函数对孪函数 $\Phi_{\text{AGP}}(r^\uparrow, r^\downarrow)$ 进行展开:

$$\Phi_{\text{AGP}}(r^\uparrow, r^\downarrow) = \sum_{l,m,a,b} \lambda_{a,b}^{l,m} \varphi_{a,l}(r^\uparrow) \varphi_{b,m}(r^\downarrow), \quad (3)$$

$\varphi_{a,l}(r^\uparrow)$ 表示以核 a 为中心的轨道 l 波函数, 如 1s 态的氢分子的 AGP 波函数为

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{H}_2} = & \lambda_{11} \varphi_{1s}^A(r_1) \varphi_{1s}^A(r_2) + \lambda_{22} \varphi_{1s}^B(r_1) \varphi_{1s}^B(r_2) \\ & + \lambda_{12} \varphi_{1s}^A(r_1) \varphi_{1s}^B(r_2) + \lambda_{21} \varphi_{1s}^B(r_1) \varphi_{1s}^A(r_2). \end{aligned}$$

由于 λ 矩阵含有非对角元, 要求 λ 为对称矩阵以保证系统为自旋单重态 ($s=0$), 此时可通过设定不同 $\lambda_{l,m}$ 之间的近似关系式得以满足. 譬如, 假定 $\lambda_{m,n}^{a,b} = (-1)^{p_m+p_n} \lambda_{m,n}^{b,a}$ 即可保证同核双原子分子 (如 H₂, D₂, O₂ 等) 在垂直于分子轴的平面上具备反射变换不变性, p_m 为轨道 m 的反射变换宇称.

AGP 波函数具备两个重要特性. 一是它能够描述多种结构的共振键, 如苯环等. 非零 $\lambda_{m,n}^{a,b}$ 代表着由 a 核 m 轨道 $\varphi_{a,m}(\mathbf{r})$ 及 b 核 n 轨道 $\varphi_{a,n}(\mathbf{r})$ 线性组合而构成的化学键; 各共振键的相对权重与相应 λ 的绝对值相关. 二是当系统保持自旋单重态不变时, AGP 波函数满足大小一致性 (size consistency), 但一般的变分波函数如 CI 波函数等却无法始终满

足这种真实物理系统应具有的特性. 为此, 本文将忽略液氢发生电子自旋翻转的铁磁相变.

为克服电子-核重叠时出现势能发散的现象, Casula^[44] 考虑到指数型原子轨道函数的衰减性后认为, 当 1s 与 2s 轨道满足 cusp 条件时就能使优化后的 AGP 波函数自动满足其分子 cusp 条件.

2.2 单体项

单体项选用:

$$J_1(r_1, \dots, r_N) = \exp \left[\sum_{i,a}^N (\xi_a(r_i) + \Xi_a(r_{ia})) \right], \quad (4)$$

式中, i 代表电子, a 代表核, r_i 为电子 i 的坐标向量, r_{ia} 为电子 i 相对核 a 的坐标向量. $\xi_a(r_i)$ 选用 Fahy 给出的 Jastrow 形式 $\xi_a(r_i) = -Z_a r_i / (1 + b r_i)$, 满足电子-核 cusp 条件 $d\xi_a(r_i)/dr_i = -Z_a e^2$, Z_a 为核 a 有效电荷数, 对氢取 $Z_a = 1$. $\Xi_a(r_{ia}) = \sum_l \lambda_l \varphi_{al}(r_{ia})$ 为以核 a 为中心的原子轨道线性组合, $\varphi_{al}(r_{ia})$ 通常选取 Gaussian 型或指数型轨道函数以保证 $\Xi_a(r_{ia})$ 不破坏电子-核的 cusp 条件.

2.3 二体 Jastrow 项

波函数中应至少含有二体 Jastrow 项, 其一般表达式为

$$J_2(r_1, \dots, r_N) = \exp \left(\sum_{i<j}^N u(r_{ij}) \right), \quad (5)$$

式中 $r_{ij} = |r_i - r_j|$ 为电子 i 与 j 的距离. $u(r_{ij})$ 满足电子-电子 cusp 条件, 即当两电子自旋相反 ($\sigma_i \neq \sigma_j$) 时 $du_{\sigma_i, \sigma_j}(r_{ij} \rightarrow 0)/dr_{ij} = e^2/2$, 当两电子自旋平行 ($\sigma_i = \sigma_j$) 时 $du_{\sigma_i, \sigma_j}(r_{ij} \rightarrow 0)/dr_{ij} = e^2/4$. 由 Pauling 不相容原理可知, 出现间距 $r_{ij} \rightarrow 0$ 且自旋平行两电子的概率极小, 相对自旋相反的情况而言, 两自旋平行电子的 cusp 条件属次要因素; 另外本文讨论时将忽略液氢电子的自旋翻转, 为避免计算时出现自旋污染, (5) 式仅需考虑自旋相反两电子的 cusp 条件即可.

常用的参数化 $u(r_{ij})$ 有 Ceperley((6) 式) 和 Fahy((7) 式) 提出的两种形式:

$$u(r_{ij}) = ab(1 - e^{-r_{ij}/b}), \quad (6)$$

$$u(r_{ij}) = ar_{ij}/(1 + br_{ij}), \quad (7)$$

式中 $a = 1/2$ 以满足自旋相反电子-电子 cusp 条件, b 为待优化的自由参数. 根据两 Jastrow 表达式的特

性^[45,46], 本文选取 Fahy 提供的 Jastrow 项来计算处于双原子分子态的液氢系统, 而选取 Ceperley 提供的 Jastrow 项来模拟处于离解态及单原子态的液氢系统.

2.4 三体 Jastrow 项

二体 Jastrow 项仅是电子间距 r_{ij} 的函数, 具备平移不变性, 即固定 r_{ij} 并在使电子 i 与 j 不断靠近核的过程中关联能恒定不变. 为能更好地描述出稠密多体系统电子间的关联作用, 需引入依赖于电子坐标 r_i, r_j 的三体 Jastrow 项, 即电子-电子-核间的相互作用:

$$J_3(r_1, \dots, r_N) = \exp \left(\sum_{i<j} \phi_J(r_i, r_j) \right), \quad (8)$$

$$\phi_J(r_i, r_j) = \sum_{l,m,a,b} g_{l,m}^{a,b} \varphi_{a,l}(r_i) \varphi_{b,m}(r_j), \quad (9)$$

式中, $\varphi_{a,l}(r_i)$ 是电子 i 以核 a 为中心的轨道 l , $g_{l,m}^{a,b}$ 为待优化参数. $\varphi_{al}(r_{ia})$ 选用与上述单体项相同的基组, 即 Gaussian 型或指数型的轨道波函数, 就能轻易地使三体 Jastrow 项满足电子-核 cusp 条件. 三体 Jastrow 项具备: 1) 不区分电子自旋方向; 2) 设定 $g_{l,m}^{a,b} = (-1)^{p_m+p_l} g_{l,m}^{b,a}$ 时满足系统对称性; 3) 当原子间距很大且 $g_{l,m}^{a,b} \rightarrow 0 (a \neq b)$ 时满足大小一致性等特性.

3 构建 JAGP 波函数的基组

原子轨道通常可选取 Slater 基组或 Gaussian 基组两种形式:

$$\varphi_k(r) = p_k(x, y, z) \sum_i C_k \exp(-Z_k r), \quad (10)$$

$$\varphi_k(r) = p_k(x, y, z) \sum_i C_k \exp(-Z_k r^2), \quad (11)$$

式中, $p_k(x, y, z)$ 为电子坐标 x, y, z 的多项式, 如 p 轨道 $p_k(x, y, z) = x, y, z$.

原则上讲, 波函数应该包含所有可能的原子轨道, 但过于复杂; 选取的基组越大, 计算结果就越接近真实, 计算任务也就越庞大. 考虑到实际计算时需要在效率与精度间进行平衡, 本文将针对每个原子仅选用一个轨道形式函数作为行列式项及三体 Jastrow 项的基组来构造 JAGP 波函数, 以便能减少优化参数, 节省计算时间, 而这个轨道形式函数由电子可能占据的主要轨道的线性组合来表示. 对于行列式项, 采取 Staler 型函数轨道 (STO) 基组 1s,

2s, 2p, 3s 轨道的线性组合:

$$\begin{aligned} \varphi_s(r) &= C_{1s} e^{-z_1 r} + C_{2s} r e^{-z_2 r} + C_{3s} r^2 e^{-z_3 r} \\ &\quad + C_{2p}(x+y+z) e^{-z_4 r} \\ &= C_{1s} (e^{-z_1 r} + p_1 r e^{-z_2 r} + p_2 r^2 e^{-z_3 r} \\ &\quad + p_3(x+y+z) e^{-z_4 r}), \end{aligned} \quad (12)$$

式中 C_{1s} 为归一化因子, $z_1, z_2, z_3, z_4, p_1, p_2, p_3$ 为待优化参数.

对于三体 Jastrow 项, 采取 Gaussian 型轨道函数 (GTO) 基组:

$$\varphi_g(r) = e^{-zr^2}. \quad (13)$$

4 改善结点面的 backflow 项

Feynman 和 Cohen 在研究 ^4He 时最先引入 backflow 概念以改善变分波函数的结点面 [47], 并获得成功, 此后有大量研究者认为 backflow 项可有助于费米系统的模拟 [48-50]. 引入 backflow 效应后, JAGP 波函数形式变为

$$\Psi(R) = J(R)\Psi_{\text{AGP}}(X), \quad (14)$$

式中, $R = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ 为电子真实坐标, $X = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ 为依赖于 R 的准粒子坐标, 又称伪坐标. 计算时 $\Psi(R)$ 波函数形式不变, 仅需将 $\Psi_{\text{AGP}}(R)$ 中 R 换为 X 即可.

第 i 个电子的伪坐标 x_i 为

$$\begin{aligned} x_i &= r_i + \eta_i(R) \\ &= r_i + \eta_i^{\text{en}}(R) + \eta_i^{\text{ee}}(R) + \eta_i^{\text{een}}(R) \\ &= r_i + \sum_I \xi^{\text{en}}(r_{iI})(r_i - r_I) + \sum_{j \neq i} \xi^{\text{ee}}(r_{ij})(r_i - r_j) \\ &\quad + \sum_I \sum_{j \neq i} [\xi_1^{\text{een}}(r_{ij}, r_{iI}, r_{jI})(r_i - r_j) \\ &\quad + \xi_2^{\text{een}}(r_{ij}, r_{iI}, r_{jI})(r_i - r_I)], \end{aligned} \quad (15)$$

式中, i, I 分别代表电子与核, $\eta_i(R)$ 为电子 i 的 backflow 位移量; 与 Jastrow 项类似, $\eta_i(R)$ 可分为单体 (电子-核 ξ^{en})、二体 (电子-电子 ξ^{ee}) 以及三体 (电子-电子-核 ξ_1^{een} 与 ξ_2^{een}) 等项. 为计算简便, 忽略 backflow 效应中的三体项, 则 (15) 式变为

$$\begin{aligned} x_i &= r_i + \sum_I \xi^{\text{en}}(r_{iI})(r_i - r_I) \\ &\quad + \sum_{j \neq i} \xi^{\text{ee}}(r_{ij})(r_i - r_j). \end{aligned} \quad (16)$$

表 1 氢原子数 $N = 64$ 构成 BCC 晶格的能量计算值

r_s	波函数	E/Ha	σ^2/Ha^2
1.0	LDA	-0.3613(2)	0.0823(3)
	JAGP	-0.3625(5)	0.0516(4)
	JAGP+BF	-0.3637(3)	0.0105(1)
1.31	LDA	-0.4870(7)	0.0372(3)
	JAGP	-0.4873(6)	0.0651(4)
1.4	JAGP+BF	-0.4884(4)	0.0301(2)
	LDA	-0.5186(1)	0.0872(3)
	JAGP	-0.5325(3)	0.0631(1)
1.75	JAGP+BF	-0.5343(4)	0.0257(1)
	LDA	-0.5608(8)	0.0632(5)
	JAGP	-0.5625(3)	0.0352(3)
	JAGP+BF	-0.5628(2)	0.0281(4)

注: 1 Ha = 27.21 eV.

目前对 $\xi^{\text{en}}(r_{iI}), \xi^{\text{ee}}(r_{ij})$ 的求解大体存有两种方法: 一类是构造满足 cusp 条件的参数化函数, 如 Gaussian 型函数 $\xi^\alpha(r) = \lambda_b^\alpha \exp(-(r/\omega_b^\alpha)^2)$, 通过极小化能量值或其方差的方式获得相应的优化参数; 另一类是利用相应物理学理论推导出 $\xi^\alpha(r)$ 的解析函数, 优点是不存在待优化参数或参数较少, 可提高计算效率, 本文的 backflow 项将采用文献 [51] 给出的解析形式.

以 64 个氢原子构成的体心立方晶格 (bcc) 为研究对象, 表 1 是在条件 $T = 0 \text{ K}$, $r_s = 1.0, 1.31, 1.4, 1.75$ 时不同方法计算出的能量值. 可以看出, 在 $1.0 \leq r_s \leq 1.75$ 范围内 JAGP 波函数给出的能量值低于局域密度近似法 (LDA)^[39,51] 能量值; 采取 backflow 效应后的能量方差 σ^2 会变小, 当 $r_s < 1.75$ 时其能量值约有 1 mHa/atom 下降. Backflow 项的作用在于改善电子波函数的结点面, 并随挣脱强关联束缚的非局域化电子数目增多而影响变大, 本文建议当满足 $r_s < 1.75$ 或 $T > 15000 \text{ K}$ 时波函数引入 backflow 项.

5 算例与讨论

下面将分析几种不同密度及温度下的典型算例, 以考核 JAGP 波函数在高压液氢 CEIMC-VMC 法模拟中的适用性. 采取正则系综 (CEIMC 算法流程见图 1), 模拟盒内氢原子数固定 $N = 64$, 采取经典理论处理核的运动, H2-H2 分子间相互作用选取 Silvera-Goldman 势 [52], 氢分子内 H-H 作用势采用 Kolos-Wolniewicz 势 [53]. 由于 JAGP 波函

数参数数量级与选取的轨道基函数 N_{orb} 成 $N_{\text{orb}}(N_{\text{orb}} - 1)/2$ 关系, 优化计算量十分庞大, 为兼顾计算精度与效率, 采取仅需求解一阶导数的基于随机游走的 GBRW 法^[54] 优化能量及其方差组合, 即 $\min\{\gamma\langle E \rangle + (1 - \gamma)\langle \sigma^2 \rangle\}$, 取 $\gamma = 0.95$ 以混入少许比例的能量方差. 采用周期性边界条件 (PBC) 和扭转平均边界条件 (TABC)^[55], 其中根据不同温度及密度条件等分 80—300 份扭转角. 前期运行 2000—3000 步用于平衡计算, 之后依据密度和温度进行 20000—30000 步统计计算, 且每隔 40 步将数据输出用于分析. 每运行 1 步核计算步将随机处理 (移动、平动或转动) 4 个 H₂ 分子; 每运行 1 步电子计算步将重复 10 个参数优化步, 其中以处理 500 个参数为一循环, 依次循环优化完所有参数方构成 1 步参数优化步.

针对密度及温度相对较低的轻气炮实验条件, 表 2 列出了不同模拟法获得的液氢压力值. Gasgun 表示 Holmes 等^[56] 的轻气炮实验结果, 其温度测量不确定度 100—200 K, 体积与压力不确定度实验中未确定, 但依据该小组先前的实验结果分析为 1%—2%^[57]; S-C 表示 Saumon 模型结果^[17]; S-G 是利用 Silvera-Goldman 作用势模拟结果; 带 * 的 VMC 及 DMC 分别代表 Dewing 的 CEIMC-VMC 及 CEIMC-DMC(扩散 MC 法) 计算结果^[54]; 带 ** 的 GLE 为 Sorella 的分子动力学 GLE-VMC 结果^[43], 粒子间作用力由 VMC 计算提供, 波函数选用 JAGP 型. 可以看出, 本文压力计算值与实验及其

他模拟方法的结果符合较好, 说明本文方法可适用于低密度区双原子分子态液氢的模拟.

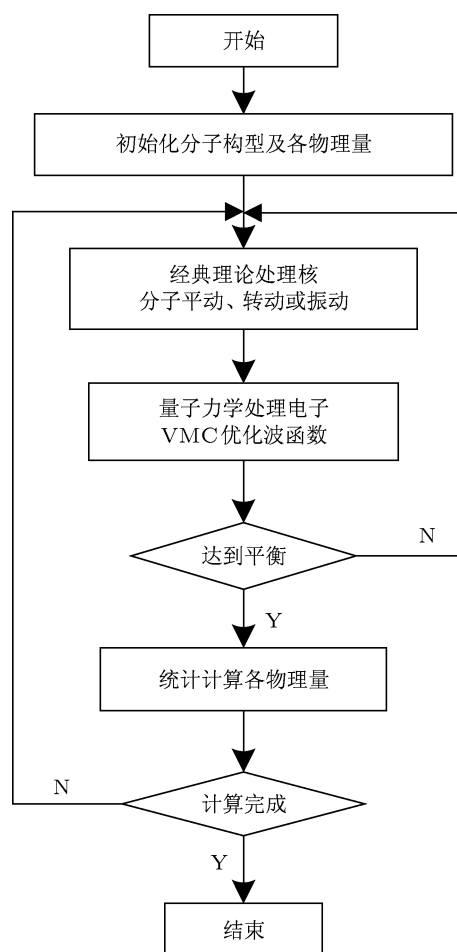


图 1 CEIMC 算法流程图

表 2 气炮实验及不同模拟法获得的液氢压力值

r_s	T/K	P/GPa						本文结果	
		Gasgun	S-C	S-G	VMC*	DMC*	GLE**	P/GPa	E/Ha
2.202	2820	12.0	12.5	11.6	10.5	10.0	14.4	13.0(5)	-0.5641(3)
2.15	3800	16.9	—	—	—	—	—	17.2(1)	-0.5533(2)
2.11	4660	20.6	—	—	—	—	—	20.9(3)	-0.5448(1)
2.1	4530	23.4	21.3	20.1	22.6	22.5	24.6	21.4(1)	-0.5461(6)
1.8	3000	—	—	52.8	—	43.3	41.0	46.6(5)	-0.5474(2)

图 2 为电子密度 $r_s = 1.1$ 、温度低于 10000 K 时液氢压力及能量的计算结果, 实心正方形为 Morales 的 CEIMC 模拟结果^[35], 其波函数是采取无规相近似 RPA 法及 Bohm-Pines 集体坐标法构建的理论形式. 由于缺乏高密度条件下的实验数据, 只能与其他较精确的 ab-initio 结果进行对比. 可以

看出, 本文计算出的压力及能量随温度均近似成线性关系, 且曲线略高于 Morales 的结果, 但两者压力偏差最大不超 1.45%, 能量偏差最大不超 0.8%. 由于 $r_s = 1.1$ 、温度 2000 K 以上的液氢分子大部分已离解^[35], 因此本方法也可适用于高密度区单原子态液氢的模拟.

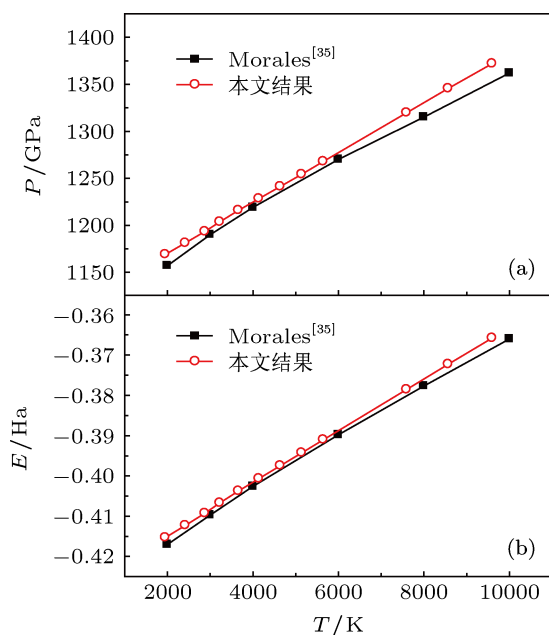


图2 $r_s = 1.1$ 时压力及能量值 (a) 压力; (b) 能量

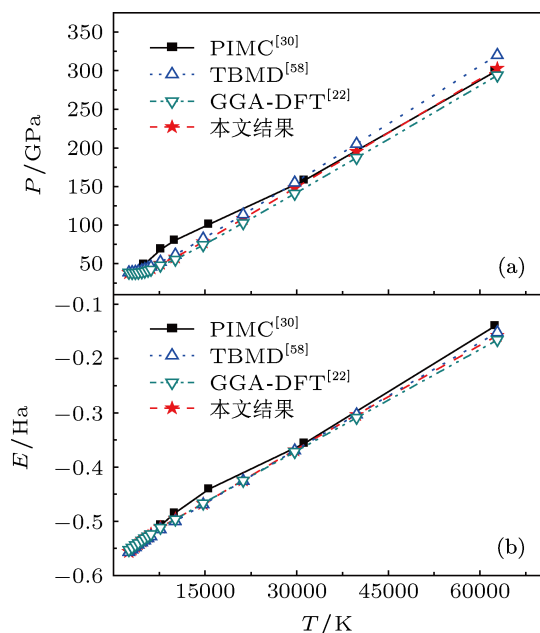


图3 $r_s = 1.86$ 时压力及能量值 (a) 压力; (b) 能量

图3为电子密度 $r_s = 1.86$ 时不同模拟方法得出的液氢压力及能量结果, 实心正方形为 Militzer 的 PIMC 结果^[30], 空心正三角为 Lenosky 的紧束缚分子动力学 TBMD 结果^[58], 空心倒三角为 Lenosky 采取广义梯度近似 (GGA) 的 DFT 结果^[22]. 整体而言, 本文的压力及能量曲线均处于 TBMD 及 GGA-DFT 的之间 (略偏向 GGA 的模拟结果); 在低温区内本文结果与 PIMC 的差异较大, 但在高温区内与 PIMC 法符合较好. 原则上讲 PIMC 法应具有

较高的精度, 但因计算选取的时间步长反比于温度 T , 通常认为 PIMC 法在 20000 K 以上高温区内是精确的, 而在低温区内的适应性较差, 如图3中 PIMC 法认为液氢在 10000 K 左右发生的离解现象 ($dP/dT < 0$)^[59] 被证实是人为因素导致的^[36]. 而 Lenosky 所采取的 TBMD 及 GGA-MD 均已考虑液氢的离解与电离过程, 也是当前常用的高精度模拟方法. 由此可见, 本方法也适用于中等密度区发生离解或电离过程的液氢模拟.

图4为电子密度 $r_s = 1.25$ 时不同模拟方法获得的液氢压力及能量结果. 与期望相一致, 在低温范围内本文结果与 Morales 的几乎重合; 而在高温范围内本文结果落在 Militzer 的 PIMC 误差棒内.

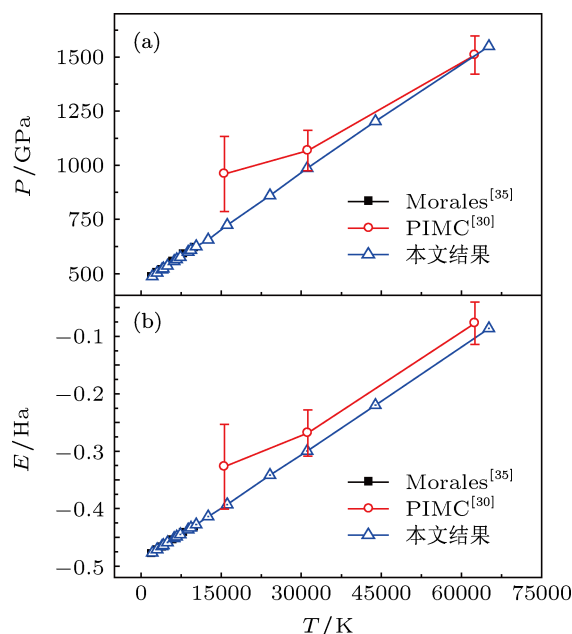


图4 $r_s = 1.25$ 时压力及能量值 (a) 压力; (b) 能量

图5给出不同实验及计算方法获得的液氘单次冲击压缩结果, 液 D2 的初始条件^[30] 为 $\rho_0 = 0.171 \text{ g/cm}^3$, $T_0 = 20 \text{ K}$, $E_0 = -15.886 \text{ eV}$, $P_0 = 0 \text{ GPa}$. 在 100 GPa 以下低压区内, 本文计算出的冲击 Hugoniot 曲线位于 Deslarlais^[24] 及 Collins^[23] 的 QMD 结果之间; 在 50.3 GPa 压力处具有最大压缩率 $\eta_{\max} = 4.48$, 与 Z 装置及球形内聚装置实验结果 4.25—4.5 相符合. 尽管在 100—120 GPa 压力范围内, 本文曲线落在了球形内聚爆轰实验误差棒内^[11-13], 但在 100 GPa 以上的高压区域内, 未发现液氘压缩率有如 Hicks 激光实验结果一样出现突然增加的迹象^[8], 相反液氘压缩率会随压力增加而逐渐减小, 当 $P = 100 \text{ GPa}$ 时压缩率 $\eta = 4.37$,

当 $P = 240$ GPa 时 $\eta = 4.22$, 最终为理想气体压缩率 $\eta = 4.0$. 最近, 圣地亚实验室的 Knudson 与 Desjarlais 研究小组^[60] 对石英 (quartz) 进行了压力至 1.6 TPa 的冲击实验, 重新校准获得了精度更高的石英压力标准模型, 利用该模型修正 Hicks 激光实验后发现, Hicks 实验结果将整体左移 (图 5 空心右三角所示), 且大部分测量数据的误差棒均落在了本文预估曲线上, 在 100—120 GPa 压力范围内液氘压缩率突然增加的现象消失. 整体而言, 本文给出的冲击 Hugoniot 曲线位于多种化学模型法及 ab-initio 法结果之间, 且基本通过了所有加载类型实验的误差棒, 特别是通过了目前仅有的单次冲击压力高于 100GPa 的实验误差棒 (即修正后的 Hicks 激光实验结果). 因此, 本文方法具有较高的可信度, 较一般化学模型法及 ab-initio 法而言确能改善液氘冲击特性的模拟精度, 同时也说明在 100GPa 以上高压区内亟需开展 Z 装置或球形内聚装置实验以进一步考核模型的正确性.

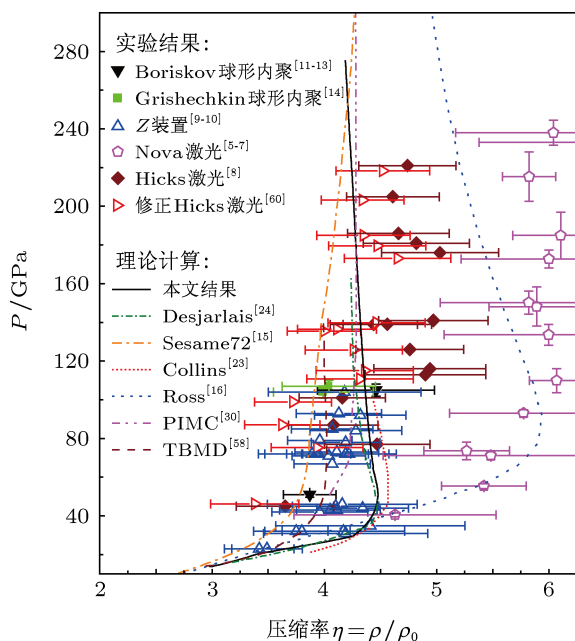


图 5 液氘单次冲击的 Hugoniot 曲线

综上分析, 将构造的 JAGP 波函数应用于考虑电子 - 离子耦合的 CEIMC 法中, 可适用于较宽密度与温度范围内 ($1.0 < r_s < 2.2$, $2800 \text{ K} < T < 60000 \text{ K}$) 发生离解或电离反应的液氘模拟, 即拓展

了 Ceperley 小组建立的 CEIMC 法的应用范围. 但仍有两个问题有待后续的研究解决: 1) 考虑核的量子效应对结果的影响多大; 2) 对液氘而言, 在上万 K 的高温条件下 Born-Oppenheimer 绝热近似是否还成立, 若不成立, 结果误差有多大. 尽管如此, 本方法仍可作为 PIMC 法研究 60000 K 以下温度区内高压液氘状态方程的高精度互补.

6 结论

高温高压液氘会发生离解或电离等反应使得 ab-initio 模拟变得极为复杂, 理论上要准确地获取较宽压力及温度范围内高压液氘的状态方程, 可从两个方面入手, 一是构造出能描述处于复杂状态的高压液氘特性的电子波函数, 二是采用具有较高精度的算法进行 ab-initio 模拟. 为考虑更多电子间的关联作用及满足大小一致性, 本文在共振价键理论的基础上, 采用由 Jastrow 项和反对称孪生函数乘积项构成的 JAGP 波函数; 依据不同温度及压力下的液氘特性, 选用液氘电子可能占据主要轨道的线性组合作为基组, 并根据电子密度引入 backflow 项以改善波函数的结点面; 将构造的 JAGP 波函数应用于 ab-initio MC 模拟基于能量计算最为精确的 CEIMC 法中, 以包含高温氢核的剧烈运动提高模拟精度. 结论如下: 1) 考虑关联能的 JAGP 波函数得出的能量值低于 LDA 的能量值; 2) 在 $r_s < 1.75$ 内波函数引入 backflow 效应后能量值约有 1 mHa/atom 的下降, 能量方差值 σ^2 也会相应变小, 建议当满足 $r_s < 1.75$ 或 $T > 15000 \text{ K}$ 时波函数引入 backflow 项; 3) 将 JAGP 波函数与 CEIMC 法相结合, 计算结果与实验及其他 ab-initio 结果符合, 说明构建的 JAGP 波函数能够适用于较宽密度与温度 ($1.0 < r_s < 2.2$, $2800 \text{ K} < T < 60000 \text{ K}$) 范围内发生离解或电离反应的液氘模拟, 即拓展了 Ceperley 小组建立的 CEIMC 法的应用范围; 4) 获得了基本通过所有加载类型实验误差棒的液氘单次冲击 Hugoniot 曲线, 液氘在 50.3 GPa 时具有最大压缩率 $\eta_{\text{max}} = 4.48$, 而在 100—110 GPa 内未发现压缩率有急剧增大的现象, 本方法在液氘冲击特性模拟方面具有较高的可信度.

- [1] Nellis W J, Ross M, Holmes N C 1995 *Science* **269** 1249
- [2] Van Horn H M 1991 *Science* **252** 384
- [3] Silvera I 2010 *PNAS* **107** 12743
- [4] Weir S T, Mitchell A C, Nellis W J 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 1860
- [5] Da Silva L B, Celliers P, Collins G W, Budil K S, Holmes N C, Barbee T W, Hammel B A, Kilkenny J D, Wallace R J, Ross M, Cauble R, Ng A, Chiu G 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 483
- [6] Collins G W, Da Silva L B, Celliers P, Gold D M, Foord M E, Wallace R J, Ng A, Weber S V, Budil K S, Cauble R 1998 *Science* **281** 1178
- [7] Collins G W, Celliers P, Da Silva L B, Cauble R, Gold D, Foord M, Budil K S, Stewart R, Holmes N C, Ross M 1998 *Phys. Plasmas* **5** 1864
- [8] Hicks D, Boehly T, Celliers P, Eggert J, Moon S, Meyerhofer D, Collins G 2009 *Phys. Rev. B* **79** 014112
- [9] Knudson M D, Hanson D L, Bailey J E, Hall C A, Asay J R, Anderson W W 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 225501
- [10] Knudson M D, Hanson D L, Bailey J E, Hall C A, Asay J R, Deeney C 2004 *Phys. Rev. B* **69** 144209
- [11] Belov S I, Boriskov G V, Bykov A I, Ilkaev R I, Lukyanov N B, Matveev A Y, Mikhailova O L, Selemir V D, Simakov G V, Trunin R F, Trusov I P, Urlin V D, Fortov V E, Shuikin A N 2002 *JETP Lett.* **76** 433
- [12] Boriskov G V, Bykov A I, Ilkaev R I, Selemir V D, Simakov G V, Trunin R F, Urlin V D, Fortov V E, Shuikin A N 2003 *Dokl. Phys.* **48** 553
- [13] Boriskov G V, Bykov A I, Ilkaev R I, Selemir V D, Simakov G V, Trunin R F, Urlin V D, Shuikin A N, Nellis W J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 092104
- [14] Grishchkin S K, Gruzdev S K, Gryaznov V K, Zhernokletov M V, Ilkaev R I, Iosilevskii I L, Kashintseva G N, Kirshanov S I, Manachkin S F, Mintsev V B, Mikhailov A L, Mezhevov A B, Mochalov M A, Fortov V E, Khrustalev V V, Shuikin A N, Yuhimchuk A A 2004 *JETP Lett.* **80** 398
- [15] Kerley G I 1972 *Phys. Earth planet. Interiors* **6** 78
- [16] Ross M 1998 *Phys. Rev. B* **58** 669
- [17] Saumon D, Chabrier G 1992 *Phys. Rev. A* **46** 2084
- [18] Chen Q F, Cai L C, Jing F Q, Chen D Q 1999 *Acta. Phys. Sin.* **48** 0485 (in Chinese) [陈其峰, 蔡灵仓, 经福谦, 陈栋泉 1999 物理学报 **48** 0485] Gu Y J, Zheng J, Chen Z Y, Chen Q F, Cai L C 2010 *Acta. Phys. Sin.* **59** 4508 (in Chinese) [顾云军, 郑军, 陈志云, 陈其峰, 蔡灵仓 2010 物理学报 **59** 4508]
- [19] Rogers F J 2001 *Contrib. Plasma Phys.* **41** 179
- [20] Car R, Parrinello M 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471
- [21] Scandolo S 2003 *PNAS* **100** 3051
- [22] Lenosky T J, Bickham S R, Kress J D, Collins L A 2000 *Phys. Rev. B* **61** 1
- [23] Collins L A, Bickham S R, Kress J D, Mazevet S, Lenosky T J, Troullier N J, Windl W 2001 *Phys. Rev. B* **63** 184110
- [24] Desjarlais M P 2003 *Phys. Rev. B* **68** 064204
- [25] Bonev S A, Schwegler E, Ogitsu T, Galli G 2004 *Nature* **431** 669
- [26] Bonev S A, Militzer B, Galli G 2004 *Phys. Rev. B* **69** 014101
- [27] Vorberger J, Tamblyn I, Militzer B, Bonev S A 2007 *Phys. Rev. B* **75** 024206
- [28] Holst B, Redmer R, Desjarlais M P 2008 *Phys. Rev. B* **77** 184201
- [29] Johnson K A, Ashcroft N W 2000 *Nature* **403** 632
- [30] Militzer B, Ceperley D M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1890
- [31] Dewing M, Ceperley D M, Pierleoni C 2002 *Lect. Notes Phys.* **605** 473
- [32] Pierleoni C, Ceperley D M 2006 *Lect. Notes Phys.* **703** 641
- [33] Ceperley D M, Dewing M 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 9812
- [34] Lin F, Morales M A, Delaney K T, Pierleoni C, Martin R M, Ceperley D M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 256401
- [35] Morales M A, Pierleoni C, Ceperley D 2010 *Phys. Rev. E* **81** 021202
- [36] Delaney K T, Pierleoni C, Ceperley D M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 235702
- [37] Saumon D, Chabrier G 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 2397
- [38] Gaudoin R, Nekovee M, Foulkes W M, Needs R J, Rajagopal G 2001 *Phys. Rev. B* **63** 115115
- [39] Pierleoni C, Delaney K T, Morales M A, Ceperley D M, Holzmann M 2008 *Comput. Phys. Commun.* **179** 89
- [40] Pauling L 1960 *Nature of the chemical bond* (3rd Edn.) (New York: Cornell University Press)p204
- [41] Ling Y L 1984 *Evolution of chemical bond theory* (1st Edn.) (Beijing: Science Press) p127 (in Chinese) [凌永乐 1984 化学键理论的演进 (第一版) (北京: 科学出版社) 第 127 页]
- [42] Attaccalite C, Sorella S 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 114501
- [43] Attaccalite C 2005 *Ph.D. Dissertation* (Trieste: International School for Advanced Studies)
- [44] Casula M, Attaccalite C, Sorella S 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 7110
- [45] Ceperley D M 1978 *Phys. Rev. B* **18** 3126
- [46] Fahy S, Wang X W, Louie S G 1990 *Phys. Rev. B* **42** 3503
- [47] Feynman R P, Cohen M 1956 *Phys. Rev.* **102** 1189
- [48] Schmidt K E, Lee M A, Kalos M H, Chester G V 1981 *Phys. Rev. Lett.* **47** 807
- [49] Moskowitz J W, Schmidt K E 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 3382
- [50] Kwon Y, Ceperley D M, Martin R M 1994 *Phys. Rev. B* **50** 1684
- [51] Holzmann M, Ceperley D M, Pierleoni C, Esler K 2003 *Phys. Rev. E* **68** 046707
- [52] Silvera I, Goldman V 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 4209
- [53] Kolos W, Wolniewicz L 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 2429
- [54] Dewing M D 2000 *Ph.D. Dissertation* (USA: University of Illinois at Urbana-Champaign)
- [55] Lin C, Zong F H, Ceperley D M 2001 *Phys. Rev. E* **64** 016702
- [56] Holmes N C, Ross M, Nellis W J 1995 *Phys. Rev. B* **52** 15835
- [57] Nellis W J, Mitchell A C, Theil M, Devine G J, Trainor R J, Brown N 1983 *J. Chem. Phys.* **79** 1480
- [58] Lenosky T J, Kress J D, Collins L A 1997 *Phys. Rev. B* **56** 5164
- [59] Magro W R, Ceperley D M, Pierleoni C, Bernu B 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 1240
- [60] Knudson M D, Desjarlais M P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 225501

Applicability of resonating valence bond wave function with quantum Monte Carlo method for modeling high pressure liquid hydrogen

Li Ming-Rui^{1)2)†} Zhou Gang²⁾ Chu Zhe²⁾ Dai Xiang-Hui²⁾
Wu Hai-Jun²⁾ Fan Ru-Yu¹⁾²⁾

1) (Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

2) (Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

(Received 10 March 2013; revised manuscript received 2 May 2013)

Abstract

Based on the resonating valence bond theory, the linear combinations of the main orbits occupied by liquid hydrogen electrons are selected as the basis sets to construct the Jastrow antisymmetrized geminal product. The resonating valence bond (RVB) wave function which takes into consideration electron correlation effects provides lower energy than the local density approximation (LDA) function. In order to improve the nodal accuracy of the variational trial wave function, the backflow correlations are suggested to be employed whenever $r_s < 1.75$ or $T > 15000$ K, the improved wave function has about 1 mHa/atom decrease in local energy with respect to the one without backflow effects at the VMC level, and has a lower variance simultaneity. After combining the coupled electron-ion Monte Carlo (CEIMC) method with the RVB wave function, the simulation results we have obtained are in good agreement with the experimental and other ab-initio ones; the deuterium principal Hugoniot curve passing through the error bars of various existing experiments conducted via different high-pressure technologies has a maximum compression of 4.48 at about 50.3GPa, but the phenomenon of apparent increase in compression ratio along the Hugoniot between 100—120 GPa has not been found. The RVB wave function discussed in this paper when adopted the CEIMC method is not only quite suitable for the simulation of liquid hydrogen within a wide range of density and temperature ($1.0 < r_s < 2.2$, $2800 \text{ K} < T < 60000 \text{ K}$), but also can give some more applicable thermodynamic properties of hydrogen under shock loading.

Keywords: resonating valence bond theory, wave function, QMC method, liquid hydrogen

PACS: 61.20.Ja, 71.15.-m, 02.70.Ss, 05.70.Ce

DOI: 10.7498/aps.62.156101

† Corresponding author. E-mail: limrui_nint@163.com