

Applications of path-integral molecular dynamics simulations to phase transition problems

冯页新¹, 陈基¹, 李新征^{2,*} and 王恩哥¹

Citation: [科学通报](#) **60**, 2824 (2015); doi: 10.1360/N972015-00136

View online: <https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972015-00136>

View Table of Contents: <https://engine.scichina.com/publisher/scp/journal/CSB/60/30>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

Articles you may be interested in

[Path-integral action of a particle in the noncommutative phase-space](#)

EPL **117**, 10010 (2017);

[A new approach to gravitational clustering: A path-integral formalism and large-N expansions](#)

Astronomy & Astrophysics **421**, 23 (2004);

[Molecular structure calculations via path integral simulations: Estimating finite-discretization errors](#)

European Physical Journal D **10**, 353 (2000);

[The solar-interior equation of state with the path-integral formalism -I. Domain of validity](#)

Astronomy & Astrophysics **505**, 735 (2009);

[Constant pressure reactive molecular dynamics simulations of phase transitions under pressure: The graphite to diamond conversion revisited](#)

European Physical Journal B **39**, 41 (2004);

路径积分分子动力学模拟在相变问题中的应用

冯页新^①, 陈基^①, 李新征^{②*}, 王恩哥^①

① 北京大学国际量子材料科学中心, 北京 100871;

② 北京大学物理学院, 北京 100871

* 联系人, E-mail: xzli@pku.edu.cn

2015-02-06 收稿, 2015-04-09 接受, 2015-08-05 网络版发表

国家优秀青年科学基金(11422431)资助

摘要 依据玻恩-奥本海默近似, 理论模拟分子与凝聚态体系材料的性质, 需要人们对电子结构和原子核运动两个层面的内容都进行尽量准确描述. 目前, 电子结构的计算已相对成熟, 很多情况下密度泛函理论、传统量化或量子蒙特卡洛方法都能在量子力学的层面给出相当精准的结果; 但就原子核运动的描述而言, 绝大部分理论方法却还依赖于经典力学. 越来越多的实验和理论工作表明, 在很多材料的相变过程中, 原子核的量子属性可能对相变行为产生重要的影响. 将路径积分分子动力学方法与两相法、自由能计算等分子模拟方法结合, 可以有效地处理相变问题中的核量子效应, 进而对材料的相变行为进行准确地描述. 本文将结合两个具体的例子, 简要介绍近几年我们在该研究方向的一些工作进展.

关键词

路径积分
分子动力学
核量子效应
两相法
自由能计算

利用第一性原理计算的手段来准确描述真实材料体系的物性对从事材料模拟的研究者们来说是一个长远的目标. 依据玻恩-奥本海默近似, 这个任务要求人们对这个真实的多原子系统的电子结构和原子核运动都进行尽量准确地描述. 相对而言, 目前电子结构的量子描述有多种方法, 如密度泛函理论(density-functional theory, DFT)、传统量子化学、量子蒙特卡洛(quantum Monte-Carlo, QMC)方法等. 这些方法有着各自不同的优缺点与计算精度, 在很多情况下, 它们已能对很多真实系统的电子结构进行准确的描述. 而另一方面, 人们对实际体系中原子核运动的描述却很大程度上停留在经典力学的层面. 在需要考虑原子核的量子行为对材料性能的影响(核量子效应, nuclear quantum effects, NQEs)时, 人们往往只是基于简谐近似对体系的零点能(zero-point energy, ZPE)进行估算. 这种近似对多数重原子体系低温下的物性能够给出较为准确的结果, 但是对于含有轻元素(氢、氦、锂等)的系统, 却很难令人满意.

比如, 一些含氢系统的同位素效应、原子核的量子隧穿现象和高压下的相变问题都难以得到合理的解释^[1-11].

为了更好地理解这些现象, 需要在准确描述电子结构的基础上, 尽量准确地描述原子核的量子行为. 因此, 发展能够描述核量子效应的计算方法也成为了目前材料模拟方向的一个研究前沿^[1-11]. 其中, 基于费曼的路径积分原理的路径积分分子动力学(PIMD)方法和路径积分蒙特卡洛(PIMC)方法是最为常用的模拟手段^[5-11].

另一方面, 材料的相变问题一直是物理学的研究重点之一. 近年来, 由于实验手段和模拟方法的进步, 人们对高压下材料相变问题的认识有很多重要的突破^[12]. 其中, 很多研究表明, 核量子效应在某些材料的高压相变过程中, 起到了关键作用^[13-22]. 针对这些问题, 基于路径积分分子动力学方法的各种分子模拟手段可发挥重要作用. 出于这个考虑, 在过去的几年中, 我们将路径积分分子动力学方法与两

引用格式: 冯页新, 陈基, 李新征, 等. 路径积分分子动力学模拟在相变问题中的应用. 科学通报, 2015, 60: 2824-2832

Feng Y X, Chen J, Li X Z, et al. Applications of path-integral molecular dynamics simulations to phase transition problems (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 2824-2832, doi: 10.1360/N972015-00136

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972015-00136>

相法、自由能计算等分子模拟方法结合, 较为系统地处理一些类似相变中与核量子效应相关的物理问题. 下面将结合两个具体的例子, 简要介绍我们在该研究方向的一些工作进展.

1 基于路径积分分子动力学采样的模拟方法

路径积分分子动力学方法可以描述材料体系中原子核运动的量子特性, 而在研究具体的相变问题时, 则需要将该方法和一些具体的分子模拟方法结合运用. 具体来说, 模拟材料的相变行为有两种常用方法: (1) 两相共存法; (2) 对比竞争相的自由能. 其中, 基于路径积分分子动力学方法的两相共存法可以直接用来确定相界、研究核量子效应对相变温度的影响^[21]. 但是, 根据两相法预测相变温度, 其准确性会受到模拟中采取的系综、模型尺寸等诸多因素的影响. 因此, 在很多研究中, 人们会通过一些修正方法来估算或者补偿这些误差^[23]. 另一种研究相变的手段, 基于自由能计算的方法可以减少对计算资源的要求, 但是需要对体系的自由能进行较高精度的描述, 因为相变温度对竞争相之间的自由能差距相当敏感. 将路径积分分子动力学方法和热力学积分(thermodynamic integration, TI)方法结合, 可以准确描述量子统计下体系的自由能, 从而得到核量子效应对相界的影响. 下面将从方法层面, 介绍路径积分分子动力学方法, 以及它和两相法、自由能计算方法的结合.

1.1 路径积分分子动力学方法

路径积分分子动力学方法根据费曼的路径积分原理, 在分子动力学演化过程中加入了核量子效应对一个真实系统热力学量的修正^[7,8]. 如果原子是在基于第一性原理计算确定的势能面上做进动, 就把这样的模拟过程叫做第一性原理路径积分分子动力学方法. 该理论中, 玻恩-奥本海默近似下, 量子体系的配分函数可写为下式:

$$Z = \lim_{P \rightarrow \infty} \prod_{s=1}^P \prod_{l=1}^N \left[\left(\frac{M_l P}{2\pi\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \int d\mathbf{R}_l^{(s)} \right] \times \exp \left[-\beta \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_{l=1}^N \frac{1}{2} M_l \omega_p^2 \left(\mathbf{R}_l^{(s)} - \mathbf{R}_l^{(s+1)} \right)^2 + \frac{1}{P} E_0 \left(\mathbf{R}_l^{(s)} \right) \right\} \right], \quad (1)$$

其中, $\omega_p^2 = P/\beta^2$. 它与相对应的经典体系(ring-polymer

system)的配分函数有着相同的形式、该体系含有 P 个单元, 其有效势为

$$V_{\text{eff}} = \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_{l=1}^N \frac{1}{2} M_l \omega_p^2 \left(\mathbf{R}_l^{(s)} - \mathbf{R}_l^{(s+1)} \right)^2 + \frac{1}{P} E_0 \left(\mathbf{R}_l^{(s)} \right) \right\}. \quad (2)$$

在该有效势下对体系进行分子动力学或蒙特卡洛抽样, 就可以有效处理体系的核量子效应. 理论上来说, P 趋向无穷大对应量子体系, 而实际的模拟中, 需要对所需的 P 进行收敛性测试. 为了近似处理具有真实时间意义的动力学过程, Voth等人^[24]又通过将质心模式的动力学同非质心模式的动力学绝热分离, 发展了质心路径积分分子动力学方法.

1.2 两相法

两相法(coexistence simulation method)是一种常用的确定相界的模拟手段. 它是最直观的模拟相变过程的方法, 可以有效避免直接升温/降温法中存在的滞后效应. 如图1所示, 使用这种方法时, 需要在—一个超胞中同时构造两种竞争相(如固相和液相), 通过它们之间自发的竞争来确定相界.

近年来, 由于计算能力的不断加强, 人们将两相法和基于第一性原理计算的分子模拟方法结合, 研究了很多体系的相变问题, 帮助人们更好地理解这些相变过程^[21,25,26]. 同时, 如果将两相法和路径积分分子动力学方法结合, 通过直接对比基于经典统计和基于量子统计下的两相法模拟, 人们还可以研究原子的量子特性对相变温度的影响, 为理解轻元素体系的相变问题提供了有力工具.

值得注意的是, 两相法的模拟需要采用较大的超胞来避免尺寸效应的影响, 而精确地确定相变温度往往又需要足够长的模拟时间. 这些因素都对计算资源提出了较高的要求. 模拟中, 电子结构计算、体系尺寸、原子的量子行为等因素带来的影响都会改变最终的结果. 这种情况下, 可以采用一种修正方法, 对模拟中不同因素对相界的影响进行校正^[23]. 下面以预测固液相的熔点为例子, 进行简单介绍.

在利用两相法预测体系熔点时, 假设第一性原理电子结构的计算存在误差, 它们可能来自不同的原因, 如 k -mesh密度不够、截断能过低、体系的尺寸过小等. 当然, 误差也可能来自原子运动的量子行为. 这些误差会导致液相和固相间的自由能之差发生改变(ΔG^L), 从而影响预测出的熔化温度. 在给定的压强下, 熔化温度的变化(ΔT_m)可以由下列公式进

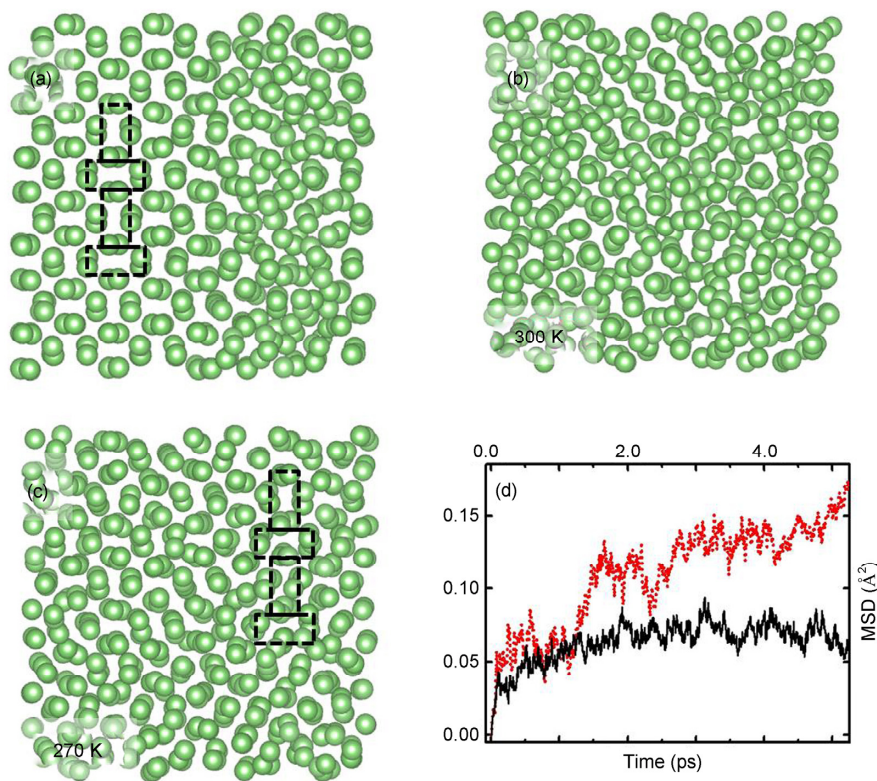


图1 (网络版彩色)两相法模拟中的原子构型^[26]。(a) 起始原子构型; (b), (c) 在300和270 K下最终的原子构型, 黑色虚线标识出了固体结构; (d) 在270(点状线)和300 K(黑色实线)下两相法模拟的均方位移(mean square displacement, MSD)曲线随着模拟时间的变化

Figure 1 (Color online) Snapshots of the *ab initio* MD based coexistence simulations at 45 GPa^[26] showing the starting structure (a) and the final states at 300 (b) and 270 K (c), respectively. The black dashed lines are used only to guide the eye for solid structure. (d) The MSD curves as a function of time for simulations at 300 (dotted line) and 270 K (black solid line) are also shown

行计算:

$$\Delta T_m = \Delta G^{ls}(T) / S^{ls}, \quad (3)$$

$$\Delta G^{ls}(T) = \Delta G^l(T) - \Delta G^s(T), \quad (4)$$

其中, S^{ls} 是熔化熵(the entropy of fusion), $\Delta G^l(T)$ 和 $\Delta G^s(T)$ 是由于增加计算细节中考虑的因素(如电子结构的修正、系统尺寸、核量子效应等)导致的液相和固相的自由能变化。

通过对固体和液体分别进行NPT模拟, 熔化熵 S^{ls} 可以由公式 $T S^{ls} = E^{ls} + p V^{ls}$ 来计算. ΔG^l 和 ΔG^s 可以通过下列公式计算:

$$\Delta G = \Delta F - 1/2V\kappa_T\Delta p^2, \quad (5)$$

其中, κ_T 是等温压缩系数, ΔF 是亥姆霍兹自由能(Helmholtz free energy)的变化, Δp 是NVT模拟中压强的变化. 这些改变可能来自不同的因素, 如电子结构的计算精度、模型的尺寸或者核量子效应的影响. 根据公式(3)~(5), 可以得到这些不同因素对相变温度

的影响.

1.3 自由能计算方法

吉布斯自由能是最为重要的热力学量之一. 在研究相变问题, 刻画材料相图的过程中, 自由能计算方法一直起着关键作用. 近年来, 第一性原理自由能计算方法取得了重要发展, 很好地帮助了研究者们更加深入理解材料的各种热力学性质.

在考虑核量子效应对相变问题的影响时, 一种最直接的处理方法就是基于路径积分分子动力学进行两相法模拟. 而另一种可以采用的方法, 就是准确计算体系的核量子效应对自由能的影响. 再结合上文中提到的修正方法, 就可以计算出核量子效应对其他热力学量的影响, 如相变温度等.

计算核量子效应对体系自由能的影响, 最为常用的方法是热力学积分方法. 该方法的中心思想是在两个系统间构建出一条热力学路径(对应于真实反

应路径或是虚拟路径),沿着这条路径,通过对一些系综平均的热力学量(ensemble-averaged thermodynamic quantity)进行积分,就可以计算两个体系的自由能差.当我们关心核量子效应对体系自由能的影响时,对应的两个体系就分别是经典极限和量子极限两种情况.

一种构建这样的热力学路径的方法叫做MS方法^[27,28].对于介于两个极限之间的虚拟系统,哈密顿量如下所示:

$$H(p, q, \lambda) = \sum_{j=1}^P \left[\frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_n^2 (q_j - q_{j-1})^2 + \lambda V(q_j) + (1-\lambda)V(q_c) \right], \quad (6)$$

其中, q_c 代表环聚物(ring polymer)的质心, λ 可以在0和1之间变化,从而构建两个系统间的热力学路径, $\lambda=1$ 对应量子极限, $\lambda=0$ 对应经典极限.

基于路径积分分子动力学取样,核量子效应导致的亥姆霍兹自由能的变化 ΔF 可以通过下列公式计算:

$$\Delta F = \int_0^1 d\lambda F'(\lambda), \quad (7)$$

$$F'(\lambda) = \left\langle \frac{1}{n} \sum_{j=1}^P \left[V(q_j) - V(q_c) \right] \right\rangle_{\lambda}, \quad (8)$$

其中, P 为路径积分分子动力学模拟中所用的像(bead或image)数.

另外,热力学积分方法中参数 λ 的选择并不唯一,其他的量也可以作为调节参数,如体系质量、路径积分分子动力学模拟中的bead数等.

2 路径积分分子动力学模拟在具体相变问题中的应用

核量子效应在很多体系中,都会起到一些不可忽略的作用.这一节,分别介绍这些具体相变问题中的核量子效应.而路径积分分子动力学方法在这些问题的处理中起到了关键作用.

2.1 氢相图

氢是宇宙中含量最丰富的元素,也是质量最轻的元素.自从Wigner和Huntington^[29]在1935年预言分子氢会在高压下分解,并形成金属氢,氢相图就成为

了实验和理论研究的热点.实验上,金刚石对顶砧(diamond anvil)技术已经可以使氢相图研究的压强范围拓展至360 GPa,甚至更高^[30-32].尽管高压下氢相图的研究已经取得了很大的进展,但是还存在很多未被完全理解的问题.准确刻画高压下氢的熔化曲线就是其中之一.之前,实验和理论上,人们对氢熔化曲线的准确刻画只能达到200 GPa附近^[33,34].研究表明,压强处于65~200 GPa之间时,氢的融化曲线具有负的斜率,这预示着在更高的压强下低温液态氢有可能存在.此外,还有一些研究指出高压下可能存在着室温超流氢和超导氢^[35,36].这些预测使得高压下的氢相图成为凝聚态物理中最奇特和吸引人的课题之一.另一方面,由于氢是质量最轻的元素,核量子效应对氢系统可能会起到重要的、不可忽略的影响,这也使得氢成为研究材料中核量子效应的最重要的样板.

2013年,Chen等人^[21]对高压下(500~1200 GPa)固体氢的熔化曲线进行了模拟.他们基于第一性原理分子动力学(路径积分分子动力学)两相法,得到了经典(量子)情况下固体氢的熔化曲线.如图2所示,模拟结果表明,氢原子的核量子效应大大降低了固体氢在高压下的熔化温度.在900 GPa附近,氢的熔化温度降低到50 K以下,此时的液体氢表现出金属性.他们的研究结果从计算模拟上对Ashcroft的低温液态金属氢的预测给出了直接的支持,而氢原子的核量子效应在其中起着决定性的作用.

此外,前人的研究工作还预测,高压下固体氢的金属相可能会有较高的超导转变温度(T_c)^[36,37].因此Chen等人^[21]还基于Allen-Dynes方程,在500~1200 GPa间,对氢的 $1d_{\gamma}/amd$ 相进行了超导转变温度的计算.结果表明(图3),在500 GPa下, T_c 高达358 K.基于电子态密度和声子谱的计算,费米面附近较高的电子态密度导致了强的电-声耦合,从而使得材料具有高的 T_c .需要注意到在如此高压下,固体氢的超导转变温度已经高于其熔点.这个结果表明:(1)单纯依赖简谐近似的超导转变温度计算可能高估这个超导转变温度,因为简谐近似结果依赖于固体晶格的稳定存在,在引入非简谐项之后,固体在这个室温已经熔化;(2)既然简谐近似给出的超导转变温度高于熔化曲线,那固体只要存在,系统就应该在BCS理论的框架下超导,因此这个熔化曲线应该是介于一个全超导的固态和一个由核量子效应诱发的低温液态之间的.

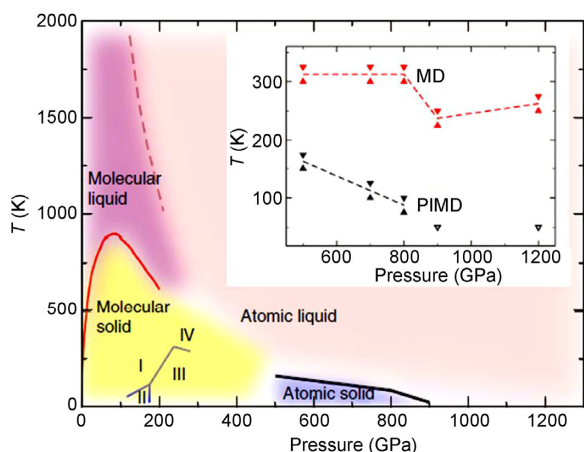


图 2 (网络版彩色) 高压下的氢相图, 以及经典(量子)统计下固体氢的熔化曲线^[21]. 500 GPa以下区域分别来自以前的实验与理论研究, 500 GPa以上的黑线是模拟得到的结果. 在插图中, 上三角(下三角)对应在两相模拟中系统凝固(融化)的最高(最低)模拟温度. 利用这个技术, 可以相变温度缩小到一个很小的范围, 从而尽量去除滞后效应的影响. 插图同时对比了基于第一性原理电子结构计算的分子动力学模拟(原子核为经典粒子)与基于第一性原理电子结构计算的路径积分分子动力学模拟(原子核为量子的)计算结果, 分别由 MD 与 PIMD 标记. 通过对比这个结果, 可以很清楚地看到模拟得出的低温液体是由核量子效应诱发的. 在 900 与 1100 GPa, 结果中只有一个虚心的下三角, 这是因为 50 K 是模拟的最低温度, 在 50 K 以下, 核交换作用可能改变结果, 这个费米子的交换在现有方法下没法给出准确描述

Figure 2 (Color online) High pressure phase diagram of hydrogen, and the melting line of solid hydrogen based on classical/quantum coexistence simulations^[21]. Data above 500 GPa are our simulation results, and others are from previous experimental and theoretical works. In the inset, the PIMD and MD results are shown, respectively. The solid up triangles give the highest temperatures for solidification and the solid down triangles show the lowest temperatures for liquefaction. At 900 and 1200 GPa, the so-called degeneracy temperature is about 40 K, below which the exchange of nuclei will be important. Accordingly, 50 K was the lowest temperature examined in our PIMD simulations. At this temperature each simulation yields a liquid state, and so the two open triangles at 900 and 1200 GPa indicate upper bounds for the melting temperature

除了以上熔化曲线的模拟, 在相对较低的压强下(400 GPa以下), 还研究了核量子效应对固体结构的影响. 在这个压强范围内, 之前研究表明, 氢的固体相以分子固体的形式存在. 实验上已经观测到几种不同的分子氢的固体相. 其中, 相I是一种量子晶体(quantum crystal), H₂分子中心成六角密堆积排布, 分子本身可以沿不同方向旋转. 尽管也有很多研究关注相II和相III, 但是它们的分子排列还未被完全确认^[38,39]. 而最近, 实验又证实了室温下存在一种新的固体氢的相(相IV), 其表现出层状结构^[40-42].

计算表明, 核量子效应和范德华力(van der Waals forces)在决定这些低温高压条件下氢的分子固体的

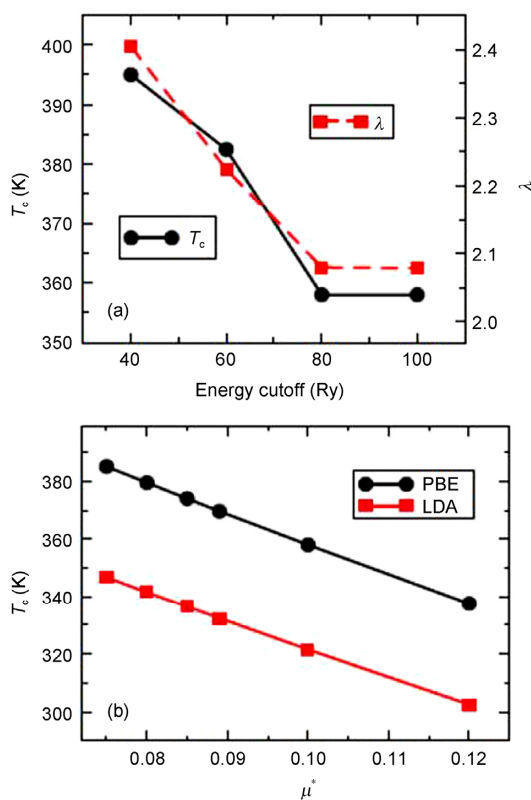


图 3 (网络版彩色) 高压下固体氢的超导转变温度作为截断能量(a)与重整化库仑排斥 μ^* 的函数(b)^[21]. 这些计算表明, 室温范围超导转变温度的计算结果相对于这些参数的设置, 是不敏感的

Figure 3 (Color online) Superconductivity of the *I41/amd* phase at 500 GPa^[21]. (a) Superconducting critical temperatures T_c (black circles) and the electron-phonon interaction parameter λ (squares) as a function of the plane-wave cut-off energy using the PBE functional; (b) superconducting critical temperatures T_c as a function of the effective Coulomb interaction parameter μ^* using the PBE (black circle) and LDA (square) functionals

原子结构和相界时, 起着重要的作用^[22]. 在基于第一性原理电子结构计算的路径积分分子动力学模拟中, 相I和相II间的相变受到核量子效应的显著影响(图4(a)). 其中最主要的竞争关系是各向异性的分子间作用和热/量子涨落之间的竞争. 各向异性的分子间作用会限制分子H₂的转动, 而热/量子涨落则起到相反的作用. 当考虑了H原子的非简谐量子振动后, 相P₂1/c(含有24个H原子)会变得稳定. 同时, 它的红外和拉曼谱与实验结果有很好的符合. 而另一方面, 相II和相III间的相变行为主要体现为经典模式, 核量子效应在这里只起到次要的作用.

对于相III的可能结构, 作者进行了吸收光谱的模拟(图5). 在考虑了核量子效应后, C2/c结构的光学性质和实验结果更加吻合(直到300 GPa它都保持透明). 对于Pbcn相, 基于PIMD模拟得到的原子核进行

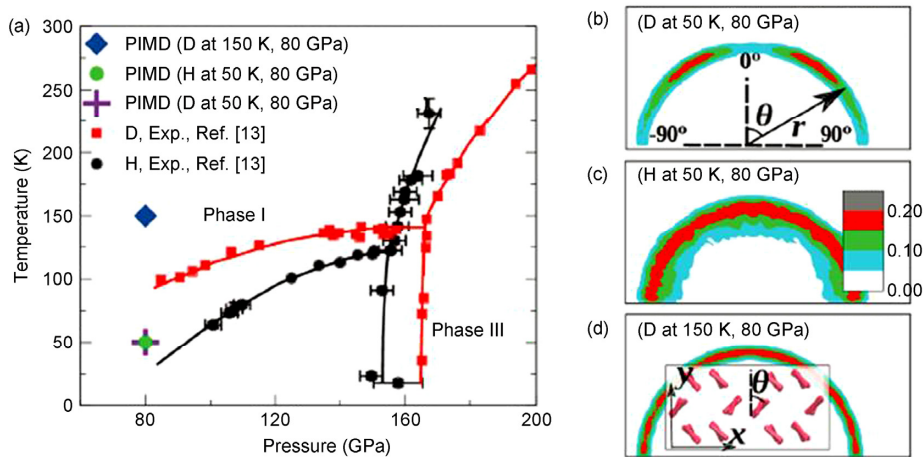


图4 (网络版彩色)由路径积分分子动力学模拟给出的 H_2 与 D_2 的相图与分析。(a) 基于路径积分分子动力学对由 H_2 与 D_2 构成的晶体的分子模拟具体在氢相图分子固体部分的位置, 由菱形、灰色大圆点、十字分别标出。方形点对应的曲线代表系统为 D 时实验给出的三相边界, 黑色小圆点对应的曲线代表系统为 H 时实验给出的三相边界。(b)~(d) 对 3 个路径积分分子动力学模拟(D_2 晶体在 50 K 与 80 GPa、 H_2 晶体在 50 K 与 80 GPa、 D_2 晶体在 150 K 与 80 GPa)中分子取向性作为角度 θ 函数的统计, θ 的定义见(d)中的插图。由(b)~(d)的对比可见核量子效应与热效应都是对抗分子固体从相 I 往相 II 的转变的。即当把 D 换成 H, 或者把温度升高后, 分子固体更倾向于以相 I 的形式存在^[22]

Figure 4 (Color online) Phase diagram of solid H and D with the pressure-temperature coordinates of three key PIMD simulations indicated at 80 GPa (labelled as diamond, solid circle, and cross, respectively (a), and probability distribution functions for these simulations ((b)–(d))^[22]. The three PIMD simulations are: (b) D at 50 K; (c) H at 50 K; (3) D at 150 K. D at 50 K has the least thermal plus quantum nuclear fluctuations, while H at 50 K and D at 150 K have larger thermal plus quantum fluctuations. The probability is plotted as a function of molecular bond length and angle between the projection of the molecules on the x - y plane and the y axis. The ground state structure has molecules aligned between 30° and 50° and between -30° and -50° (inset in (d)). The molecules of D at 50 K are still rotationally restricted (phase II). Replacing D by H or elevating the temperature to 150 K leads to free rotation (phase I). Thermal plus quantum fluctuations compete with the anisotropic inter-molecular interactions in the region of the transition from phases I to II

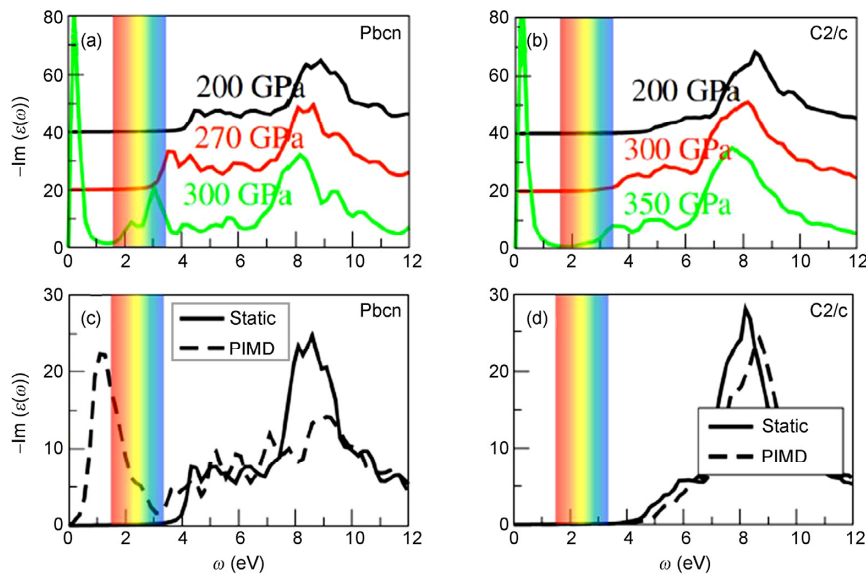


图5 (网络版彩色) 200 GPa 下氢的吸收谱。(a), (b) 利用静态结构优化的结果, 算出的 $Pbcn$ 与 $C2/c$ 结构在不同压强下的吸收谱, 可见光范围用条状区域标示(1.5~3.3 eV)。在利用静态结构时, 两者都在 300 GPa 左右开始出现可见光的吸收, 与文献[30]中的观测一致。(c), (d) 在 200 GPa 下, 采用静态结构(黑色实线)或路径积分分子动力学给出的原子核平均构型(黑色虚线)时, $Pbcn$ 和 $C2/c$ 对应的吸收光谱。可以看到在引入有限温度下的统计平均之后, 基于 $Pbcn$ 结构给出的吸收光谱在 200 GPa 附近就会出现强烈的可见光吸收, 与文献[30]中的观测明显不符。可以帮助我们排除掉 $Pbcn$ 作为相 III 结构的可能^[22]

Figure 5 (Color online) Absorption spectra of hydrogen at 200 GPa. Absorption spectra calculated using 30% exact exchange at different pressures for $Pbcn$ (a), and $C2/c$ (b), using static geometry-optimised structures. ($Pbcn$) (c) and ($C2/c$) (d) compare the 200 GPa absorption spectra obtained from static geometry-optimised structures (solid lines) with those obtained from the PIMD simulations (dashed lines). The visible light region is shown by the strip area in each panel 1.5–3.3 eV. Using the PIMD structure renders $Pbcn$ opaque at 200 GPa, but has little ϵ_{ect} on $C2/c$ ^[22]

电子结构的吸收谱计算得到的结果(泛函选取为杂化泛函HSE06),与实验并不相符.因此作者指出,C2/c相是更为可能的相III结构.

总之,在这两个例子中,解释氢相图一些物性时,氢原子的核量子效应都起着不可忽略,有时甚至是决定性的作用.

2.2 锂相图

除了氢的相图,在元素晶体相图中,近年来,高压下锂相图的研究也广泛地引起了研究者的兴趣.研究发现,高压下锂会经历一系列结构对称性降低的固体相变,它们对应着十分有趣的金属-半导体-金属相变现象^[43].同时,关于20 K左右锂的超导特性的报道也吸引了很多关注^[44].因为锂具有较高的化学活性,所以长期以来高压下锂的熔化行为的研究受到了很多技术上的限制.2010年前,人们还只能测量到8 GPa以下的锂的熔化曲线.2010年,Marqués等人^[43]利用多压腔技术(multi-anvil cell technique)将锂的熔化曲线拓展到15 GPa.一年之后,Guillaume等人^[20]进一步将压强上限提高到60 GPa.他们的实验表明,压强达到15 GPa左右时,锂的熔化温度达到极大值,而接着会出现一个突然的下降.在45 GPa附件,熔化温度又达到极小值(约190 K),而这也是该压强下所有单质材料中已知的最低的熔化温度.通过估算零点能,作者指出核量子效应对刻画锂的熔化曲线起到重要作用^[20].

几乎同时,一个基于经典统计的第一性原理分子动力学两相法模拟的理论工作也预测了锂在高压下的熔化曲线^[25].模拟结果与Guillaume等人的实验结果在低压下符合得很好,但是在40~60 GPa间,实验值(~190 K)比模拟结果(~300 K)低接近100 K.文章同样指出,导致这个差距的原因可能是核量子效应降低了熔化温度.但是,在2012年,另一组研究人员同样测量了64 GPa以下的锂的熔化曲线,他们却给出了与Guillaume等人^[44]不同的实验结果(40~60

GPa).新的实验结果与基于经典统计的模拟结果符合得很好,这也暗示着核量子效应不会明显改变锂的熔化温度.

很明显,从理论上对这一争议给出回答是一个急需解决的问题.基于上文中提到的自由能计算的方法,对核量子效应导致的锂的熔化温度的影响进行了预测.基于经典统计的两相法模拟,锂在45 GPa左右的熔化温度为280 K左右,因此在该条件下,分别计算核量子效应对固体(液体)锂的自由能的改变.基于热力学积分方法发现,核量子效应对固体(液体)锂自由能都有着非常显著的影响.这跟前人关于零点能的估算是一致的.但是另一方面,固体(液体)锂的自由能的改变在数值上十分接近,所以核量子效应导致的固-液相之间自由能之差的变化并不大,约为0.45 meV/atom.再基于第二节中总结的校正方法,估算出核量子效应对熔化温度的影响只有10 K左右.进一步,为了得到更精确的值,继续对一定温度范围内(200~350 K)的自由能在经典和量子统计下分别进行系统计算,结果表明,尽管固态液态锂的零点能都很大,但很大程度上它们会相互抵消,导致核量子效应对熔化温度的影响只有15 K^[26].

3 总结与展望

综上所述,原子运动的量子特性在相变问题中常常起着不可忽略的作用.从分子模拟方法论层面,路径积分分子动力学能够有效处理原子运动的量子特性,将它与两相法、自由能计算法等分子模拟手段相结合,可以对相变问题进行有效的系统研究.目前,基于第一性原理路径积分分子动力学方法对相变问题的研究工作已经取得一些有趣的进展.但是,未来该方法还可以应用到更多的相变问题的研究中,如金属表面不同水结构间的相变和冰的成核问题、金属氧化物中磁性相变的量子特性等.期待在未来的几年中沿着这个方向继续发展一些算法,对这些问题也展开研究,并发现一些新的、有趣的现象.

参考文献

- 1 Beck M H, Jäckle A, Worth G A, et al. The multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method: A highly efficient algorithm for propagating wavepackets. *Phys Rep*, 2000, 324: 1–105
- 2 Althorpe S C, Clary D C. Quantum scattering calculations on chemical reactions. *Annu Rev Phys Chem*, 2003, 54: 493–529
- 3 Zhang D H, Collins M A, Lee S Y. First-principles theory for the H+H₂O, D₂O reactions. *Science*, 2000, 290: 961–963
- 4 Collins M A. Molecular potential-energy surfaces for chemical reaction dynamics. *Theor Chem Acc*, 2002, 108: 313–324

- 5 Marx D, Parrinello M. Structural quantum effects and three-centre two-electron bonding in CH_5^+ . *Nature*, 1995, 375: 216–218
- 6 Marx D, Parrinello M. The effect of quantum and thermal fluctuations on the structure of the floppy molecule C_2H_3^+ . *Science*, 1996, 271: 179–181
- 7 Tuckerman M E, Marx D, Klein M L, et al. On the quantum nature of the shared proton in hydrogen bonds. *Science*, 1997, 275: 817–820
- 8 Benoit M, Marx D, Parrinello M. Tunnelling and zero-point motion in high-pressure ice. *Nature*, 1998, 392: 258–261
- 9 Marx D, Tuckerman M E, Hutter J, et al. The nature of the hydrated excess proton in water. *Nature*, 1999, 397: 601–604
- 10 Marx D, Parrinello M. Molecular spectroscopy— CH_5^+ : The Cheshire cat smiles. *Science*, 1999, 284: 59–61
- 11 Tuckerman M E, Marx D, Parrinello M. The nature and transport mechanism of hydrated hydroxide ions in aqueous solution. *Nature*, 2002, 417: 925–929
- 12 Wang Y, Ma Y. Perspective: Crystal structure prediction at high pressures. *J Chem Phys*, 2014, 140: 040901
- 13 Pamuk B, Soler J M, Ramírez R, et al. Anomalous nuclear quantum effects in ice. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 193003
- 14 Nagata Y, Pool R E, Backus E H G, et al. Nuclear quantum effects affect bond orientation of water at the water-vapor interface. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 226101
- 15 Ceriotti M, Cuny J, Parrinello M, et al. Nuclear quantum effects and hydrogen bond fluctuations in water. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 15591–15596
- 16 Drechsel-Grau C, Marx D. Quantum simulation of collective proton tunneling in hexagonal ice crystals. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 148302
- 17 Wang Y, Babin V, Bowman J M, et al. The water hexamer: Cage, prism, or both. full dimensional quantum simulations say both. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 11116–11119
- 18 Li X Z, Probert M I J, Alavi A, et al. Quantum nature of the proton in water-hydroxyl overlayers on metal surfaces. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 066102
- 19 Li X Z, Walker B, Michaelides A. Quantum nature of the hydrogen bond. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 6369–6373
- 20 Guillaume C L, Gregoryanz E, Degtyareva O, et al. Cold melting and solid structures of dense lithium. *Nat Phys*, 2011, 7: 211–214
- 21 Chen J, Li X Z, Zhang Q, et al. Quantum simulation of low-temperature metallic liquid hydrogen. *Nat Commun*, 2013, 4: 2064
- 22 Li X Z, Walker B, Probert M I J, et al. Classical and quantum ordering of protons in cold solid hydrogen under megabar pressures. *J Phys Condens Matter*, 2013, 25: 085402
- 23 Alfè D, Gillan M J, Price G D. Complementary approaches to the *ab initio* calculation of melting properties. *J Chem Phys*, 2002, 116: 6170–6177
- 24 Cao J, Voth G A. The formulation of quantum statistical mechanics based on the Feynman path centroid density. IV. Algorithms for centroid molecular dynamics. *J Chem Phys*, 1994, 101: 6168–6183
- 25 Hernández E R, Rodríguez-Prieto A, Bergara A, et al. First-principles simulations of lithium melting: Stability of the bcc phase close to melting. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 185701
- 26 Feng Y, Chen J, Alfè D, et al. Nuclear quantum effects on the high pressure melting of dense lithium. *J Chem Phys*, 2015, 142: 064506
- 27 Morales J J, Singer K. Path integral simulation of the free energy of (Lennard-Jones) neon. *Mol Phys*, 1991, 73: 873–880
- 28 Habershon S, Manolopoulos D E. Thermodynamic integration from classical to quantum mechanics. *J Chem Phys*, 2011, 135: 224111
- 29 Wigner E, Huntington H B. On the possibility of a metallic modification of hydrogen. *J Chem Phys*, 1935, 3: 764–770
- 30 Loubeyre P, Occelli F, LeToullec R. Optical studies of solid hydrogen to 320 GPa and evidence for black hydrogen. *Nature*, 2002, 416: 613–617
- 31 Eremets M I, Troyan I A. Conductive dense hydrogen. *Nat Mater*, 2011, 10: 927–931
- 32 Zha C S, Liu Z, Hemley R J. Synchrotron infrared measurements of dense hydrogen to 360 GPa. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 146402
- 33 Bonev S A, Schwegler E, Ogitsu T, et al. A quantum fluid of metallic hydrogen suggested by first-principles calculations. *Nature*, 2004, 431: 669–672
- 34 Deemyad S, Silvera I F. Melting line of hydrogen at high pressures. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 155701
- 35 Babaev E, Sudbø A, Ashcroft N W. A superconductor to superfluid phase transition in liquid metallic hydrogen. *Nature*, 2004, 431: 666–668
- 36 McMahon J M, Ceperley D M. High-temperature superconductivity in atomic metallic hydrogen. *Phys Rev B*, 2011, 84: 144515
- 37 Ashcroft N W. Metallic hydrogen: A high-temperature superconductor? *Phys Rev Lett*, 1968, 21: 1748
- 38 McMahon J M, Morales M A, Pierleoni C, et al. The properties of hydrogen and helium under extreme conditions. *Rev Mod Phys*, 2012, 84: 1607–1653
- 39 Loubeyre P, LeToullec R, Hausermann D, et al. X-ray diffraction and equation of state of hydrogen at megabar pressures. *Nature*, 1996, 383: 702–704
- 40 Eremets M I, Troyan I A. Conductive dense hydrogen. *Nat Mater*, 2011, 10: 927–931

- 41 Howie R T, Guillaume C L, Scheler T, et al. Mixed molecular and atomic phase of dense hydrogen. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 125501
- 42 Liu H, Ma Y. Proton or deuteron transfer in phase IV of solid hydrogen and deuterium. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 025903
- 43 Marqués M, McMahon M I, Gregoryanz E, et al. Crystal structures of dense lithium: A metal-semiconductor-metal transition. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 095502
- 44 Shimizu K, Ishikawa H, Takao D, et al. Superconductivity in compressed lithium at 20 K. *Nature*, 2002, 419: 597–599
- 45 Lazicki A, Fei Y, Hemley R J. High-pressure differential thermal analysis measurements of the melting curve of lithium. *Solid State Commun*, 2010, 150: 625–627
- 46 Schaeffer A M J, Talmadge W B, Temple S R, et al. High pressure melting of lithium. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 185702
- 47 Li B, Ding Y, Yang W, et al. Calcium with the β -tin structure at high pressure and low temperature. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 16459–16462
- 48 Yabuuchi T, Matsuoka T, Nakamoto Y, et al. Superconductivity of Ca exceeding 25 K at megabar pressures. *J Phys Soc Jpn*, 2006, 75: 083703
- 49 Teweldeberhan A M, Dubois J L, Bonev S A. High-pressure phases of calcium: Density-functional theory and diffusion quantum Monte Carlo approach. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 235503
- 50 Errea I, Rousseau B, Bergara A. Anharmonic stabilization of the high-pressure simple cubic phase of calcium. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 165501
- 51 Liu H, Cui W, Ma Y. Hybrid functional study rationalizes the simple cubic phase of calcium at high pressures. *J Chem Phys*, 2012, 137: 184502
- 52 Di Gennaro M, Saha S K, Verstraete M J. Role of dynamical instability in the *ab initio* phase diagram of calcium. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 025503

Applications of path-integral molecular dynamics simulations to phase transition problems

FENG YeXin¹, CHEN Ji¹, LI XinZheng² & WANG EnGe¹

¹International Center for Quantum Materials and School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China;

²School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

In order to predict the properties of materials from first principles simulations, both the electronic structures and the movement of nuclei should be accurately described. Till now, the electronic structure calculation methods have been relatively well developed, like the density-functional theory, the quantum chemical methods, and the diffusion quantum monte carlo method, etc. By using them, we can get the electronic structures of materials with different levels of accuracy. But the movements of nuclei are still often treated at a classical level. More and more experimental and theoretical works have found that, the nuclear quantum effects (NQE) are playing an important role in some phase transition processes. Melting line of hydrogen at high pressures were reported through coexistence simulations based on *ab initio* PIMD methods. We determined the melting temperature as a function of pressure and found an atomic solid phase from 500 to 800 GPa, which melts at less than 200 K. Beyond this and up to 1200 GPa, a metallic atomic liquid is stable at temperatures as low as 50 K. The quantum motion of the protons is the key to the low melting temperature reported, as simulations with classical nuclei lead to considerably higher melting temperatures of about 300 K across the entire pressure range considered. Then, a combination of state-of-the-art theoretical methods were used to obtain an atomic level picture of classical and quantum ordering of protons in cold high-pressure solid hydrogen. Besides, Using a self-developed combination of the thermodynamic integration and the *ab initio* PIMD methods, we quantitatively studied the influence of NQE on the melting of dense lithium at 45 GPa. We find that although the NQE significantly change the free-energies of the competing solid and liquid phases, the melting temperature is lowered by only about 15 K, with values obtained using both classical and quantum nuclei in close proximity to a new experiment. So, by combining the path-integral molecular dynamics (PIMD) method with techniques like coexistence simulation and free-energy calculation method, the NQE in many phase transition processes can be well understood.

path-integral, molecular dynamics, nuclear quantum effects, coexistence simulation, free-energy calculation

doi: 10.1360/N972015-00136