



北京大学

博士研究生学位论文

题目：氢的原子核量子效应计算模拟研究

姓 名：_____陈 基_____

学 号：_____1101110126_____

院 系：_____物理学院_____

专 业：_____凝聚态物理_____

研究方向：轻元素纳米新材料探索及其物理性质

导师姓名：_____王恩哥 李新征_____

二〇一四年四月

版权声明

任何收存或保管本论文各种版本的单位和个人，未经本论文作者同意，不得将本论文转借他人，亦不得随意复制、抄录、拍照或以其他方式传播。否则，引起有碍作者著作权之问题，将可能承担法律责任。

摘要

本论文通过第一性原理电子结构计算和路径积分分子动力学模拟研究了单质氢、盐表面的水、受限水链等体系中的氢原子核量子效应。

本文首先研究了单质氢中的原子核量子效应，通过第一性原理路径积分分子动力学结合两相法模拟得到了 500GPa 至 1200GPa 范围之内低温金属氢的熔化温度。从 500GPa 至 800GPa 该温度随着压强的升高而降低，而在 900GPa 以上原子核量子效应直接导致金属氢在低温下保持液态。该低温量子液态氢的存在验证了 Ashcroft 等人关于氢在高压下存在形式的低温液态假说。通过计算固态氢的超导转变温度，本文推断该相变是存在于一个低温金属液态与超导固态之间。关于 500GPa 以下区域，人们已知氢在室温下和 200GPa 是一种混合分子相（相 IV）。原子核量子效应对于相 IV 中弱分子层的结构有重要的影响，会使得该层中分子更倾向于离解，从而导致氢的金属性更容易表现出来。通过第一性原理路径积分分子动力学模拟，一个从相 IV 到另一种金属性的弱分子相的转变在 300GPa 时被直接观察到。除此之外，本文还讨论了 200GPa 到 450GPa 范围内氢的熔化、液态氢的金属性转变及其临界点等问题。这些研究大大扩展了人们对氢相图的原有认识。

本文研究的第二个体系是氯化钠表面上水吸附的氢键网络。通过与扫描隧道显微镜实验组的合作，本文首次揭示了一个针尖诱导的扫描隧道显微镜对单个水分子轨道进行成像的机制。就吸附结构而言，有金衬底的氯化钠薄膜表面单个水分子的吸附结构是直立结构，最稳定的水团簇是水的四聚体团簇。以水的四聚体团簇为基本单元，通过水分子的桥连可以在氯化钠表面形成一种新的借助氢键网络组成的二维冰层结构和氢键网络。除此之外，本文还展示了如何通过振动模式计算和测量来识别水分子结构及由量子效应导致的同位素替换。本文通过计算验证了由量子效应导致的同位素替换的对称破缺。本文还研究了四聚体团簇具有的两种手性结构之间通过质子的量子协同隧穿过程互相转化的现象，并且发现吸附氯离子的针尖可以加快这种量子隧穿过程，从而可以被用于操控团簇的手性。

本文还对体态水和碳纳米管内受限水链中的质子传输过程中的量子效应进行了研究。通过第一性原理路径积分分子动力学模拟，本文发现质子在氢键上以

一种无势垒的状态自由转移。在受限水链上，因为不存在氢键网络的重构，这种由原子核量子效应导致的无势垒转移使得质子可以在受限体系中传输的更快。另一方面质子作为一种有明显量子效应的原子，它的分布是非局域的，是一种连续变化的质子缺陷的形式存在。

本文通过对多类体系中氢原子核量子效应的研究，加深了对这些材料中涉及的氢的热力学和动力学性质的认识，解释了相关体系中的实验观察或者理论预言的一些由量子效应导致的奇异物理性质。同时本文也预测了一些由氢原子核量子效应引起的新的物理性质和物理现象。

关键词：原子核量子效应，第一性原理计算，路径积分分子动力学，氢相图，水盐界面

Computer Simulation of nuclear quantum effects of hydrogen

Ji Chen

Supervisor: Prof. Enge Wang and Prof. Xin-zheng Li

Abstract

This thesis presents the study of the phase diagram of hydrogen, water on salt surface and water chain in carbon nanotube using full quantum simulation techniques based on *ab initio* density functional theory calculations and path integral molecular dynamics simulations to explore the nuclear quantum effects of hydrogen in real materials.

First, nuclear quantum effects in hydrogen solids and liquids were studied. Using *ab initio* path integral molecular dynamics combined with two-phase simulations, the melting temperature of metallic hydrogen from 500GPa to 1200GPa was calculated. The melting temperature decreases as the pressure increases from 500GPa to 800GPa. Above 900GPa, it remains in liquid state at the lowest temperature we studied. The existence of low temperature liquid resulted from the nuclear quantum effect, which supports the theoretical prediction of low temperature quantum liquid by Ashcroft *et al.* The superconductivity critical temperature calculated suggests a phase transition between low temperature metallic liquid and superconducting phase. Phase IV of hydrogen is a mixed molecular phase at room temperature and above 200GPa. Nuclear quantum effects decrease the dissociation barrier of weak molecules in phase IV and promote the metallic transition of hydrogen under compression. The transition of phase IV into metallic weak molecular phase at about 300GPa was observed directly in *ab initio* path integral molecular dynamics simulations. Solid-liquid and liquid-liquid phase boundaries from 200 to 450GPa were also studied. With all these efforts, the understanding of hydrogen phase diagram was extended.

To explore the hydrogen nuclear effects in hydrogen bonded networks, the water

on NaCl surface was studied together with the scanning tunneling microscopy (STM) collaborators. Using the STM tip to shift and broaden the water electronic orbitals, high resolution images single water molecule on Au supported NaCl films was achieved. Flat tetramer clusters are stable on NaCl films. Tetramers can be bridged by water molecules to form a new type of 2D ice with unique hydrogen bonded networks. Vibrational modes were also calculated and measured by inelastic tunneling spectroscopy (IETS) to further recognize the water molecules especially for those with isotope substitutions. Deuterium substitution tends to introduce symmetry breaking in adsorption due to the nuclear quantum effects on different isotopes. For the tetramer, the chirality can be switched if the four protons on the hydrogen bond loop transfer together via phonon assisted concerted proton tunneling. This kind of concerted tunneling can be promoted with a chlorine ion decorated STM tip.

Nuclear quantum effects on the proton transfer process in liquid water and confined water chain in carbon nanotube were also studied using *ab initio* path integral molecular dynamics. Due to the lack of solvent reorganization in confined water chain and quantumly barrierless hopping, proton transfers much faster in confined water. Besides, the proton distribution is also fully quantum like and the proton defect state shifts continuously and fastly between classical defect states.

By studying the nuclear quantum effects, deeper and broader understanding of the thermodynamics and dynamics of hydrogen atom in different kind of materials were introduced. These results explain some of the experimentally observed or theoretically predicted anomalous physical phenomenon in these materials. Some unique properties and processes of hydrogen and hydrogen bond networks due to its quantum nature were also predicted in this thesis.

Keywords: Nuclear quantum effect, first principles calculation, path integral molecular dynamics, hydrogen phase diagram, water salt interface

目录

摘要	i
Abstract	iii
第一章 绪论	1
1.1 本论文中相关的含氢材料的研究背景	3
1.1.1 单质氢的相图	3
1.1.2 水与固体界面问题	5
1.1.3 水中的质子传输问题	6
1.2 氢原子核的量子效应	7
1.2.1 单质氢中的核量子效应	7
1.2.2 水中氢的核量子效应	8
1.3 本论文主要研究内容	11
第二章 本论文中涉及的理论计算方法	13
2.1 第一性原理计算与密度泛函理论	13
2.1.1 密度泛函理论简介	13
2.1.2 交换关联能	15
2.1.3 平面波方法与赝势方法	17
2.1.4 力和应力	18
2.1.5 振动与声子	19
2.2 热力学和动力学计算	21
2.2.1 第一性原理分子动力学	21
2.2.2 自由能计算	26
2.2.3 分子动力学的加速抽样	27
2.3 路径积分分子动力学	28
2.3.1 普通路径积分分子动力学	28
2.3.2 分期模式 (Staging mode) 和正则模式(Normal mode)	30
2.3.3 实时动力学	31

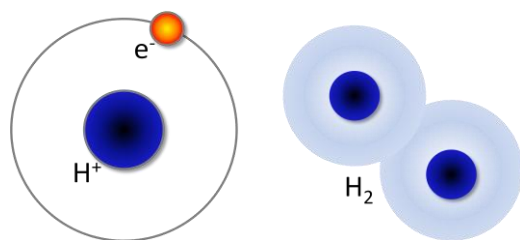
2.3.4 能量算子及零点能计算	33
2.3.5 考虑原子核量子效应的自由能计算	34
2.4 路径积分分子动力学在 VASP 中的具体实现与发展	36
2.4.1 VASP 简介	36
2.4.2 路径积分分子动力学与 VASP 的结合与发展	37
第三章 高压下的单质氢相图的全量子化研究	39
3.1 引言	39
3.2 低温液态金属氢	40
3.2.1 金属氢的静态高压相	40
3.2.2 低温液态金属氢的熔化温度计算	41
3.2.3 低温液态金属氢的超导	45
3.3 氢相 IV 及相关相变的全量子化模拟	48
3.3.1 200-500GPa 氢分子相的静态结构	48
3.3.2 室温下相 IV 的模拟	50
3.3.3 相 IV 的熔化	54
3.4 氢的液液相变及临界点	56
3.4.1 液液相变、临界点与 Widom line	56
3.4.2 氢的液液相变的第一性原理模拟	56
3.4.3 氢的液液相变、临界点及原子核量子效应	58
3.5 氢的相图	59
3.6 本章内容总结	61
第四章 水在盐表面吸附的第一性原理研究	63
4.1 引言	63
4.2 计算模型	64
4.3 单个水分子在盐表面吸附研究	65
4.3.1 单个水分子的吸附结构	65
4.3.2 针尖辅助的扫描隧道显微镜成像机制	67
4.4 水分子团簇在盐表面吸附研究	70
4.4.1 水分子团簇的吸附研究	70
4.4.2 水分子四聚体团簇的手性识别	72

4.4.3 水分子团簇的桥连生长	73
4.5 水团簇的质子隧穿和手性操控	76
4.5.1 水四聚体中质子的量子隧穿	76
4.5.2 声子辅助的质子协同隧穿	79
4.5.3 针尖增强的手性调控与探测	81
4.6 盐表面水分子及团簇的振动识别	85
4.6.1 单个水分子的振动及同位素效应	85
4.6.2 水的四聚体团簇的振动	89
4.7 本章内容总结	90
第五章 碳纳米管内受限水链上的质子传输	93
5.1 引言	93
5.2 体态水中的质子传输	94
5.3 受限水链上的质子传输	96
5.3.1 水链上的质子传输过程	96
5.3.2 受限水中的质子缺陷状态	98
5.4 模型及方法有效性的补充验证	100
5.4 本章内容总结	102
第六章 全文总结与展望	103
参考文献	107
发表文章列表	127
致谢	129
北京大学学位论文原创性声明和授权使用说明	131

第一章 绪论

氢——元素周期表中的第一号元素，是自然界中最简单的元素，又是构成复杂自然界环境的最普遍、最重要的元素之一。宇宙总质量的百分之七十五都是来源于这种最轻的元素。太阳内部等离子态的氢原子进行核聚变反应所带来的能量正是人类赖以生存的能量基础，木星和土星体内的主要物质也被认为是液态金属氢。在地球表面氢是最丰富的元素之一，虽然游离态的氢在地球上的存在比较少，但是在水、碳氢化合物等物质中存在大量的氢。氢是人类赖以生存的水和有机物中最重要元素之一。实际上氢元素在常温常压条件下就可以与几乎所有元素形成化合物。

氢有三种常见的同位素，分别是氢（H）、氘（D）、氚（T），它们的原子核都具有一个质子，依次分别含有零、一、二个中子，原子核外具有一个电子。因为它们的简单性，它们在原子分子物理的研究领域具有非常重要的理论价值。另



一方面，氢作为最简单的元素，其相图的研究也是受到广泛的关注。实验室对于氢相图的研究，可以让人们了解和模拟各种极端条件下氢的状态。利用冲击波技术人们可以在实验室中模拟类似天

体内部的高温高压环境下的氢^[1-2]。在凝聚态物理领域低温高压下的氢的相图也是一百多年来的高压物理研究中的最重要的课题之一。

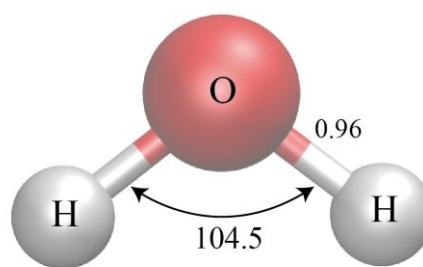
单质的氢在常温常压下是一种分子气体，它无色透明、无臭无味、极易燃烧，是氢最常见的存在形式之一。这种单质的氢气的发现要追溯到十六世纪，当时人们发现把金属置于强酸中能得到气体。直到十八世纪中叶亨利-卡文迪许才发现这种气体是不同于其他的一种新物质，它燃烧时能够产生水，也正是因为氢气燃烧产生水，所以人们才命名其为“生成水的物质”（拉丁语 hydrogenium）。实际上单质氢的存在形式很复杂，氢分子气体只是整个氢的相图中的冰山一角^[3]。

在日常生活中单质氢也是一种重要的物质。因为氢是最轻的元素，氢气的密

度很低，粘滞系数小，比热和热导率很高。人们不仅可以利用氢气来制造气球，还可以用它作为一种冷却剂。另外氢气还是化学、生物、半导体工业中的重要原料之一。进入二十一世纪随着能源和环境问题的日益严重，清洁而又高效的氢能源吸引了越来越多的关注。一方面化石燃料的储量有限且再生周期长，另一方面化石燃料燃烧带来的环境污染严重影响了人类的健康和地球的生态平衡。最近的几年地球的气候正在逐渐变暖和城市雾霾天气正在逐渐增多，这些都跟化石燃料的使用不无关系。虽然氢并不是一种自然存在的能源（假设只是考虑把氢当成一个燃料，不考虑核聚变反应），但是人类可以把氢作为一种可循环的清洁的能量载体。人们可以将太阳能、风能等清洁的可再生能源储存到氢，氢的燃烧产物是水，水可以分解得到氢，这样的过程既清洁又具有很高的能量释放效率。燃烧效率很高的液氢早已在航空航天领域被用于火箭推进器的燃料了。正因为氢能源的潜在应用价值，制氢储氢成为了当今科学研究中最重要的课题之一。

目前在地球表面单质的氢毕竟是存在的比较少，更多的是以化合物的形式存在，而在各种化合物中当以水最为常见和重要。实际上水在宇宙中也是仅次于氢气的第二多的物质，它对恒星的形成过程有重要的作用。在地球表面 71% 以上的面积都被水覆盖。地球表面的水循环，从蒸发过程到降雨再到冰川河流，是地球生态系统运转的基础之一。除此之外不管是海洋还是陆地上的动植物中也存在大量的水。以人体为例 70% 左右的质量都是由水贡献。水直接参与各种生命现象的基本过程，从 DNA 的复制到蛋白质的合成、折叠，从神经信号的传输到细胞膜的运输。

单个水分子是由一个氧原子和两个氢原子通过两个夹角为 104.5° ，键长为 $0.96 \text{ \AA}$ 的氢氧共价键形成。单个水分子的结构并不复杂，但是当很多水分子或者与其他分子



放在一起的时候，这样的凝聚态体系就非常的复杂。以纯水为例，它不但有密度反常现象，而且还具有超高的热容以及奇异的粘滞性^[4]。水还具有非常复杂的相图，截止到目前已经有超过十种冰的相被研究人员发现，更不用提各种美丽而神奇的雪花。

水无处不在，探索它与其他物质的相互作用是一个非常广的研究领域。水和

各种表面的相互作用是理解很多电化学，催化，传感，降雨过程的重要基础。所有这些水参与的过程中氢元素起什么样的作用？质子的运动对这些过程有什么样的影响？氢键网络以及水的微观结构对于水与其他物质相互作用的关系式什么样的？氢的原子核量子效应对于这些过程有什么影响？等等，这些问题亟待更深入的研究来揭示。

氢原子在凝聚态物理中的复杂性的一个重要因素就是其原子核的量子化性质。虽然早在上个世纪初量子力学刚发展起来的时候人们就已经意识到了物质的波粒二象性，但是在很长的一段时间内人们还是倾向于把原子核当成经典的粒子来考虑。这种考虑确实有一定的合理性并且能够使物理问题得到大大简化。氢比较特殊，氢核的质量是电子的 1836 倍，在一些体系中往往能够表现出一定的量子性。根据氢原子的质量估算出在室温下氢原子大概具有 1.5 埃的德布罗意波长，而在高压下固态或者液态氢的相邻原子间距往往是小于这个值的，在这种情况下量子效应显得尤为重要。很多研究工作已经表明氢的量子性在凝聚态物理学中的重要性^[5-14]。

1.1 本论文中相关的含氢材料的研究背景

氢的存在形式丰富多样，涉及凝聚态物理、天体物理、环境科学、化学、生物等各个领域。目前凝聚态物理领域研究的比较多的含氢材料有单质的氢、水、储氢材料、电极材料和其他含氢合金材料等。本论文主要讨论单质氢的相图以及含水的体系。

1.1.1 单质氢的相图

其中对于单质氢的研究最主要的就是研究高压下氢的相图。自从上个世纪 30 年代 Wigner 和 Huntington 提出了金属氢假说^[15]，氢相图的研究一直是凝聚态物理领域的一个重要课题。尤其是在高压物理领域，氢相图的研究甚至被称为高压物理领域的“圣杯”^[3,16]。后来 Ashcroft 等人又接连提出了低温液态金属氢、高温超导、超流氢等新的物质态的理论假说，进一步激发了人们对于研究氢相图的热情^[17-18]。随着高压实验技术的发展，尤其是金刚石对顶压砧技术的发展，现在实

实验室已经可以实现 360 GPa 甚至更高的压强下的氢的测量^[19-22]。结合这些实验测量和很多理论计算的研究，人们已经发现了氢相图中的很多相，包括了多个分子固相，分子液体和原子液体^[20,21,23-25]。

在低温低压范围内氢常以分子固态相的形式存在，目前为止实验上测到的氢的固态相均为分子固相。其中相 I 是由可旋转氢分子在六角密堆积上形成。相 II 和相 III 是取向有序分子固体相，它们的结构从实验的角度还没有完全确定。X 射线衍射是实验上高压条件下测量结构的最有效的方式。然而因为 X 射线对氢原子不敏感^[34-35]，所以目前人们更多的是用拉曼光谱^[28-29]和红外光谱^[38]技术来研究高压下的氢。最近几年，通过拉曼和红外光谱测量，高压物理学家们发现了室温下会出现一种新的固态分子相 IV^[20,23,31,32]，这种相中存在两种分子振动模式，于是人们提出一种强弱分子层状混合的结构作为相 IV 的候选结构^[33-34]。

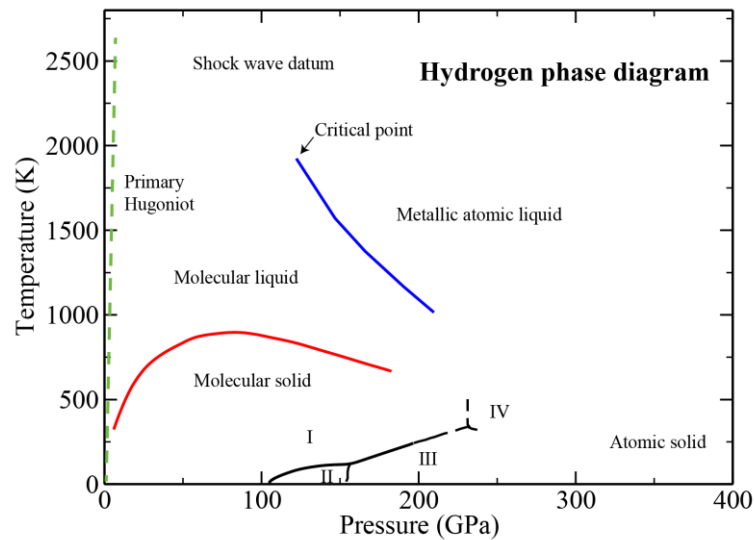


图 1-1 单质氢的相图。黑色线是固态相 I、II、III、IV 的边界^[32]，红色线是分子固态氢的熔化温度曲线^[152]，蓝色线是氢的液液相变分界线^[39]。

低温下固态的氢的熔化温度会在 65 GPa 左右达到最大值（图 1-1，红线），然后随着压强的升高而下降，这种熔点的极大值在计算和实验上都得到证实^[16,35]。这种熔化曲线的负斜率预示着低温液态金属氢的存在^[17]。这种低温液体甚至有可能在 0 K 下仍然能保持液态。在更高压强下氢还可能处于超流^[18]或者室温超导^[36-37]等新奇的量子物质状态。这些理论上预言的新奇的量子物质态是高压物理实

验所追求的一个重要目标，有助于加深对凝聚态物质状态的认识。

氢的金属性转变是氢相图研究中最古老也是最核心的课题。到目前为止所发现的固态的氢均为分子态，且几乎都为绝缘体或者半导体。理论上提出了一些 400GPa 以上有可能出现金属性的固态结构，但是它们仍然需要实验和更精确的计算来验证。在几年前 Eremets 等人报道了氢在 260-270GPa 压强下出现金属性转变^[20]，但是这样的结果至今也仍然存在争议。相 IV 的出现使得人们对于固态的金属性转变有了进一步的认识，最近几年很多的实验和理论的研究工作来探索相 IV 的结构及金属性相变。其实早在 90 年代冲击波高压实验表明在高达几千度以上的温度存在液态金属氢^[1-2]。但是在金刚石对顶砧实验产生的静态压强和温度范围内，并没有发现液态金属氢的证据。理论计算手段预测了液态氢的液液相变，然而不同的计算方法对于相变压强、相变是连续相变抑或是一级相变及临界点等问题并没有统一的结论^[38-40]。

1.1.2 水与固体界面问题

水在固体表面的吸附、识别、扩散、成核生长等是表面科学中一个重要的课题，比如多相催化反应、光能转化、电化学反应、传感器、电子器件、腐蚀和润滑等^[41-42]。所有这些水在固体表面的研究的微观基础是识别水分子和氢键网络在固体表面的微观结构^[43-45]和探测质子在氢键网络上的运动规律^[46-47]。由于不同的界面跟水之间的相互作用是非常不同，水在固体界面的吸附形式可以是分子吸附也可以是离解吸附；可以是小团簇的吸附也可以是团簇和其他离子协同吸附；可以是二维的水或冰层覆盖也可以是三维的吸附^[41]。当吸附水的浓度比较高时，满足 Bernal-Fowler-Pauling 冰规则的六角双层冰是固体表面最常见的水吸附结构，尤其是在平整的金属表面^[42]。在这种六角双层冰实际上带起伏的六角冰层，水分子高低交替，低层的水分子贡献两个氢与高层水分子形成氢键同时与金属表面有很强的相互作用，高层的水分子贡献一个氢与低层水分子层形成氢键同时与金属表面的相互作用很弱。最近几年，通过第一性原理计算结合扫描隧道显微镜实验，人们逐渐发现和揭示了更多的水层的吸附构型^[43,45,48]。然而由于水分子的轨道在金属表面被杂化，使得扫描隧道显微镜要在金属表面实现对于水分子内部结构的分辨变得非常困难，尤其是对于单分子或者少数几个分子的吸附更多的是从

理论计算的角度来确定其微观构型^[44]。另外一方面, 虽然扫描隧道显微镜能够提供很高的空间分辨率但是只适用于金属或者其他导电衬底^[42]。并且由于绝缘体表面的电荷局域性很强, 不像金属表面那样均匀可以用简单的模型来做理论描述, 更加增加了绝缘体表面水体系的表征难度。氦散射、低能电子衍射和光谱方法是除扫描隧道显微镜以外常用的探测表面水结构和成键信息的实验方法, 但是这些方法缺少足够高的空间分辨率^[42,49]。实现对水分子的高分辨识别需要结合更精密的实验和更准确的计算模拟。

水在固体表面的吸附构型和氢键网络决定于水与固体界面的相互作用以及水和水的氢键相互作用。这种氢键网络和结构又反过来影响水中质子的分布及运动规律, 而这些被认为是跟固体表面的催化反应有着密切的关系, 包括大气臭氧分解、光解水反应等^[50-54]。实验上要对表面氢键网络中的质子及其运动进行探测具有相当难度, 既要求有质子探测能力, 又要求具有横向和纵向的高分辨率。理论学家们的困难则在于准确的描述电荷、氢键、范德华力等相互作用和氢原子核量子化的运动规律。

以水盐界面为例, 人们通过低能电子衍射和氦散射揭示了氯化钠表面的水吸附结构的周期性及对称性, 但是这些水分子层的微观吸附结构还存在争议^[50-51]。第一性原理计算也预测了各种水分子浓度时的吸附构型^[52-54]。然而, 无论是小到单分子的吸附还是大到冰层的形成, 都缺乏强有力的实验验证和精确的计算结果的佐证。

1.1.3 水中的质子传输问题

水中的质子传输是很多基本的生物现象中的重要过程, 尤其是受限水中的质子传输, 它直接关系到酶催化和细胞膜输运等过程^[5,55-56]。质子的传输问题还是很多新技术中的核心问题, 比如氢燃料电池^[57]和质子流控制^[58-59]。正是因为有这么多重要的应用价值, 近些年来有许多的实验和理论工作在研究质子在疏水管道中的传输机制, 比如碳纳米管、输水蛋白和短杆菌肽等^[60-66]。到目前为止实验上最常用的研究质子传输的手段是测量质子和其他离子在不同浓度下电流与电压的关系。人们发现受限条件会加快质子传输, 且随着受限程度的增加质子与其他离子的传输速率比也增加^[67-70]。最近核磁共振和中子散射也被用来研究受限情

况下质子的局域动力学性质。虽然通过这些实验手段人们可以很好的理解质子在不同环境中的传导率,但是要想定量的分析质子传输过程是非常困难的。通过分子动力学模拟人们可以定量的研究质子传输的微观机理。起初人们发现质子在溶液中的传输是以 Grotthuss 机制来发生的,质子传输的过程是点缺陷的传输而不是单个原子的传输。随后更多关于受限水中质子传输的研究表明受限条件下和体态水中的质子传输存在很大的不同^[67]。关于这种传输机制的讨论也逐渐扩展到更大的范围内,包括质子缺陷的状态、缺陷周围的氢键网络结构等问题。人们也越来越多的关注水中的相互作用和原子核量子效应对这些问题的贡献^[5]。

1.2 氢原子核的量子效应

1.2.1 单质氢中的核量子效应

在人们对于单质氢的研究过程中,理论物理学家很早就认识到在低温下应该用一种量子化的描述来处理氢原子核,并且基于此提出了氢的二流体模型预测了多种新的低温量子物质态的存在^[17-18]。这些物质状态包括了超导、超流、基态液态等。要存在这些新的物质态氢原子必须是要满足量子规律的,经典的氢是不可能具有这样的性质的。氢原子核的量子效应有很多表现形式,比如零点能、量子隧穿、量子涨落和同位素效应等。

人们在计算和预测氢的相图的过程中也发现氢的原子核量子效应对于相图边界的确定起到重要的影响^[13]。固体结构的相边界的确定往往是通过对比不同的相的自由能来实现的,人们常采用估算零点能和有限温度的振动能的方式来修正相的边界^[33]。如果不考虑零点能或者振动能的修正,第一性原理的计算有时候会给出错误的能量相对关系。比如在 225GPa 左右,会发生一种从 C2/c 这种分子固体到 Cmca-4 这种原子固体的相变。如果只比较固体结构的静态焓值,那么这种转变就不会发生。

这种原子核的量子效应影响的不仅仅是固态氢的相边界,它对于高温液态氢的液-液相变也有影响。人们往往认为在几千 K 的温度下这种量子效应可以忽略不计,但是 Morales 等人通过计算表明在 1000K 的高温下原子核的量子效应仍然可以使得液-液相变的转变压强减小 100GPa 左右,也就是说原子核的量子效应使

得液态的氢更喜欢原子态而非分子态，它使得氢分子更容易离解^[40]。

氢原子核的量子效应能够解释很多理论计算与实验数据之间的不一致。一个典型的例子是高压实验中观测到的氢的相 IV 的拉曼光谱的展宽效应^[31,71-73]。相 IV 的结构和振动性质目前还有没明确的定论，但是普遍的共识是相 IV 是一种混合分子层。尽管这种氢原子的量子效应是表现为隧穿还是量子涨落效应等还存在争议，但是人们已经意识到考虑原子核的量子效应对于精确的计算相 IV 的结构及振动性质是至关重要的。

1.2.2 水中氢的核量子效应

水是氢的原子核量子效应的有重要影响的一个体系。水中的氢的量子效应直接决定了很多生命过程能够正常有序的进行。人们常说水是生命之源，实际上如果没有量子效应水就不可能成为生命之源。如果把氢换成氘，人类饮用重水以后很快就会生病。看似简单的同位素替换，实际上主要是原子核质量的改变导致了原子核量子效应的改变。纯水和重水的区别表现在很多物理化学性质上，室温下纯水的 PH 为 7 而重水 (D_2O) 的 PH 为 7.43；重水在常压下的熔点比纯水高 3.82 度。

Parrinello 等人在水以及 O、H 组成的小分子体系的全量子化计算方面做过一系列有影响力的工作。他们最早研究的对象是两个带电小分子 $H_5O_2^+$ 和 $H_3O_2^-$ ^[74]。通过第一性原理路径积分分子动力学模拟，他们发现考虑原子核量子振动之后， $H_3O_2^-$ 中间 H^+ 的稳定位置处于两个 O 原子的中心，而不是处于传统分子动力学模拟得到的偏离中心的两侧位置。经典质子在小团簇 $H_3O_2^-$ 中的氢键上转移的微小势垒被氢的原子核量子效应所抹平。考虑原子核量子效应以后，人们还发现水中的键长、原子位置分布和动量分布与实验更加一致^[75]。类似这些对纯水或者碱性水中的氢的量子效应的研究让人们加深了对水的认识。

水的很多复杂的物性都与其氢键相关，氢的量子效应怎么影响氢键呢？研究发现量子效应对于氢键的影响是跟氢键本身的强弱相关的（图 1-2）。对于强的氢键，氢核的量子效应倾向于使得重原子（比如 O-O）间距变的更短，即增强氢键；而对于较弱的氢键，氢核量子效应的修正则会使得重原子间距变的更长，即减弱氢键^[11]。同位素效应也同样跟氢键强度相关。固态 HF 和大的 HF 团簇等强氢键

体系表现出传统的 Ubbelohde 效应，氘替换氢会减弱氢键；固态 HCl 等弱氢键体系会出现负的 Ubbelohde 效应，氢键在氘替换时变得更强；如冰、水等中等强度的氢键，Ubbelohde 效应相对也比较小。

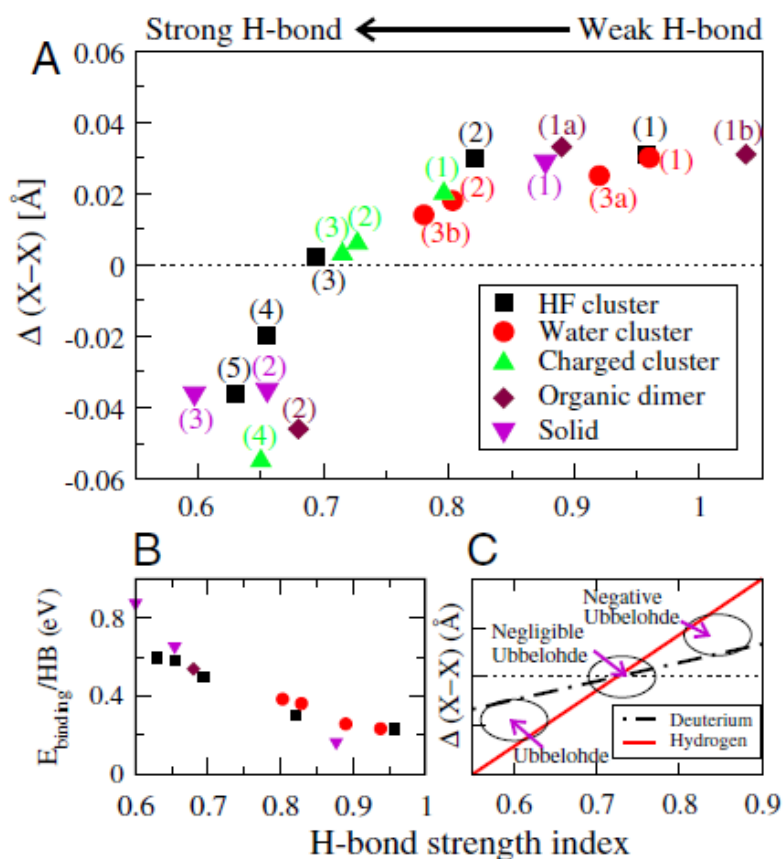


图 1-2 (A)量子效应对形成氢键的重元素之间距离 (X-X) 的修正: $\Delta(X-X)>0$ 即 H 量子化后 X-X 距离比经典值要大, $\Delta(X-X)<0$ 即考虑 H 量子效应后 X-X 距离比经典值要小。(B) 氢键的能量与氢键强度标度的对应关系。(C)H 和 D 的量子效应比较。摘自文献[11]。

对于表面水吸附的体系, 氢的量子效应在其结构转换和分解中也起着关键作用^[76-77]。通过模拟人们发现在氢氧根离子和水的混合体系, 考虑到氢原子核量子效应之后质子缺陷沿着氢键的转移势垒被大大消减^[10]。在不同的金属表面上部分氢氧键和氢键之间的差别变得更小。极端情况是质子被最近的两个氧原子完全共享, 氢氧键和氢键之间的差别完全消失。经典和考虑 H 量子效应后的氢氧键长分布、氧氧间距分布的对比见图 1-3 所示。

还有研究表明量子效应使双层 D_2O 和 H_2O 的结构在钌 Ru (0001) 衬底上的

分解势垒分别低了 30 meV 和 100 meV。此前利用轻推弹性带 (NEB) 方法得到的他们的经典的分解势垒为 0.62 eV。与它们 0.53 eV 的脱附势垒相比, 考虑到量子效应后 H_2O 层的分解势垒低于水脱附的势垒, 而 D_2O 层的分解势垒则仍然高于水的脱附势垒^[78]。这表明在升温时 H_2O 在脱附之前会首先分解; 而 D_2O 则会先脱附, 不分解。 H_2O 和 D_2O 层不同的分解势垒也正好解释了在低温实验中一部分的 H_2O 会发生分解而没有 D_2O 会分解的原因, 表明了表面水吸附结构中量子效应的重要性。

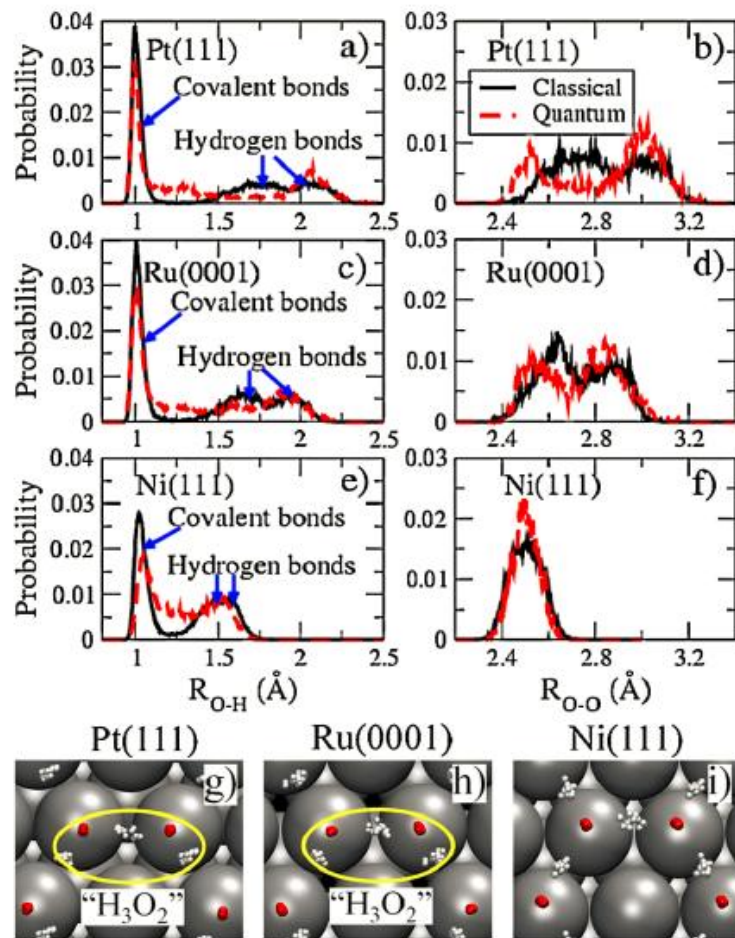


图 1-3 金属表面 H_3O_2 吸附的量子模拟。不同金属表面上 O-H 间距和 O-O 间距的分布几率。经典和量子图像得到的结果都展示于图中。下图是路径积分分子动力学模拟得到的瞬时空间分布。摘自文献[10]。

1.3 本论文主要研究内容

氢原子核的量子效应是材料计算中一个冉冉兴起的领域，越来越多的研究已经开始注意到这种以往往往被忽略的原子核的量子效应。无论是单质的氢还是水或者其他化合物中的氢，其原子核量子效应会对材料性质、物质状态和动力学过程等起到影响。实验上要直接探测氢原子核的量子效应是比较难的，氢的质量和体积都很小，直接的观测很有挑战，同时其德布罗意波长相比于电子等又很小，很难表现出可探测的量子性。随着计算方法的发展和计算能力的提高，在理论计算中考虑原子核的量子效应成为研究氢原子核的量子效应最有效的手段之一。

本文通过第一性原理计算模拟来研究氢元素相关的一些材料的性质。第二章为对与本论文工作相关的理论计算方法的介绍。第三章讨论单质氢的全量子化模拟，包括氢的熔化、低温量子物态、液-液相变、混合固相等问题。第四章讨论水分子在氯化钠表面的吸附、结晶、识别、操控以及氢原子核的量子运动。第五章讨论碳纳米管内受限的水链上量子化的质子传输。第六章是对现有工作的总结及对未来工作的展望。

第二章 本论文中涉及的理论计算方法

本论文使用的计算方法主要是基于密度泛函理论的电子结构计算、结构优化、分子动力学模拟、路径积分分子动力学模拟、振动计算、热力学积分等。本章将对所涉及的这些方法及使用、集成和改进的计算软件做简要的介绍。更多计算模型及细节将在后面的相关章节中介绍。

2.1 第一性原理计算与密度泛函理论

2.1.1 密度泛函理论简介

自从量子力学诞生，人们可以通过量子力学的描述来研究更多的物质的性质。第一性原理计算(first principles calculation), 一般是指从量子力学基本原理出发计算物质的电子态及各种性质。狭义的第一性原理计算有时候也被称为从头计算(ab initio calculation), 是指不使用经验参数, 只用电子质量、光速、质子中子质量等少数实验常量去求解量子力学基本方程并且计算物质的性质。凝聚态体系都是多体问题, 然而对于三体以上的多体问题, 薛定谔方程都是没有精确解的, 只能通过数值方法来计算。随着计算机计算能力的提高和数值计算方法的发展, 如今各种各样的第一性原理计算方法已经越来越多地被应用到固体、表面、大分子和生物体系的研究中。密度泛函理论是第一性原理计算方法中应用最为广泛的之一。

实际的凝聚态体系由原子核和分布在原子核周围的电子构成, 因为电子的质量远小于原子核, 电子的运动总是比原子核的运动要快很多, 所以可以通过绝热近似来分离电子的运动和原子核的运动。绝热近似是实用的第一性原理计算方法中的第一个核心近似, 它可以将问题转化为在特定的原子位置下求解电子波函数。然而实际的凝聚态体系往往包含相当多的电子, 求解所有电子的多电子薛定谔方程还是极其困难的。所以第一性原理计算的第二个核心问题就是把多电子波函数的薛定谔方程转化成单电子波函数的问题。其中, Hartree-Fock近似是最简单常

见的一种方式，通过Slater行列式的形式将电子的单体波函数组合成多电子波函数^[79]。即便如此，要精确地记录与求解超过1000个电子的多电子波函数就已经是对于计算机来说也还是不可能完成的任务^[80]。

密度泛函理论的核心概念就是利用电子在空间的密度分布来代替波函数作为描述电子态的基本物理量。电子的密度分布总是坐标的三维函数，这使得计算量大大减小。这种概念最早在1927年由L. Thomas 和 E. Fermi 提出^[81-82]，但是当时的方法因为缺乏对哈密顿量中动能项的精确处理而没有得到广泛的认可。直到上个世纪六十年代，W. Kohn等人将这个概念发展成准确而实用的计算方法。如今密度泛函理论已经被广泛应用于物理、化学、材料学等领域^[83-84]。W. Kohn也因为“对密度泛函理论的发展”与发展量子化学计算方法的J. Pople分享了1998年的诺贝尔化学奖。

密度泛函理论把哈密顿量写为电子密度的泛函。P. Hohenberg和W. Kohn在1964年提出著名的Hohenberg-Kohn定理^[83]。定理一：不记自旋的全同费米子体系的基态能量和位势由粒子数密度唯一决定；定理二：关于粒子密度的能量泛函在粒子数不变的条件下对正确的粒子密度取最小值，并等于基态能量。对于定理一，另一种说法是电子密度唯一决定了系统哈密顿量的势能函数，系统哈密顿量的势能函数也唯一决定了电子密度。所以也可以说系统的总能量是这个势能函数的泛函。定理二意味着寻找合适的电子密度就是要寻找使系统总能量最低的那个电子密度。

根据Hohenberg-Kohn定理，体系的能量可以写为电子密度的泛函：

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] \quad (2.1)$$

其中第一项是动能项，第二项是原子核外场的作用，第三项是电子交换相互作用项，第四项是交换关联项。

为了把这个多体问题简化成单体问题，W. Kohn和L. J. Sham提出将无相互作用的多粒子体系的动能项来代替原来的动能项，

$$T_0[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i(\vec{r}) \quad (2.2)$$

并把二者的差归结到交换关联项中。而电子的密度也可由N个无相互作用电子的

波函数展开。

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (2.3)$$

根据定理II,

$$\int d\vec{r} \delta\rho(\vec{r}) \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = 0 \quad (2.4)$$

将动能项中对密度 $\rho(\vec{r})$ 的变分转化为对波函数 $\psi_i(\vec{r})$ 的变分, 可以得到

Kohn-Sham方程。

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}} + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})}\right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.5)$$

这是一个严格的单电子方程, 唯一的缺憾是交换关联项的形式是未知的。

2.1.2 交换关联能

交换关联能包含了Kohn-Sham方程中的未知项, 如果能够精确地给出交换关联能的形式, 那么Kohn-Sham方程就可以精确地求解, 然而这也是目前没有办法实现的, 人们只能通过合适的近似来给出实用的交换关联能的形式。其中最简单有效的一个是Kohn和Sham在提出Kohn-Sham方程的时候就给出的局域密度近似 (LDA) [84-86]。它的基本思想是空间某位置的交换关联能只与该处的密度相关, 且可由同密度的均匀电子气的密度来表示。

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{unif}}[\rho(\vec{r})] \quad (2.6)$$

LDA看起来是非常粗糙的近似, 最初人们认为这样的近似只是对于空间电荷密度分布较为均匀的体系才能得到合理的结果, 但是后来人们发现因为其中存在的部分误差相消, LDA的近似对于更广泛的问题都能给出相当好的结果。局域密度近似也是密度泛函理论能够被广泛应用的关键。

在局域密度近似的基础之上可以进一步考虑电荷密度梯度对于交换关联能的影响, 从而得到更精确的交换关联能形式。其中最常见的是广义梯度近似 (GGA) [87],

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[\rho] = \int d\vec{r} \varepsilon_{\text{xc}}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) \quad (2.7)$$

这种近似是半局域化的，它比LDA能给出更加精确的电子结构。常见的GGA泛函形式有Becke^[88]、PW91^[89-90]、PBE^[91]、BLYP^[92]等。

LDA和GGA近似是密度泛函理论到目前为止应用最广泛的形式，但是随着计算精度要求的提高，更精确的形式已经逐渐被考虑进来。第一种方式是在GGA的基础之上进一步在交换关联能中引入无相互作用的动能项 $\tau_s(\vec{r})$ ，

$$E_{xc}^{M-GGA}[\rho] = \int d\vec{r} \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|, \tau_s(\vec{r})) \quad (2.8)$$

就可以得到Meta-GGA形式的交换关联能。

第二种是在交换关联项中引入占据态的轨道信息得到杂化密度泛函，最常见的有PBE0^[93]、HSE^[94]、B3LYP^[95-96]等，比如PBE0的做法是将交换部分用部分的Hartree-Fock的交换项来代替，

$$E_{xc}^{PBE0} = E_c^{PBE} + \frac{3}{4} E_x^{PBE} + \frac{1}{4} E_x^{HF} \quad (2.9)$$

其中最后一项是Hartree-Fock形式的精确的电子交换能。

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}') \psi_j^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.10)$$

第三种是进一步引进非占据态的信息，比如采用无规相近似考虑关联能的方法（cRPA）^[97]。

逐级提高精度的做法确实让密度泛函理论计算的精确性大大提高，但是往往伴随着计算量的大大增加。追求理论的完备与精确性是一方面，另一方面人们也试图针对一类特殊的问题来发展出一些有效的泛函来处理问题。一个著名的例子是关于描述范德华力描述的泛函的发展。范德华力是属于长程关联相互作用，LDA和GGA近似下都是无法正确的对这样的相互作用进行描述。LDA交换关联泛函会高估范德华相互作用而GGA往往低估它。RPA方法能够精确的描述这种长程相互作用，但是相当大的计算量使得它目前并不实用。同时，人们发现用经验性的公式来描述范德华力也能够取得不错的结果。为了解决经验性公式带来的可移植性差等问题^[98-99]，人们又发展出了一些第一性的计算范德华力的泛函，比如vdW-DF方法^[100-103]和TS方法^[104]。

2.1.3 平面波方法与赝势方法

数值求解Kohn-Sham方程需要将波函数用一组完备的基组来展开。这样的基组需要满足完备性、正交性，还要方便进行数值计算。在凝聚态体系中最常用的基组之一是平面波基组^[105]。对于一个真实体系，靠近原子附近处波函数是剧烈震荡的，所以在用平面波基组展开的时候需要大量的平面波，这就大大的增加了计算量和存储需求。考虑到材料的特性主要是由价电子决定的，内层电子在原子结合成固体的过程中相对保持稳定的结构，而外层价电子相对平坦，展开时需要的平面波数目较少。于是人们就希望在远离原子内核的部分（截断半径以外）直接用平面波来展开，而在原子核附近（截断半径以内）的势用一段更平坦更容易展开的假想势来代替，这就是赝势。由赝势求出的波函数叫赝波函数，在离子实之间的区域真实的势和赝势给出同样的波函数。赝势的应用减少了平面波展开时的基组数目，大大的减小了计算量。它的出现大大推进了平面波方法的广泛应用。

值得注意的是赝势的构造并不是唯一的。一类比较常用的赝势是D. Hamann等人提出的模守恒赝势（norm conserving pseudopotential, NCPP）^[106-109]。它也遵循第一性原理的要求，不引入人为的参数。它满足所对应的波函数在芯区以外和真实波函数的形状幅度都相同，从而能够产生正确的电荷密度。通常这是通过保证芯区内赝波函数和真实波函数模平方求积分一致来实现的。模守恒赝势有较好的可移植性，可用于不同的化学环境，但由于它有很强的定域性，常需要较高的平面波能量截断来增加平面波基组的数目。为了进一步减小计算量，D. Vanderbilt提出了超软赝势(Ultrasoft pseudopotentials, USPP)^[110]，他们放弃了模守恒条件，使得芯区赝波函数也十分平滑。Blöchl结合LAPW和赝势方法，提出平面缀加波赝势（projector augmented-wave, PAW）^[111-112]。PAW赝势与USPP具有相似的形式，只是计算缀加电荷是在球形网络上进行，直接对全电子波函数操作，因而计算更加简单。这两种方法对定域性很强的电子也可给出传递性较好的赝势，因而在实际计算中有着广泛的应用。

2.1.4 力和应力

通过密度泛函理论计算，体系的电子基态可以求得。人们在研究中也关心原子的信息，比如每个原子的受力和晶胞受到的压强。目前在密度泛函理论的框架下计算原子受力最通用的方法是将系统总能对坐标求变分。根据Hellmann-Feynman定理^[113-114]，通过求解薛定谔方程得到的体系的电子密度分布以后可以通过经典静电学理论来求解所有的受力。

$$\vec{F} = \frac{dE}{d\vec{R}} = \int d\vec{R} \psi_i^*(\vec{R}) \frac{d\hat{H}}{d\vec{R}} \psi_i(\vec{R}) \quad (2.11)$$

最早的对Hellmann-Feynman定理的证明需要假设波函数是哈密顿量的本征函数，实际上Hellmann-Feynman是由变分原理能够自然推导出的结果。根据Raleigh-Ritz变分原理，

$$E[\psi, \lambda] = \frac{\langle \psi | \hat{H}_\lambda | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.12)$$

它的本征值是该方程在驻点处的值，

$$E_\lambda = E[\psi_\lambda, \lambda] \quad (2.13)$$

同时 ψ_λ 满足下式，

$$\left. \frac{\delta E[\psi, \lambda]}{\delta \psi} \right|_{\psi=\psi_\lambda} = 0 \quad (2.14)$$

对 E_λ 进行变分得

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \frac{\partial E[\psi_\lambda, \lambda]}{\partial \lambda} + \int \frac{\delta E[\psi, \lambda]}{\delta \psi(x)} \frac{d\psi_\lambda(x)}{d\lambda} dx = \frac{\partial E[\psi_\lambda, \lambda]}{\partial \lambda} \quad (2.15)$$

所以Hellmann-Feynman定理只要是满足可变分条件，比如密度泛函理论和Hartree-Fock函数都是满足Hellmann-Feynman定理，但是Møller-Plesset微扰方法并不满足可变分性，于是也不满足Hellmann-Feynman定理。

2.1.5 振动与声子

在Bohn-Oppenheimer近似和简谐近似条件满足的情况下，材料的振动性质可以由体系的动力学矩阵 $D_{s\alpha,t\beta}(\vec{q})$ 来描述，其中 s, t 分别代表原子编号， α, β 为笛卡尔坐标方向， $\vec{q}$ 为倒空间波矢。对动力学矩阵进行对角化，其本征值的平方根为体系在 $\vec{q}$ 的所有本征振动模式的频率，其本征矢量为对应的振动模式。

在密度泛函理论框架下计算体系的动力学矩阵主要有两种方法，分别是有限位移法^[237-238]和密度泛函微扰理论^[239-241]。

有限位移方法是根据在简谐近似下动力学矩阵与力常数矩阵的关系。

$$D_{s\alpha,t\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \sum_{l'} \Phi_{ls\alpha,l't\beta} \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{l'} + \tau_t - \vec{R}_l - \tau_s)] \quad (2.16)$$

其中力常数矩阵 $\Phi = \frac{\partial^2 U}{\partial \vec{R}_s \partial \vec{R}_t}$ 可以通过对超原胞中小位移 u 和相应的各个维度的力联系起来。

$$F_{ls\alpha} = -\partial U / \partial u_{ls\alpha} = -\sum_{l't\beta} \Phi_{ls\alpha,l't\beta} u_{l't\beta} \quad (2.17)$$

其中 $F_{ls\alpha}$ 是第 l 个原胞中第 s 原子的第 α 方向的力， $u_{l't\beta}$ 是第 l' 个原胞中第 t 原子的第 β 方向的小位移。有限位移法在大部分情况下都能给出非常好的结果，是计算声子最常用的方法。在实际的凝聚态材料计算中，常常使用周期性边界条件，有限位移方法要求计算的时候取到足够大的超原胞，保证在力能够在原胞内有很好的截断和收敛性。对于金属体系，由于库伦屏蔽的存在使得力程比较短，这种方法容易得到准确的声子模式。但是当体系是离子晶体时，长波极限下电荷分布会产生以长程形式相互作用的偶极。在长波极限下这种偶极会诱导产生宏观电场，从而导致纵向光学模式和横向光学模式之间的频率会出现劈裂(LO-TO splitting)。有限位移方法不能有效描述这种劈裂。

在密度泛函微扰理论中，在任意倒空间格矢 $\vec{q}$ 的体系的力常数矩阵都可以直接求得，将此力常数矩阵对质量进行归一化就可以得到体系的动力学矩阵。

$$D_{s\alpha,t\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \Phi(\vec{q}) \quad (2.18)$$

根据定义力常数矩阵为Hellmann-Feynman力对原子核坐标位移的偏导，

$$\Phi(\vec{q}) = \frac{\partial^2 U}{\partial \vec{R}_s \partial \vec{R}_t} \Big|_{\vec{q}} \equiv - \frac{\partial \vec{F}_s}{\partial \vec{R}_t} \Big|_{\vec{q}} \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \vec{R}_s \partial \vec{R}_t} = \int \frac{\partial n_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_t} \frac{\partial V_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_s} d\vec{r} + \int n_{\vec{R}}(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_s \partial \vec{R}_t} d\vec{r} + \frac{\partial^2 E_N(\vec{R})}{\partial \vec{R}_s \partial \vec{R}_t} \quad (2.20)$$

其中 $V_{\vec{R}}$ 和 E_N 分别是原子核感受到的电子势场和原子核之间的静电相互作用。在

2.20式右边的第一项中电荷密度对原子核坐标位移的偏导数 $\partial n / \partial \vec{R}$ 可以通过密度泛函微扰论来计算，这种方法也被叫做线性响应理论。

密度泛函微扰理论方法不需要设置超原胞就能得到准确的振动模式，同时可以有效描述长波极限下的LO-TO劈裂。在长波极限下，力常数矩阵可以分解为解析相 Φ^{an} 和非解析相 Φ^{na} ， $\Phi = \Phi^{an} + \Phi^{na}$ 。解析相可以用 Γ 的处不产生宏观电场时的电荷响应来计算。非解析相如2.21式所示，其中 Ω 为原胞体积，而波恩有效电荷 Z^* 和介电常数矩阵 ϵ^∞ 在密度泛函微扰理论中也可以直接求得^[168]。

$$\Phi_{s\alpha,t\beta}^{na}(\vec{q}) = \frac{4\pi}{\Omega} e^2 \frac{(\vec{q} \cdot Z_s^*)_\alpha (\vec{q} \cdot Z_t^*)_\beta}{\vec{q} \cdot \epsilon^\infty \cdot \vec{q}} \quad (2.21)$$

实际材料计算中，对倒空间所有波矢 $\vec{q}$ 计算相应的力常数矩阵是没有必要的。通常的做法是可以在倒空间选取一些格点，计算这些倒空间格点对应的倒空间力常数矩阵 $\Phi(\vec{q})$ ，然后可以计算出实空间的力常数矩阵 $\Phi_{real}(\vec{R})$ （式2.22）。通过对实空间的力常数矩阵进行傅里叶变换就可以得到任意倒空间格点的力常数矩阵。

$$\Phi_{real}(\vec{R}) = \frac{1}{N_c} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \Phi(\vec{q}) \quad (2.22)$$

另外，通过基于密度泛函理论的分子动力学模拟并计算速度关联函数的方法也可以计算体系的振动，具体内容将在下一节介绍。

2.2 热力学和动力学计算

2.2.1 第一性原理分子动力学

密度泛函理论只能得到体系的基态，要得到真实系统的性质只有基态电子态的信息是不够的，真实系统的性质往往是真实时间尺度和空间尺度内的统计信息。分子动力学模拟是自从计算机产生以来从微观尺度研究物质世界的最有效的方法之一。M. Karplus、M. Levitt和A. Warshel因为发展分子动力学模拟的方法获得了2013年的诺贝尔化学奖。传统的分子动力学需要人为规定分子间的相互作用势，这些相互作用势通常是人们根据实验数据或者第一性原理计算而拟合得到的。而第一性原理分子动力学是指不使用这些经验性的相互作用势而自动进行原子的动力学模拟的方法。第一性原理分子动力学中最主要的两类是CPMD^[115-116]和BOMD。CPMD方法中电子和原子核一样被当成经典粒子，用经典的运动方程来模拟原子核和波函数的演化。而BOMD是基于Born-Oppenheimer近似，原子间的相互作用势由第一性原理计算得到的电子基态给出，然后得到某一时刻体系中所有的原子的受力，再利用该时刻的原子的坐标和速度由经典的牛顿方程计算出下一时刻原子的坐标和速度（ $\dot{\vec{q}}_i = \vec{p}_i / m_i$ ； $\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i$ ）。第一性原理分子动力学与普通分子动力学模拟的区别只在于由第一性原理计算出粒子之间的相互作用，而动力学层面可以完全借用经典分子动力学模拟的各种思想及技巧。

通过分子动力学模拟计算统计平均量的核心关系式为，

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_i A(\vec{q}_i) = \int d\vec{q} P(\vec{q}) A(\vec{q}) \quad (2.23)$$

就是将对物理量 $A(\vec{q})$ 和其统计概率分布 $P(\vec{q})$ 的积分转化为对分子动力学轨迹上所经历的所有态的物理量的加和平均。于是衡量一个分子动力学模拟是否准确的一个重要标准就是分子动力学模拟的轨迹是否能够经历所有的状态。各态历经性的好坏可以在模拟过程中来检验。检验方法就是计算其关联时间，当模拟时间远大于关联时间就可以认为各态历经性比较好。关联时间 $\tau_A = \int c_{AA}(t) dt$ ，其中 $c_{AA}(t)$ 为物理量 A 自关联函数，

$$c_{AA}(t) = \langle A(0)A(t) \rangle = \frac{1}{\sigma_A^2} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T-t} \int_0^{T-t} dt' [A(t') - \langle A \rangle][A(t'+t) - \langle A \rangle] \quad (2.24)$$

在粒子满足真实运动方程的条件下，分子动力学模拟既可以用于对整个系统的平衡态进行统计抽样，又可以跟踪系统的动力学性质，比如输运和振动。时间关联函数就是反映了体系的中各物理量随着时间演化的动力学性质的直接物理量。

以速度自关联函数为例（式2.25），通过对其进行傅里叶变换就可以得到体系 Γ 点的振动频率（式2.26）。如果要得到倒空间任意格点 $\vec{q}$ 的振动模式，就需要对 $\vec{q}$ 依赖的速度关联函数进行变换（式2.27）。其中 $v_{\vec{q}}^\alpha(t) = \sum_s v_s^\alpha(t) \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{r}_s(t)]$ ， v_s^α 为第 s 个原子核 p 方向的速度分量。

$$C_v(t) = \langle v(0)v(t) \rangle \quad (2.25)$$

$$A(\omega) \propto \int C_v(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.26)$$

$$C^p(\vec{q}, t) = \frac{\langle v_{\vec{q}}^p(t) v_{\vec{q}}^p(0) \rangle}{\sum_p \langle v_{\vec{q}}^p(0) v_{\vec{q}}^p(0) \rangle} \quad (2.27)$$

另外，如果把速度关联函数对时间进行积分就可以得到体系的扩散系数（式2.28）。扩散系数的另一种简单的方式是计算均方根位移，然后根据爱因斯坦关系（式2.29）。可以发现均方根位移恰恰是坐标位置的关联函数。除了速度和坐标的关联函数，还有很多物理量都可以通过相应的关联函数来表征。比如体系极化矢量的关联函数可以用于计算红外光谱，而拉曼光谱频率的计算可以通过对极化率的自关联函数进行傅里叶变化得到。

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty C_v(t) dt \quad (2.28)$$

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt + C \quad (2.29)$$

原始的分子动力学模拟是能够模拟系统处于微正则系综下的状态（NVE），而实际情况往往需要模拟一个系统处于特定的温度或者压强。在保证粒子数守恒的条件下，常见的模拟有正则系综（NVT）和等温等压系综（NPT）下的模拟。

具体计算过程中，恒温 and 恒压条件的满足都需要附加一个恒温器（thermostat）或者恒压器（barostat）。增加恒温条件是使得系统从微正则系综变化到正则系综的必要条件而不是充分条件。最简单的方式是在每一步运行的过程中将系统中所有粒子的速度乘上一个比例系数，使得系统的温度保持在目标温度（Berendsen 恒温器^[117]），这种恒温器虽然能够使得系统满足恒温条件，却不是真正的正则系综。目前常用的恒温器或者恒压器方法包括Bussi-Donadio-Parrinello方法^[118]、Anderson方法^[119]、Langevin方法^[120]，Parrinello-Rahman方法^[121-122]和Nose-Hoover方法^[123-124]等。

Bussi-Donadio-Parrinello方法是在Berendsen方法基础之上增加了一个随机白噪声，使得温度满足如下公式。

$$\frac{dT(t)}{\bar{T}} = \left[1 - \frac{T(t)}{\bar{T}} \right] \frac{dt}{\tau} - 2 \sqrt{\frac{T(t)}{3\bar{T}N\tau}} \xi(t) \quad (2.30)$$

这种方法对于弛豫时间 τ 的依赖比较弱，能够非常有效的模拟出正则系统的温度分布。

Anderson方法是另一种简单的一种。Anderson恒温器的基本思想是在一定的时间间隔将系统的粒子与特定一组具有目标温度的粒子进行一组碰撞，碰撞导致系统内的粒子的温度重置，并且满足波尔兹曼分布。而碰撞的频率是由满足泊松分布的随机数来决定。

$$P(t) = \nu e^{-\nu t} \quad (2.31)$$

最优化的选择是 $\nu = \frac{2a\kappa V^{1/3}}{3k_B N}$ ，其中 κ 是热导率， V 是体积， N 是粒子数。在两次碰撞间隔之内，系统满足微正则系综，保持能量守恒。Anderson方法也可以用于恒压器。需要注意的是因为将系统随机的与外界进行能量交换，所以Anderson方法只适用于计算不含实时演化信息的统计量，而不能用于计算如扩散系数、速度关联函数等时序相关的物理量。

Langevin恒温器的思想是把运动方程修改为如下，

$$\dot{\vec{r}}_i = \vec{p}_i / m_i \quad (2.32)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i - \gamma_i \vec{p}_i + \vec{f}_i \quad (2.33)$$

γ_i 可以认为是一个摩擦系数, f_i 是满足正态分布的一个随机力, 分布的色散由 σ_i 决定, $\sigma_i^2 = 2m_i\gamma_i k_B T / \Delta t$, 其中 Δt 是分子动力学模拟的步长。当 γ_i 取0的时候, 系统满足微正则系综。

Parrinello-Rahman方法是恒压器的一种, 它的运动方程可由以下拉格朗日量得到。

$$L(s, h, \dot{s}, \dot{h}) = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i \dot{s}_i^t G \dot{s}_i - V(s, h) + \frac{1}{2} W \text{Tr}(\dot{h}^t \dot{h}) - P_{\text{ext}} \Omega \quad (2.34)$$

s 是坐标矢量, h 是晶格矢量组成的矩阵, $G = h^t h$, W 是质量单位的常数, Ω 是体积。Parrinello-Rahman拉氏量定义的运动方程满足NPH系综。它可以与其他恒温器 (Langevin恒温器) 结合使用使系统满足NPT系综。

Nose-Hoover方法引入了扩展系统使得原来系统能够处于正则系综。整个虚拟系统的哈密顿量,

$$H = \sum_i^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i s^2} + V(\{\vec{r}_i\}) + \frac{p_s^2}{2Q} + g k_B T \ln s \quad (2.35)$$

s 代表附加系统自由度, g 是 N 粒子系统自由度, Q 是虚拟质量, Q 的选取决定了实际系统与附加系统的耦合强弱。 Q 值选取应该使得附加系统的频率满足

$$\omega = \sqrt{2gk_B T / Q \langle s \rangle^2} \quad (2.36)$$

与实际系统的本征频率处于同一个数量级, 否则实际系统与附加系统的耦合很弱, 实际系统在有限时长的模拟内并不能正确反映正则系综的统计平均。

从系统的拉格朗日量得到的动力学演化方程为,

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \quad (2.37)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = -\frac{\partial V(\{\vec{r}_i\})}{\partial \vec{r}_i} - \vec{p}_i \vec{p}_s \quad (2.38)$$

$$\dot{\vec{p}}_s = \sum_i^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - N k_B T \quad (2.39)$$

Nose-Hoover方法正确的模拟了正则系综, 却破坏了实际系统粒子的实时演化过

程，使得该方法不能用于计算动力学性质。于是人们发展出来了 massive Nose-Hoover chain 方法^[125]来解决这个问题，将耦合的附加系统 s 变为一条长度为 K 的附加系统链 $\{s_1, s_2, \dots, s_K\}$ ，并且这个耦合是对每个运动自由度都独立进行的。

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \quad (2.40)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = -\frac{\partial V(\{\vec{r}_i\})}{\partial \vec{r}_i} - \vec{p}_i \xi_1 \quad (2.41)$$

$$\dot{\xi}_1 = \frac{1}{Q_1} \left[\sum_i^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - N k_B T \right] - \xi_1 \xi_2 \quad (2.42)$$

$$\dot{\xi}_j = \frac{1}{Q_j} [Q_{j-1} \xi_{j-1}^2 - k_B T] - \xi_j \xi_{j+1} \quad j = 2, 3, \dots, K-1 \quad (2.43)$$

$$\dot{\xi}_K = \frac{1}{Q_K} [Q_{K-1} \xi_{K-1}^2 - k_B T] \quad (2.44)$$

其中 $\xi_j = \vec{p}_{s,j}$ ，要去得较好的耦合效果，一般可以选取 $Q_1 = g k_B T / \omega^2$ ， $Q_{2..K} = k_B T / \omega^2$ 。链的长度的选取对于计算量的增加是非常小的，但是也没有必要选取很长的链，一般来说常用的选择是 $K = 4$ 。

根据恒温器的特点还可以统一的分为全局恒温器和局域恒温器两种，全局恒温器是将整个系统与外界进行耦合，最终使得系统的平均动能 K 满足如下分布 $P(K) \propto K^{3N/2-1} e^{-\beta K}$ 。一般来说全局恒温器对于体系内部自由度的演化没有影响，使其能遵循原哈密顿量的演化，同时能非常有效的是系统达到正确的动能分布。上文提到的 Berendsen, Bussi-Donadio-Parrinello 和 Nose-Hoover 方法都是全局恒温器。而对于局域恒温器，这种耦合加在每个粒子或者每个运动自由度之上。使得每个粒子或者自由度的速度满足波尔兹曼分布， $P(\vec{p}) \propto e^{-\beta \vec{p}^2 / 2m}$ 这种方式对于一些各态历经性比较差的体系能够更有效，比如固体。Anderson 方法，Massive Nose-Hoover 方法和 Langevin 方法等是常用的局域恒温器。但是局域恒温器对于体系的集体运动描述会不好，如果要计算体系的集体振动信息比如红外光谱，全局恒温器的效果会更好。

另外还可以将这些恒温器或者恒压器分为随机性的和非随机性的。Anderson

方法，Bussi-Donadio-Parrinello方法和Langevin方法都含有随机的参数，而Nose-Hoover方法是非随机性的。对于第一性原理分子动力学模拟，当电子基态不能很好的紧跟原子的运动而达到基态时，随机性的恒温器或者恒压器有可能会造成体系电子态的发散，所以在CPMD这样的程序中主要是采用Nose-Hoover的方法。

2.2.2 自由能计算

研究一个材料的相图，就是要确定该材料在不同的温度和压强下的稳定相。相的稳定与否是由其自由能的大小决定，最稳定的相具有最小的自由能。密度泛函理论计算只是给出了零温度、零压强下系统的基态的内能，并不能直接的反映相的稳定性。第一性原理分子动力学的模拟是能够反映自由能的，但是因为其模拟空间尺度和时间尺度的局限性，它不适合直接被用来计算相图，尤其是在固相区。

对于一个固体结构，它的自由能可以写成 $F = F_{perf} + F_{harm} + F_{anharm}$ 。第一项是完美晶格的能量，可由精确的第一性原理计算得到。第二项是简谐近似下的声子（晶格振动）贡献的自由能，

$$F_{harm} = k_B T \int_0^\infty d\omega g(\omega) \ln(2 \sinh(\hbar\omega) / 2k_B T) \quad (2.45)$$

ω ， $g(\omega)$ 分别是声子模式及其态密度。第三项是非简谐部分的贡献。对于大部分固体，当温度比较低，简谐近似能够很好的描述声子模式的时候，第三项可以忽略掉。

然而这种解析的计算方法只适用于满足简谐近似的固体，对于液体和不满足简谐近似的固体，人们常采用热力学积分（thermodynamic integration）的方法来计算其自由能^[126]。根据正则系综配分函数的形式，体系的自由能可以写成，

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \frac{1}{\Lambda^N N!} \int d\vec{R} e^{-k_B T U(\vec{R})} \quad (2.46)$$

其中 U 是体系的势能。假如存在一个参考系统 U_{ref} ，体系的势能为 $U_\lambda = (1-\lambda)U + \lambda U_{ref}$ ，则在参量 λ 下的新的自由能 F_λ 可以求得。而真实体系与参考体系的自由能之差可以通过其势能之差对参量 λ 的积分求得。

$$F - F_{ref} = \int_0^1 d\lambda \frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda} = \int_0^1 d\lambda \langle U - U_{ref} \rangle_\lambda \quad (2.47)$$

实际的计算中总是可以找到一个可计算自由能的体系作为参考体系，比如简谐晶体，而势能是可以通过第一性原理计算得到的，于是模拟过程只需要在相应的参数 λ 的取值下进行。在得到真实体系和参考体系的势能之差的统计平均之后，体系的真实自由能就可以由积分得到。这种方法不仅可以用于固体的自由能计算，同样也适用于液体。值得注意的是参考系的选取并不会改变最终得到的真实体系的自由能的值，但是选择更接近真实体系的参考系可以大大的增加收敛速度，提高计算效率。

2.2.3 分子动力学的加速抽样

分子动力学可以模拟体系的热力学性质，但是其最大的问题就是受限于模拟的时间尺度。假设体系处于一个势能面上的最低点，那么在相当长的一段分子动力学模拟中，它都只是在这个点附件振动。而在实际问题中，人们往往关心的是越过某个势垒的过程，根据玻尔兹曼分布，越过某个势垒的概率是随着势垒高度的上升而指数下降的（ $P \sim e^{-F/k_B T}$ ）。为了提高抽样效率，让体系跳出比较深的势阱，这时候就需要采用一些加速抽样的手段。

一种最简单的加速抽样方式（伞形抽样）是在体系的某一个自由度的势能面上增加一个特殊形式的势，比如抛物线形的势（ $U_{bias} = \frac{k}{2}(CV(x) - CV_0)^2$ ）。最后根据统计信息计算出自由能以后再减掉这部分作用势就得到真实的自由能曲线。这一类的方法需要被关心的过程所对应的自由度有比较好的势能面形状。

Laio和Parrinello提出的巨动力学（Metadynamics）是另一种方法^[127]。这种方法的思想类似于做糕点。假设把实际系统的势能面当作模具，不断的把原料面粉填进去，填平后形成的糕点的形状就是模具的形状，也就反映出来了势能面的形状。一般的可以采用 d 维高斯形的势包作为每一步的单元，于是经过时间 t ，在 d 维集合坐标 $\{S_1(\vec{R}), S_2(\vec{R}), \dots, S_d(\vec{R})\}$ 构成的空间内添加的势为，

$$V_G(S, t) = \int_0^t dt' \frac{W}{\tau_G} \exp \left(- \sum_{i=1}^d \frac{(S_i(\vec{R}) - S_i(\vec{R}(t')))^2}{2\sigma_i^2} \right) \quad (2.48)$$

自由能 $F(S) = C - V_G(S, t \rightarrow \infty)$ ，最终所定义的子空间 S 内的势能面形式可以被反演出来。

$$F(S) = -k_B T \ln \left(\int d\vec{R} \delta(S - S(\vec{R})) e^{-\frac{1}{k_B T} U(\vec{R})} \right) \quad (2.49)$$

2.3 路径积分分子动力学

2.3.1 普通路径积分分子动力学

无论是经验势的分子动力学还是第一性原理路径积分分子动力学，原子核都是被当做经典粒子来处理，满足牛顿运动方程。然而一些特别轻的原子比如氢、氦等会表现出非常强的原子核量子效应。Feynman路径积分是处理原子核量子化的一个有效的手段，路径积分分子动力学就是从它出发，通过第一性原理分子动力学的手段来抽样量子体系的配分函数。

处理原子核的量子化时Bohn-Oppenheimer近似仍然需要满足，并且要假设电子处于基态，根据路径积分理论可以得到非全同粒子体系的配分函数^[128-130]

$$Z(\beta) = \oint d\vec{R} \cdot \exp \left[- \int_0^\beta d\tau \left(T(\dot{\vec{R}}) + V(\vec{R}) + E_0(\vec{R}) \right) \right] \quad (2.50)$$

其中 $\beta = 1/k_B T$ ， E_0 是电子的基态能量。采用Trotter分解法^[131]，将对虚时空间 τ 的积分转化为分段 P 的求和，

$$Z_P(\beta) = \left(\frac{mP}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{P/2} \int dX \cdot \exp \left[-\beta V_{eff}(X) \right] \quad (2.51)$$

其中 $V_{eff}(X) = \frac{1}{2} m \omega_p^2 X^T A X + \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P V_0(\vec{R}_i)$ ， $X = (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_i, \dots, \vec{R}_P)^T$ 是由 P 个节点坐标构成的一个 P 维的矢量， A 是弹性常数矩阵，满足 $A_{ij} = 2\delta_{i,j} - \delta_{i,j+1} - \delta_{i,j-1}$ ，

$\omega_p \equiv \frac{\sqrt{P}}{\beta\hbar}$ 是弹性系数。 V_0 是基态的Bohn-Oppenheimer势能面。当 $P \rightarrow \infty$ ，

$Z_P(\beta) \rightarrow Z(\beta)$ ，选取足够大的节点数才能得到近似准确的量子化的配分函数。

当 $P=1$, $Z_1(\beta) = \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{1/2} \int d\vec{R} \cdot \exp[-\beta V_0(\vec{R})]$, 是经典粒子的配分函数。经典粒子体系与量子体系如图2-1所示。量子体系中相邻节点直接的相互作用可以通过简谐相互作用来描述。

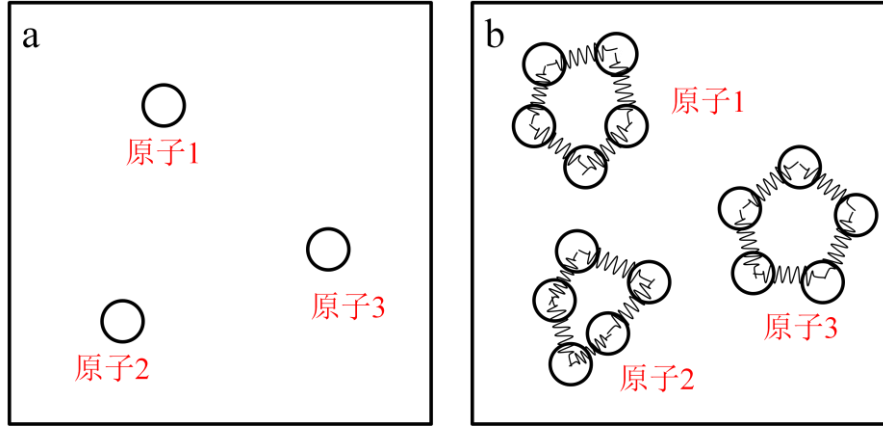


图2-1 a 为经典粒子体系, b 为量子体系。

量子体系的哈密顿量为

$$H = \sum_{I=1}^N \sum_{s=1}^P \frac{(\vec{p}_I^{(s)})^2}{2M_I^{(s)}} + \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_I \frac{1}{2} M_I \omega_p^2 (\vec{R}_I^{(s)} - \vec{R}_I^{(s+1)})^2 + \frac{1}{P} V_0(\vec{R}) \right\} \quad (2.52)$$

量子体系的物理量可以求得

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z_P} \text{tr} [e^{-\beta H} A] \quad (2.53)$$

根据配分函数可以得到量子系统的拉格朗日量是

$$L = T(X) - V_{\text{eff}}(X) = \sum_{I=1}^N \sum_{s=1}^P \frac{(\vec{p}_I^{(s)})^2}{2M_I^{(s)}} - \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_I \frac{1}{2} M_I \omega_p^2 (\vec{R}_I^{(s)} - \vec{R}_I^{(s+1)})^2 + \frac{1}{P} V_0(\vec{R}) \right\} \quad (2.54)$$

其中 $\vec{p}_I^{(s)}$ 是动量, 从拉格朗日量可以得到运动方程

$$M_I^{(s)} \ddot{\vec{R}}_I^{(s)} = -\frac{1}{P} \frac{\partial V_0(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I^{(s)}} - M_I \omega_p^2 (2\vec{R}_I^{(s)} - \vec{R}_I^{(s+1)} - \vec{R}_I^{(s-1)}) \quad (2.55)$$

其中 $M_I^{(s)}$ 是第 s 段路径, 第 I 个原子的虚拟质量。在虚拟体系中, 平衡态构型和质量无关, 所以 $M_I^{(s)}$ 可以与真实的原子质量 M_I 不同。值得注意的是这样的虚拟

体系中的演化只是对平衡态构型的抽样，类似于Monte Carlo方法，而不反映真实粒子的实时演化。

2.3.2 分期模式 (Staging mode) 和正则模式(Normal mode)

根据上面的公式对虚拟空间进行抽样的一个问题是不能很好的满足各态历经。为了解决这个问题，需要对体系的坐标进行一些变换，使得节点之间的简谐相互作用对角化，并且对每个运动自由度链接上各态历经的恒温器（比如Nose Hoover Chain thermostat）。在目前的路径积分分子动力学中最常用的是分期模式^[132]和正则模式^[133]。

Staging模式采用一系列新的坐标，

$$\vec{u}_I^{(1)} = \vec{R}_I^{(1)}, \quad \vec{u}_I^{(s)} = \vec{R}_I^{(s)} - \frac{(s-1)\vec{R}_I^{(s+1)} + \vec{R}_I^{(1)}}{s}, \quad s = 2, \dots, P \quad (2.56)$$

其逆变换为

$$\vec{R}_I^{(1)} = \vec{u}_I^{(1)}, \quad \vec{R}_I^{(s)} = \vec{u}_I^{(s)} + \frac{s-1}{s} \vec{R}_I^{(s+1)} + \frac{1}{s} \vec{R}_I^{(1)}, \quad s = 2, \dots, P \quad (2.57)$$

通过Staging变换，体系的拉格朗日量可以写出，

$$L = \sum_{I=1}^N \sum_{s=1}^P \frac{M_I^{(s)} \cdot (\dot{\vec{u}}_I^{(s)})^2}{2} - \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_I \frac{1}{2} M_I^{(s)} \omega_P^2 (\vec{u}_I^{(s)})^2 + \frac{1}{P} V_0(\{\vec{u}_I^{(s)}\}) \right\} \quad (2.58)$$

其中，

$$M_I^{(1)} = M_I, \quad M_I^{(s)} = \frac{s}{s-1} M_I, \quad s = 2, \dots, P \quad (2.59)$$

相应的运动方程也可以得到。

$$M_I^{(s)} \ddot{\vec{u}}_I^{(s)} = -M_I^{(s)} \omega_P^2 \vec{u}_I^{(s)} - \frac{1}{P} \frac{\partial V_0(\{\vec{u}_I^{(s)}\})}{\partial \vec{u}_I^{(s)}} \quad (2.60)$$

势能的变换可以通过如下二式得到。

$$\frac{\partial V_0}{\partial \vec{u}_I^{(1)}} = \sum_{s=1}^P \frac{\partial V_0}{\partial \vec{R}_I^{(s)}} \quad (2.61)$$

$$\frac{\partial V_0}{\partial \vec{u}_I^{(s)}} = \frac{(s-2)}{(s-1)} \frac{\partial V_0}{\partial \vec{u}_I^{(s-1)}} + \frac{\partial V_0}{\partial \vec{R}_I^{(s)}}, \quad s = 2, \dots, P \quad (2.62)$$

除了Staging变换，另一种常用的变换是正则变换，

$$\vec{y}_I^{(s)} = \frac{1}{\sqrt{P}} \sum_{s'=1}^P U_{ss'} \vec{R}_I^{(s')} \quad (2.63)$$

$$\vec{R}_I^{(s)} = \sqrt{P} \sum_{s'=1}^P U_{ss'}^+ \vec{y}_I^{(s')} \quad (2.64)$$

相应的拉格朗日量，

$$L = \sum_{I=1}^N \sum_{s=1}^P \frac{M_I^{(s)} \cdot (\dot{\vec{y}}_I^{(s)})^2}{2} - \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_I \frac{1}{2} M_I^{(s)} \omega_P^2 (\vec{y}_I^{(s)})^2 + \frac{1}{P} V_0(\{\vec{y}_I^{(s)}\}) \right\} \quad (2.65)$$

运动方程，

$$M_I^{(s)} \ddot{\vec{y}}_I^{(s)} = -M_I^{(s)} \omega_P^2 \vec{y}_I^{(s)} - \frac{1}{P} \frac{\partial V_0(\{\vec{y}_I^{(s)}\})}{\partial \vec{y}_I^{(s)}} \quad (2.66)$$

和变换后的质量，

$$M_I^{(1)} = 0, \quad M_I^{(s)} = \lambda^{(s)} M_I, \quad s = 2, \dots, P \quad (2.67)$$

正则频率 $\lambda^{(s)}$ 为矩阵 A 的本正值乘上 P ，

$$\lambda^{(2s-1)} = \lambda^{(2s-2)} = 2P \left\{ 1 - \cos \left[\frac{2\pi(s-1)}{P} \right] \right\} \quad (2.68)$$

其中，矩阵 A 满足 $A_{ss'} = 2\delta_{ss'} - \delta_{s,s'-1} - \delta_{s,s'+1}$ 。正则变化下势能的正则变换形式为如下。

$$\frac{\partial V_0}{\partial \vec{y}_I^{(1)}} = \frac{1}{\sqrt{P}} \sum_{s=1}^P \frac{\partial V_0}{\partial \vec{R}_I^{(s)}} \quad (2.69)$$

$$\frac{\partial V_0}{\partial \vec{y}_I^{(s)}} = \frac{1}{\sqrt{P}} \sum_{s'=1}^P U_{ss'} \frac{\partial V_0}{\partial \vec{R}_I^{(s')}}, \quad s = 2, \dots, P \quad (2.70)$$

2.3.3 实时动力学

上述路径积分分子动力学是根据配分函数对相空间进行统计抽样，并不具有真实的动力学信息。为了计算时间关联函数、扩散系数等物理量，主要有三种方法可以采用，分别是质心路径积分分子动力学（CMD）^[134-137]，绝热质心路径积分分子动力学（ACMD）^[138]和环形多链分子动力学（RPMD）^[139-140]。

Feymann和Hibbs最早提出可以将路径积分分子动力学中每个量子原子的质心当作一个符合准经典运动规律的准粒子^[128]。

$$\bar{q}_I^c \equiv \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \bar{R}_I^{(s)}, \quad \bar{p}_I^c \equiv \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \bar{p}_I^{(s)} \quad (2.71)$$

经过正则变换以后的第一个坐标就是质心坐标模式。Cao和Voth严格的证明了质心模式满足经典粒子的配分函数形式，并且其有效作用势为经典的有效作用势^[141]。

$$Z(\beta) = \frac{1}{2\pi\hbar} \iint d\bar{q}^c d\bar{p}^c \rho^c(\bar{q}^c) \exp\left[-\beta \frac{\bar{p}^{c^2}}{2m}\right] \quad (2.72)$$

$$\rho^c(\bar{q}^c) = \exp\left[-\beta V_{\text{eff}}(\bar{q}^c)\right] \quad (2.73)$$

质心密度是符合真实的热力学性质，但是质心密度本身是由路径积分形式给定的。严格的质心分子动力学模拟需要固定每一步的质心位置然后对非质心模式进行NVT系综下各态历经的抽样，再计算下一步的演化坐标，这时候质心演化需要在NVE系综下进行，以免破坏其动力学。

严格的质心分子动力学的计算量非常大，在此基础之上发展出来的绝热质心分子动力学将虚拟质量项选为

$$\tilde{M}_I^{(1)} = M_I, \quad \tilde{M}_I^{(s)} = \lambda^{(s)} M_I / \gamma^2, s = 2, \dots, P \quad (2.74)$$

利用 γ 来调节非质心模式的频率，使得非质心模式比质心模式运动的快很多，与质心模式之间的耦合可以忽略不计，于是可以认为非质心模式与质心模式是绝热的，这时候质心模式的运动就满足经典的运动方程，就可以用来计算实时演化。另一方面， γ 的选择不能无穷大，因为还需要保证它不能快于电子的自由度的演化。 γ 越大，每次计算所需要的步长就更小，就意味着模拟同样长的时间尺度需要更长的计算时间。Voth等人还进一步证明这种质心模式和非质心模式之间的绝热性可以适当的减弱而不影响质心模式满足实时的动力学演化规律。这样一来，实际计算中就可以选取比较小的 γ 值而提高计算效率。

环形多链分子动力学是后来由Craig和Manolopoulos等人发展起来的一个新的计算时间关联函数的方法。他们提出在原始模式路径积分分子动力学的框架下

选取质量

$$\tilde{M}_I^{(s)} = M_I / P \quad (2.75)$$

使得节点 s 子空间的哈密顿量为,

$$H_s(\vec{p}, \vec{x}) = \sum_{I=1}^N \frac{\vec{p}_I^2}{2M_I} + \frac{M_I}{2\beta_s^2 \hbar^2} \sum_{I=1}^N (\vec{x}_I - \vec{x}_{I-1})^2 + \sum_{I=1}^N V_0(\vec{x}) \quad (2.76)$$

运动方程满足, (2.77)

$$\begin{aligned} \dot{\vec{x}}_I &= \frac{\vec{p}_I}{M_I} \\ \dot{\vec{p}}_I &= -\frac{M_I}{\beta_s^2 \hbar^2} [2\vec{x}_I - \vec{x}_{I-1} - \vec{x}_{I+1}] - \frac{\partial V_0(\vec{x}_I)}{\partial \vec{x}_I} \end{aligned} \quad (2.78)$$

这样的选取可以保证在简谐极限下并且 $t \rightarrow 0$ 时间关联函数有如下形式

$$\langle B(0)A(t) \rangle_s = \frac{1}{(2\pi\hbar)^P Z} \iint d\vec{R} d\vec{p} \cdot e^{-\beta H} B_s(0) A_s(t) \quad (2.79)$$

2.3.4 能量算子及零点能计算

在路径积分分子动力学模拟中哈密顿量是守恒量, 但是系统的能量算子并非哈密顿量对应的能量。能量统计平均可以根据式 2.53 求得。

$$\langle E_P \rangle = -\frac{1}{Z_P} \frac{\partial Z_P}{\partial \beta} \quad (2.80)$$

$$\langle E_P \rangle = \frac{3NP}{2\beta} - \left\langle \sum_{s=1}^P \sum_I \frac{1}{2} M_I \omega_P^2 (\vec{R}_I^{(s)} - \vec{R}_I^{(s+1)})^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{s=1}^P \frac{1}{P} V_0(\vec{R}) \right\rangle \quad (2.81)$$

其中前两项可以认为是量子体系的动能

$$\langle T_P \rangle = \frac{3NP}{2\beta} - \left\langle \sum_{s=1}^P \sum_I \frac{1}{2} M_I \omega_P^2 (\vec{R}_I^{(s)} - \vec{R}_I^{(s+1)})^2 \right\rangle \quad (2.82)$$

最后一项是量子体系的平均势能

$$\langle V_P \rangle = \left\langle \sum_{s=1}^P \frac{1}{P} V_0(\vec{R}) \right\rangle \quad (2.83)$$

其中动能项中的两项分别线性的依赖于路径积分节点数 P 。所以通过式 2.82 计算动能平均时, 其统计的标准方差也会随着 P 的增大而增大, 于是能量平均的误

差也增大。根据维里定理，动能项可以写成新的形式^[120]。

$$\langle T_P \rangle = \left\langle \frac{1}{2P} \sum_{s=1}^P \sum_I^N \vec{R}_I^{(s)} \cdot \frac{\partial V_0(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I^{(s)}} \right\rangle \quad (2.84)$$

将再单独用一次质心模式的维里定理，可以写出质心维里动能表达式。

$$\langle T_P \rangle = \frac{3N}{2\beta} + \left\langle \frac{1}{2P} \sum_{s=1}^P \sum_I^N (\vec{R}_I^{(s)} - \vec{R}_I^{(cen)}) \cdot \frac{\partial V_0(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I^{(s)}} \right\rangle \quad (2.85)$$

其中 $\vec{R}_I^{(cen)} = \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \vec{R}_I^{(s)}$ 为路径积分中的质心位移矢量。

在路径积分分子动力学的模拟中，当温度越低时就需要越多的节点数来达到模拟的有效性。温度趋向于零的模拟要求无穷多的节点 P 。当 P 取 1 时，对应于经典情况，能量的平均值与温度成线性关系。当 P 增大，能量曲线在低温下逐渐偏离经典情况。特别的当 P 为无穷大时，零温下的能量值就为体系真实的零点能。

2.3.5 考虑原子核量子效应的自由能计算

热力学积分方法可以用来计算自由能或者化学势等^[142]。将热力学积分与路径积分分子动力学的模拟相结合，可以使得计算的热力学性质包含原子核的量子信息。根据量子体系的配分函数

$$Z_P(\beta) = \left(\frac{mP}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{P/2} \int d\vec{R} \cdot \exp \left[-\beta \sum_{s=1}^P \left[\frac{mP}{2\beta^2\hbar^2} (\vec{R}_s - \vec{R}_{s+1})^2 + \frac{1}{P} V_0(\vec{R}_s) \right] \right] \quad (2.86)$$

类似于经典极限下的做法，在计算中选取 $U_\lambda(\vec{R}_s) = (1-\lambda)U(\vec{R}_s) + \lambda U_{cl}(\vec{R}_s)$ ，

带入公式根据自由能与配分函数的关系并将自由能对 λ 求导可以得到自由能。

$$\frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda} = \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \left\langle U(\vec{R}_s) - U_{cl}(\vec{R}_s) \right\rangle_\lambda \quad (2.87)$$

$$F - F_{cl} = \int_0^1 d\lambda \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \left\langle U(\vec{R}_s) - U_{cl}(\vec{R}_s) \right\rangle_\lambda \quad (2.88)$$

这种做法中，经典体系的简谐势作为参考作用势^[231]。当量子体系与经典体系相差很远是，会使得计算效率很低。D. Alfe和M. Gillan提出可以采用连续近似的方式逐级的计算量子体系的自由能^[143]。

$$U_{\lambda,2P}(\vec{R}_s) = \frac{1}{2P} \sum_{s=1}^{2P} w_s U(\vec{R}_s) \quad (2.89)$$

其中当 P 取奇数的时候, $w_s = 1 + \lambda$; 当 P 取偶数的时候, $w_s = 1 - \lambda$ 。可以得到 $2P$ 个节点对应的配分函数,

$$Z_{2P} = (A_{2P})^{2P} \int d\vec{R} \cdot \exp \left[-\beta \left(T_{2P}(\vec{R}_s) + \frac{1}{2P} \sum_{s=1}^{2P} (1 + (-1)^{s-1} \lambda) U(\vec{R}_s) \right) \right] \quad (2.90)$$

其中 $A_P = \left(\frac{mP}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{1/2}$, $T_P(\vec{R}_s) = \sum_{s=1}^P \sum_i^N \frac{mP}{2\beta^2\hbar^2} (\vec{R}_{i,s} - \vec{R}_{i,s+1})$ 。将自由能对 λ 求偏导得到

$$\frac{\partial F_{2P}}{\partial \lambda} = - \left\langle \frac{1}{2P} \sum_{s=1}^P (U(\vec{R}_{i,2s}) - U(\vec{R}_{i,2s-1})) \right\rangle_{\lambda} \quad (2.91)$$

再根据关系式

$$\frac{1}{2P} \sum_{s=1}^{2P} (1 + (-1)^{s-1} \lambda) U(\vec{R}_{i,s}) = \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P U(\vec{R}_{i,2s}) \quad (2.92)$$

可以得到

$$F_{2P} - F_P = \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{1}{2P} \sum_{s=1}^P (U(\vec{R}_{i,2s}) - U(\vec{R}_{i,2s-1})) \right\rangle_{\lambda} \quad (2.93)$$

以上公式可以从 $P=1$ (经典极限) 开始计算 $P=2^n$ 情况下的自由能直到收敛。

以上采取经典极限下的相互作用势函数作为参考系统的方法在一些特殊的条件下会有一定的局限性。当 $\lambda \rightarrow 1$ 时, 计算中量子体系和经典体系相距很远, 所以会产生很大的涨落, 使得计算精度受到限制。Habershon 和 Manolopoulos 提出将经典体系的坐标作为路径积分热力学积分的参考变量^[232]。他们选取

$$\vec{R}_s^{\lambda} = (1 - \lambda) \vec{R}_s^q + \lambda \vec{R}_s^{cl} \quad (2.94)$$

于是可以得到自由能积分变量的表达式。

$$\frac{\partial F_{\lambda}}{\partial \lambda} = \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \left\langle (\vec{R}_s^q - \vec{R}_s^{cl}) \frac{\partial U(\vec{R}_s^{\lambda})}{\partial \vec{R}_s^{\lambda}} \right\rangle_{\lambda} \quad (2.95)$$

原子核量子效应的一个重要表现形式之一就是同位素效应。通过对原子的质量做路径积分热力学积分可以直接计算得到同位素替换前后的自由能变化^[233]。

假设替换原子的质量从 m_i 变化成 m_f ，可以选取质量如下。

$$m(\lambda) = \lambda m_f + (1 - \lambda) m_i \quad (2.96)$$

可以证明同位素替换前后自由能的改变可以由量子动能和质量积分得到。

$$\Delta F = \int_0^1 d\lambda \left[-\frac{\partial m(\lambda)}{\partial \lambda} \cdot \frac{1}{m(\lambda)} \cdot K \right] \quad (2.97)$$

其中量子动能 K 可以分别由普通量子动能表达式和维里量子动能表达式给出。

$$K^{prim} = \left\langle \frac{3P}{2\beta} - \frac{1}{2} m \varpi_P^2 \sum_{s=1}^P (\vec{R}_s - \vec{R}_{s+1})^2 \right\rangle \quad (2.98)$$

$$K^{vir} = \left\langle \frac{1}{2P} \sum_{s=1}^P \vec{R}_s \frac{\partial V_0(\vec{R}_s)}{\partial \vec{R}_s} \right\rangle \quad (2.99)$$

2.4 路径积分分子动力学在 VASP 中的具体实现与发展

目前国际上可以实现第一性原理路径积分分子动力学的商业或者开源软件有CASTEP^[144]、CPMD^[115]、CP2K^[145]等等。另外M. Ceriotti等人基于Python开发了路径积分分子动力学组件i-PI^[146]，该组件可以与CP2K、Quantum-Espresso、FHI-aims等第一性原理软件结合实现第一性原理路径积分分子动力学模拟。

2.4.1 VASP 简介

VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) 是奥地利维也纳大学的G. Kresse等人开发的商业计算软件^[112,147]。它是目前国际上使用最广泛的第一性原理计算软件包之一。该程序使用MPI+Fortran程序编写，具有良好的用户接口，同时具备相当高的计算精度和速度。VASP使用平面波基组，电子与离子间的相互作用使用超软赝势（USPP）或投影缀加平面波（PAW）方法描述。程序使用的迭代矩阵对角化方案（RMM-DISS和分块Davidson）可以实现有效、稳定、快速的Kohn-Sham方程自洽求解。在迭代求解过程中采用了Broyden和Pulay密度混合方案加速自洽循环的收敛。VASP可以自动确定任意构型的对称性。利用对称性可以约化K点设置从而更高效地计算体材料 and 对称团簇。布里渊区的积分使用模糊方法（smearing）或Blöchl改进的四面体布点-积分方法。

VASP是非常全面的第一性原理计算软件。对于处理周期性体系，团簇，分子，表面等各种材料。可以实现多种泛函的密度泛函理论计算、范德华力、Hartree-Fock计算、杂化密度泛函、微扰论计算（MP2）、GW、（ACFDT+RPA）、TDDFT等。VASP可以进行计算磁学，电学，光学性质。VASP还可以计算力和应力矩阵并进行结构优化模拟、势能面搜索（NEB）以及分子动力学模拟。尤其是在最新版的VASP中增加了很多分子动力学模拟的模块，使得它能够实现更多的热力学性质的模拟，包括外加势的分子动力学、Metadynamics、热力学积分和慢速生长方法。在新的分子动力学模块中提供了多种的恒温器和恒压器供选择。

2.4.2 路径积分分子动力学与 VASP 的结合与发展

新版的VASP具有多重的并行结构，包括镜像（IMAGES）的并行，K点的并行，能带的并行，平面波系数的并行。要在VASP中实现路径积分分子动力学，可以改写其并行结构，增加一层更高级别的并行并将它作为路径积分节点之间的并行，同时更底层的并行可以保持不变使得VASP原有的电子结构框架得以保持，保证电子结构计算的速度不受影响。本研究组的张千帆博士通过这样类似方式，在旧版的VASP4.6中已经实现了路径积分分子动力学的模拟。本文作者将类似的方式移植到新版的VASP中，同时利用新版VASP更多的分子动力学功能实现更多的第一性原理路径积分分子动力学的功能。一般VASP的密度泛函计算效率随着计算机的CPU数的增加是呈现出 $O(N \ln N)$ 的规律，而理论上路径积分分子动力学的效率随着节点数的增长是线性的。本论文中采用这种并行做法可以保证在节点数很多的时候要比不采用节点之间的并行效率高很多。

程序可实现的功能：

一，密度泛函理论第一性原理路径积分分子动力学

- a. VASP中提供的各种密度泛函，包括LDA、PBE、PW91、vdW-DF等。
- b. 超软赝势和投影缀加平面波。
- c. 多种恒温器和恒压器，包括Anderson thermostat, Langevin dynamics, Parrinello Rahman method, Nose-Hoover chain等。

d. 正则模式变换和绝热质心路径积分分子动力学。

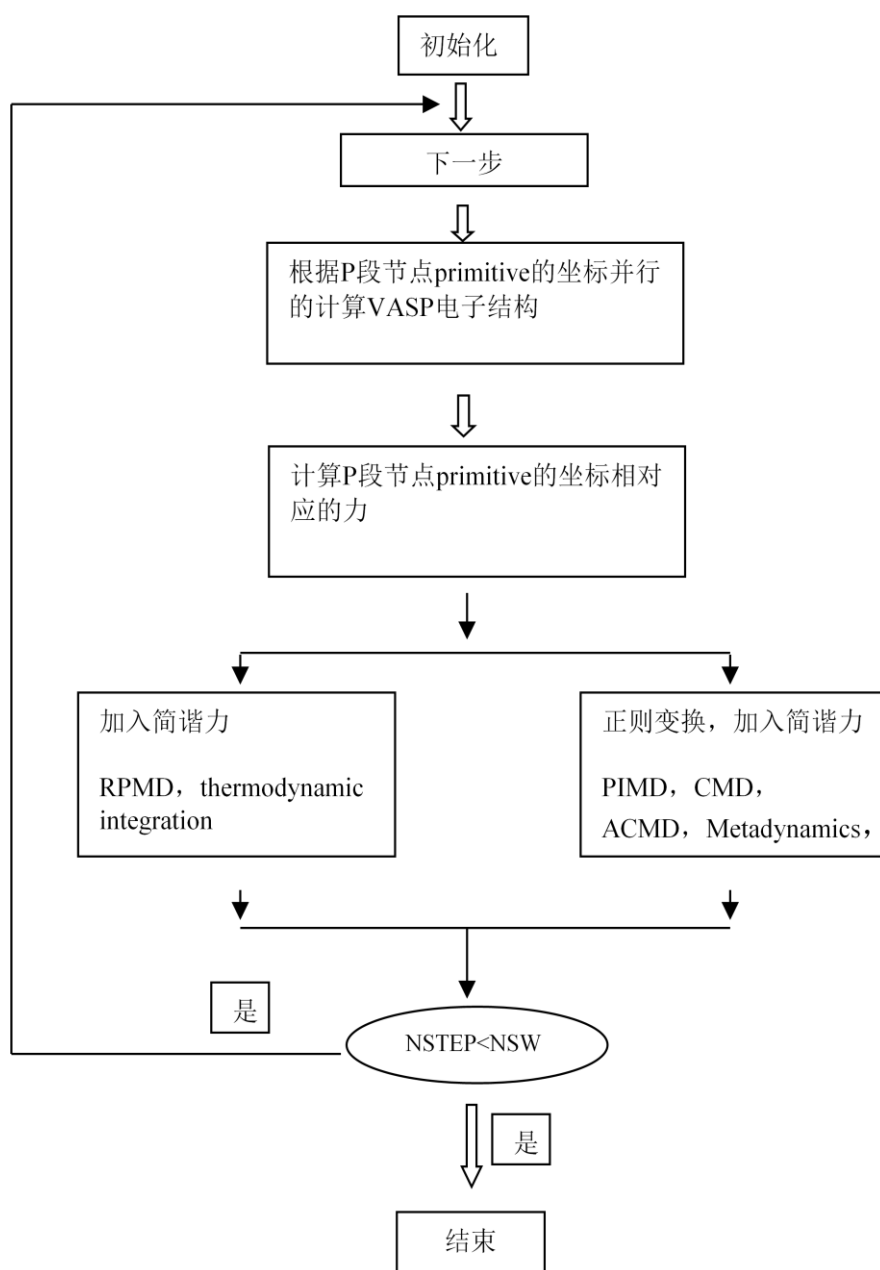
二，第一性原理路径积分热力学积分

a. 简谐势参考系，修改的Lennard-Jones势，Stillinger-Weber势。

b. 线性混合，二次式混合。

三，Metadynamics

a. 质心模式的Metadynamics^[148]。



第三章 高压下的单质氢相图的全量子化研究

本章首先将展示通过第一性原理路径积分分子动力学结合两相法模拟计算，得到了 500GPa 以上低温金属氢的熔化温度。通过对熔化温度随着压强变化趋势的分析，验证了低温量子液态存在的可能性，发现了从低温金属液态到超导态的转变，而且这些物质状态来源于氢原子的核量子效应。第三节讨论 200GPa 到 450GPa 压强和室温温区范围内的混合分子相中的量子效应及相关相变和熔化规律。第四节讨论液态氢的金属性转变及其临界点。第五节汇合了对相图中不同区域的计算并重新讨论了整个氢相图的结构。

3.1 引言

第一章已经介绍了当前凝聚态物理领域对于氢相图的大致研究现状。这其中核心的问题依然是探寻新的量子物质状态和认识氢的金属性转变^[3,17]。对于高压物理实验学家来说，实验条件的限制成为了阻碍他们前进的壁垒。经过不断的发展，理论计算手段在认识和探索氢的相图开始起到越来越重要的作用。然而要探寻新的量子物质状态，验证早期的理论假说，需要计算模拟方法既能得到可靠的电子结构又考虑到氢原子的核量子效应，因为这些新的量子物质态出现的一个重要因素就是氢原子核的量子效应。同样的，要正确地认识和准确地预测氢的金属性转变及其他相关的相变，原子核的量子效应也不可忽视。氢原子核的量子效应对氢分子的离解能力有着重要的影响，尤其是温度不是非常高的时候。而众所周知氢的金属化跟氢分子的离解有直接的关系，所以要研究高压下氢的金属性转变也需要考虑原子核的量子效应。氢原子核的量子效应的重要性是被广泛认可的，但是目前为止定量的研究原子核的量子效应在氢的相图中的影响还很少。到目前为止也没有研究工作能够给出直接的证据来支持存在新的低温量子物质态的假说。

3.2 低温液态金属氢

3.2.1 金属氢的静态高压相

高压下氢的相图是所有单质相图最复杂的之一。在 500GPa 到 1200GPa 范围之内，McMahon 等人计算表明原子态金属相更加稳定，其中最稳定的一个相具有 $I4_1/amd$ 的空间对称性^[149]。为了确保这一点，本文将文献中报道的相关的结构重新做了结构优化和能量计算，得到焓值如图 3-1 所示。本文中选取的相有 BCC、FCC、 $Cmca$ 、 $I4_1/amd$ 和 $R\bar{3}m$ ，可以看到 $I4_1/amd$ 相对其他几个相在这个压强区域具有较小的焓，相对比较稳定。

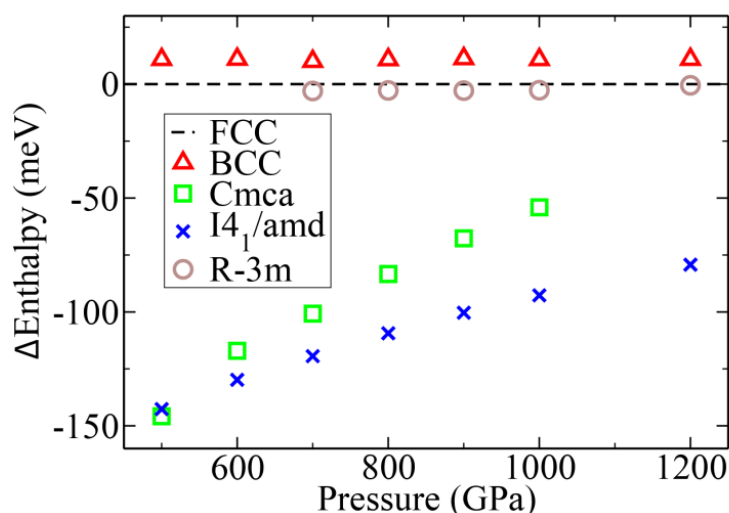


图 3-1 500-1200GPa 范围内几种相关的氢相的焓值。所有结构的焓值都以 FCC 结构的焓值为参考值。

在 500GPa 附近， $Cmca$ 和 $I4_1/amd$ 在能量上非常接近， $Cmca$ 还稍稍的更稳定一些。在 500GPa 左右正是从 $Cmca$ 到 $I4_1/amd$ 发生金属性转变的临界压强。

之前有报道在从 470-590GPa 附近存在另一种具有 $C2/c$ 空间群的稳定相^[150]。但是他们的计算中间没有考虑到氢原子的零点振动。本文在 500GPa 下重复了 $C2/c$ 和 $I4_1/amd$ 的能量计算，发现 $C2/c$ 结构比 $I4_1/amd$ 结构的焓值低 6.8meV/proton。考虑了零点能之后 $I4_1/amd$ 比 $C2/c$ 稳定 5.7meV/proton。

3.2.2 低温液态金属氢的熔化温度计算

为了计算氢的熔化温度,本文采用两相法结合第一性原理路径积分分子动力学模拟。两相法可以避免升温 and 降温过程中出现的固液相变的迟滞现象。相变本质上是由吉布斯自由能决定的,两相法分子动力学模拟虽然不能定量的给出熵的值,但是熵的贡献其实是包含在模拟过程里面的,整个熔化和结晶的过程反映的就是吉布斯自由能的变化。其他通过计算自由能来得到熔化曲线的方法虽然是能定量的,但是由于需要的计算模拟很多,不如两相法这样能直接的给出熔点。

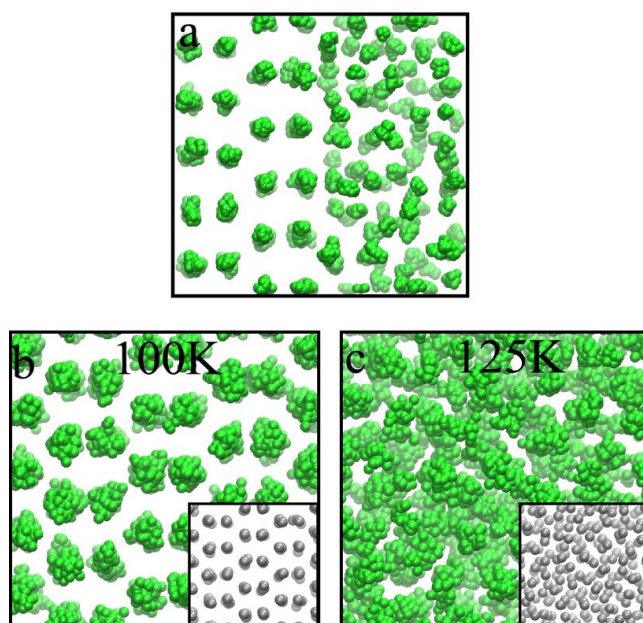


图 3-2 700GPa 第一性原理路径积分分子动力学结合两相法的模拟过程图。a, 初始结构; b, 100K 温度时的平衡态构型; c, 125K 温度时的平衡态构型。b,c 中的插图为相应的质心位置。

根据上一节中的结果和文献报道,在 500GPa 到 1200GPa 范围内,原子金属相 $I4_1/amd$ 是唯一存在的稳定的固相,所以本文只从 $I4_1/amd$ 相出发,并且采用正则系综。本文首先在高温下进行模拟得到液态的结构,然后将一半的固态结构和一半的液态结构取出来放到同一个原胞中作为两相法模拟的初始结构(图 3-2 a)。

因为是路径积分分子动力学,每一个原子都是用一串节点组成。为了保证结果跟初始结构无关,本文尝试了多种初始结构,每次都选用不同固态结构和液态

结构来组合成初始结构。在模拟中，当温度高于或者低于熔化温度并且不在两相共存区的时候，通常只需要 1 到 2 皮秒就会熔化到液态或者结晶到固态。以 700GPa 下的模拟为例，当 100K 时结果如图 3-2 b，把质心提出来如插图所示，可以看到体系结晶到 $I4_1/amd$ 。当 125K 时如图 3-2c 所示是液态。于是在 700GPa 下熔化温度为介于 100K 和 125K 之间。

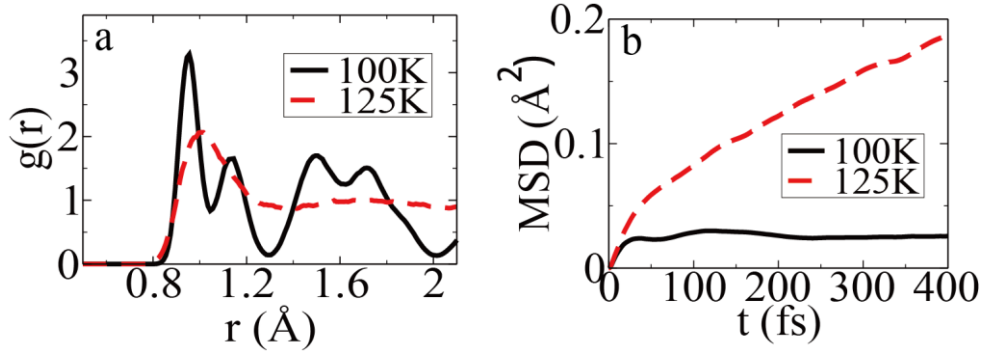


图 3-3 700GPa 下 100K 和 125K 温度下模拟的达到平衡态以后的角向部分积分以后的对关联函数 (a) 和平均均方位移随着时间的变化关系 MSD (b)。

为了验证模拟结果，本文计算了模拟达到平衡态之后的对关联函数(图 3-3 a)。本文采用了正则模式下的路径积分分子动力学，于是可以直接计算其质心模式对应的对关联函数。图中 $g(r)$ 是将对关联函数角相部分积分以后得到的曲线，这样液态(红线)就相当于径向分布函数。从 $g(r)$ 可以看出结晶(100K)以后的结构具有长程序，而熔化(125K)以后只有一个峰表明液态结构只是短程有序。

本文进一步用绝热质心分子动力学(ACMD)^[151]计算其扩散性质(图 3-3 b)。系统达到平衡态以后的扩散信息可以通过平均均方位移 (MSD) 随着时间的变化关系来体现。在体系进入扩散区以后，扩散系数跟 MSD 的斜率呈正比。当体系的扩散进入扩散区以后 (200fs)，100K 结构的 MSD 几乎斜率为 0，表明几乎没有扩散。相反，125K 下的模拟出现了比较大的扩散系数。这就表明 125K 下体系没有进入到玻璃态，而是正常的液态。

这种将两相混合的模拟方法可以一直继续下去，选取模拟得到的固态和液态然后将它们混合，并且在一个新的温度下进行模拟，这个温度低于刚才出现液态的温度且高于固态模拟的温度。得到新的模拟结果无论是结晶还是熔化都可以进

一步缩小熔点的区间直到足够精确。需要注意的是模拟越接近熔点，也就是两相共存区，结晶或者熔化需要的模拟时间会越来越长。再考虑到其他因素带来的误差，比如尺寸效应，密度泛函等等，要得到精确的熔化温度是有很难度的。

本文中的计算采用的泛函是 $\text{PBE}^{[91]}$ ， PBE 对于自相互作用的描述是不准确的，而这部分能量可能会在氢的体系中产生比较大的影响。同时 PBE 对于长程关联比如范德华力的描述也不准确。为了验证方法的准确性，本节在 700GPa 液态结构和固态结构中任意的选取三组结构并采用四种不同的泛函来计算其总能（分别是 $\text{PBE}^{[91]}$ 、 LDA 、 $\text{optB88+vdW-DF}^{[100-103]}$ 和 $\text{PBE0}^{[93]}$ ）。其中 optB88+vdW-DF 方法能够比较好的描述范德华相互作用，而 PBE0 是在交换能中引入了 25% Hartree-Fock 交换能的杂化泛函。 LDA 和 optB88+vdW-DF 方法带来的总能差别远小于固态结构和液态结构本身的能量差，这表明长程关联相互作用对于氢的熔化不会产生太大的影响。而 PBE0 的结果表明 PBE 的结果也许会部分高估了氢的熔化温度，如果采用更精确的计算，液态会在更低的温度下保持稳定。

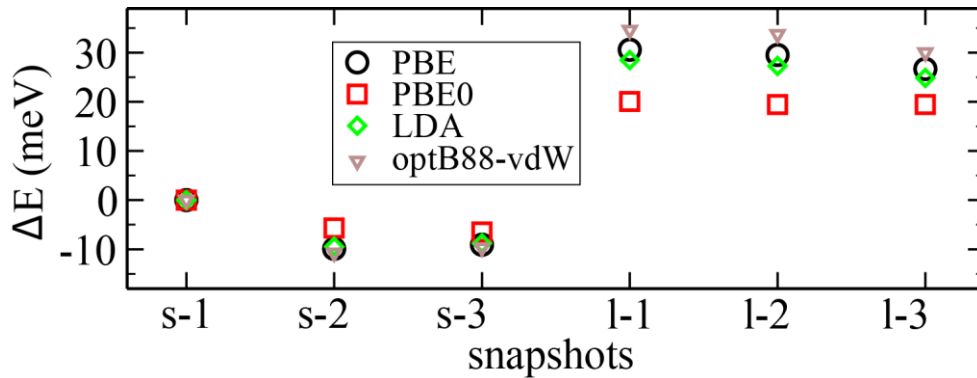


图 3-4 不同交换关联能下不同结构的总能计算比较。横坐标代表从路径积分分子动力学模拟中得到三个固态结构和三个液态结构的瞬时坐标结构。

第二个重要的误差来源于模拟的体系的有限尺寸。本文分别构造了 72、128、200、432、576 个原子的原胞，因为计算能力的限制，本文通过第一性原理分子动力学模拟来验证尺寸效应，发现对于熔点区间为 25K 的要求，200 原子的原胞已经足够（图 3-5 a）。于是在之后的第一性原理路径积分分子动力学的模拟中都采用 200 个原子的原胞。

在路径积分分子动力学的模拟中需要选取足够多的虚时空间的节点来得到

正确的量子效应。本文对 1、4、8、16、24、32、48、64 段路径积分节点进行了系统测试,结果表明选择 32 个节点做模拟足够使得熔化温度精度在 25K 以内(图 3-5 b)。综合考虑各种因素,本文将模拟的精度定为 25K。

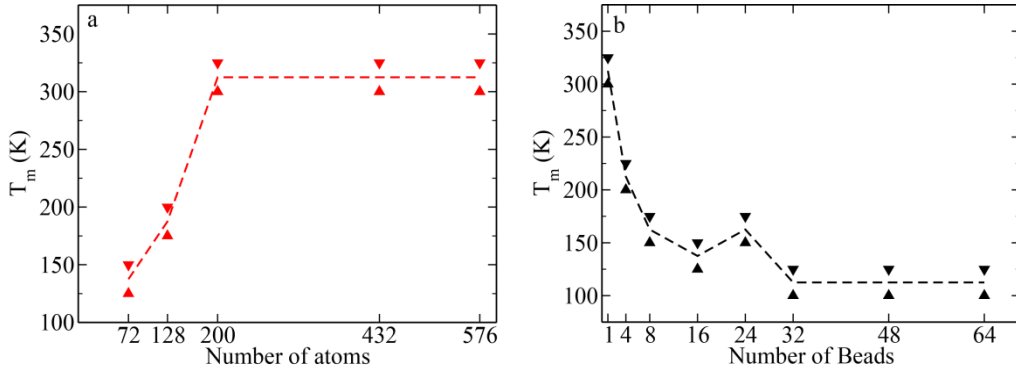


图 3-5 700GPa 下熔化温度随着体系尺寸 (a) 和路径积分分子动力学节点数 (b) 的变化规律,横坐标是原胞内的原子数。上三角和下三角分别是熔化温度的下限和上限,虚线为上限和下限的平均值作为熔化温度。

对不同的压强下分别进行模拟可以得到 500-1200GPa 范围内的熔化温度曲线(图 3-6)。从 500GPa 到 800GPa,熔点随着压强的升高而降低,这个趋势与之前在 200GPa 以下的熔点随温度的变化关系保持一致。到 800GPa 的时候,金属氢的熔点已经非常低,已经达到了液氮的温度区间范围。在 360GPa 以下,实验上已经证实在低温下的氢是以分子固体的形式存在。而在 500GPa 以上,本文的计算表明原子固态是它的存在状态。所以本文预测在 360 到 500GPa 之间一定会存在一个分子固态到原子固态的相变,这个相变很有可能是伴随着绝缘体到金属或者超导态的转变。

直到模拟的最低温度 50K,金属氢在 900GPa 和 1200GPa 的压强下都不会结晶。该结果表明存在低于 50K 的低温液体,然而因为路径积分分子动力学的方法不能在更低的温度下进行有效的模拟,暂时不能确定这种液体是不是会一直保持到 0K。尽管如此,本文的模拟是目前为止对于 Ashcroft 低温液态金属理论最有力的支持。并且本文的结果表明那些被预测的室温超导相在这个压强范围之内只可能以液态的形式存在。

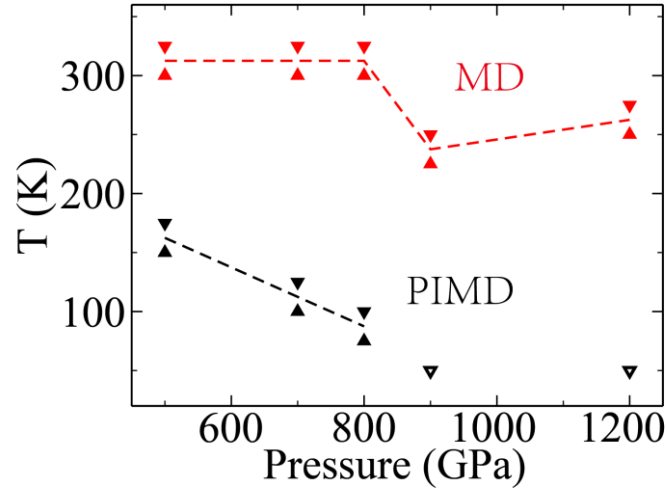


图3-6 500-1200GPa压强下氢的熔化温度计算结果。红色为第一性原理分子动力学结果 (MD)，黑色为第一性原理路径积分分子动力学结果 (PIMD)。上三角和下三角分别两相法中得到的熔化温度的下限与上限，虚线为估算的熔化温度。空心下三角的位置表示这个压强处在所模拟的最低温度都是液态。

为了更清楚的证明这种低温液态的存在是来源于原子核的量子效应，本文对比地使用第一性原理分子动力学来做两相法模拟。第一性原理分子动力学相比于第一性原理路径积分分子动力学的方法唯一的不同就在于把氢原子核当作经典粒子来处理。第一性原理分子动力学得到的熔点的上下限分别用红色下三角和上三角型标示在图中，然后把其平均值作为熔点连成熔点曲线。不考虑原子核量子效应会使得熔点大大的高估，从 500 到 1200GPa 熔点都在 200K 以上。熔点随着压强的变化也很小。通过第一性原理分子动力学模拟，Bonev 等人分别在 90GPa 以上和 10GPa 以上的氢和锂中发现了熔化温度随压强升高和下降的规律^[153]。相比于经典极限，原子核量子效应使得氢原子分布更加非局域化带来的熵的增加使得金属氢能在更低的温度下保持液态。

3.2.3 低温液态金属氢的超导

因为金属固态氢存在很强的电声耦合，所以氢存在很高的超导温度是人们一早就预言的^[154]。第一性原理计算也验证了这一点，尤其是 $I4_1/amd$ 这个相在 500GPa 以上可以表现出室温量级的BCS机制的超导转变温度。熔化温度计算表

明在这个压强范围之内，金属氢的熔点是远小于室温的，所以在这个压强范围之内一定存在着从低温的超导态到低温金属液态的相变。为了验证这一点，本文计算了500GPa下 $I4_1/amd$ 相的电声耦合系数，并且根据BCS理论计算其超导转变温度^[155]。电声耦合系数的计算是通过QUANTUM-Espresso软件完成^[156]，超导转变温度根据Allen-Dynes方程得到^[157]。500GPa时 $I4_1/amd$ 的原胞有4个原子，体积为2.28Å^[153]，计算中选择倒空间的格点为8×8×8。

图3-7a是 $I4_1/amd$ 相的能带结构和态密度，图3-7b是费米面形状，可以看出在费米面附近的态密度是比较大的，而且是多个能带都有贡献。图3-7c是计算的声子色散关系。图3-7d是声子态密度和Eliashberg电声耦合谱函数 $\alpha^2F(\omega)$ 。费米面出现很大的态密度和很强的电声耦合系数

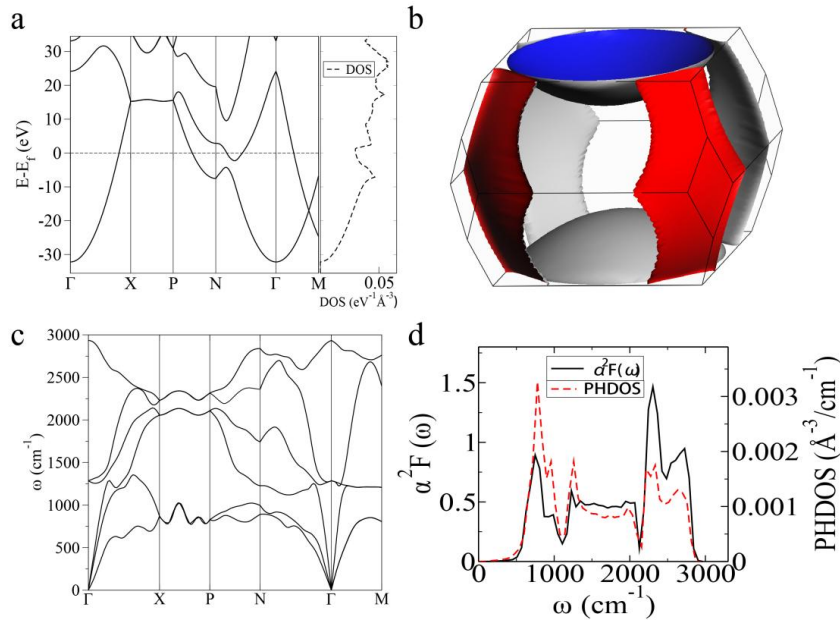


图 3-7 $I4_1/amd$ 结构在 500GPa 下的电子结构和声子模式。a, 能带与电子态密度; b, 布里渊区内的费米面; c, 声子色散关系; d, 声子态密度与 Eliashberg 电声耦合谱函数 $\alpha^2F(\omega)$ 。

超导转变温度可以根据 Allen-Dynes 方程计算，

$$k_B T_c = f_1 f_2 \frac{\omega_{ln}}{1.2} \exp \left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^* (1+0.62\lambda)} \right] \quad (3.1)$$

$$f_1 = [1 + (\lambda / \Lambda_1)^{3/2}]^{1/3} \quad (3.2)$$

$$f_2 = 1 + \frac{(\bar{\omega}_2 / \omega_{\ln} - 1)\lambda^2}{\lambda^2 + \Lambda_2^2} \quad (3.3)$$

在 Allen 和 Dynes 最初的文章中 $\Lambda_1 = 2.46(1 + 3.8\mu^*)$, $\Lambda_2 = 1.82(1 + 6.3\mu^*)(\bar{\omega}_2 / \omega_{\ln})$ 。

后来 Szczesniak 等人建议对于金属氢采用新的参数^[158] $\Lambda_1 = 2.26(1 - 1.28\mu^*)$, $\Lambda_2 = 2.76(1 + 8.86\mu^*)(\bar{\omega}_2 / \omega_{\ln})$ 。要通过以上方程求超导转变温度 T_c 需要计算声子的振动模式 $g(\omega)$, 电声耦合系数 λ , 以及设定一个经验性的库伦屏蔽参数 μ^* 。

在 3.3 式中 $\omega_{\ln}$ 是声子振动频率的对数平均 $\ln(\omega_{\ln}) = \langle \ln \omega \rangle$, $\bar{\omega}_2$ 是声子振动频率的平方平均值 $\bar{\omega}_2 = \langle \omega^2 \rangle^{1/2}$ 。电声耦合系数 $\lambda = 2 \int d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega}$, 由 Eliashberg 电声耦合谱函数 $\alpha^2 F(\omega)$ 决定。 $\alpha^2 F(\omega)$ 是电声耦合常数在费米面处的平均。库伦屏蔽系数 μ^* 的标准取值一般为 0.1。对于高压原子态的氢 Ashcroft 通过第一性原理计算表明库伦屏蔽参数 μ^* 取 0.089^[159]。而 Szczesniak 等人通过 Bennemann-Garland 公式得到的 μ^* 为 0.085。

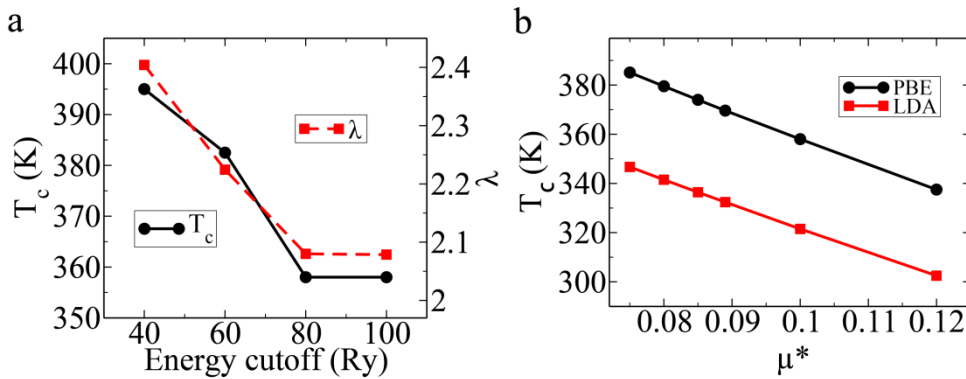


图 3-8 a, 电声耦合系数 (红虚线) 和超导转变温度 (黑实线) 随着平面波能量截断的变化; b, 对于不同的交换关联能 LDA (红) 和 PBE (黑), 超导转变温度随着库伦屏蔽系数的变化。

为了保证计算的准确性, 本文测试了多组参数, 包括平面波能量截断, 不同的密度泛函, 不同的库伦屏蔽系数 (图 3-8)。首先当平面波能量截断为 80Ry 的时候电声耦合系数和超导温度都收敛。在这个截断能量下, PBE 和 LDA 泛函分别给出了超导转变温度随着库伦屏蔽系数的变化。超导转变温度随着库伦屏蔽系数几乎呈线性关系, 不同的取值可能会带来 10K 量级的超导转变温度的误差。同时 LDA 泛函得到超导转变温度总是比 PBE 情况要低估了 40K。

于是本文选择 μ^* 为 0.1, 密度泛函使用 PBE, 能量截断为 80Ry 作为一组标准的参数。计算了从 500GPa 到 1200GPa 之间的电声耦合系数和超导转变温度随着压强的变化关系。电声耦合系数的变化从~1.5 到~3。超导转变温度从 700GPa 以下的~300K 到 1200GPa 时上升到~450K。

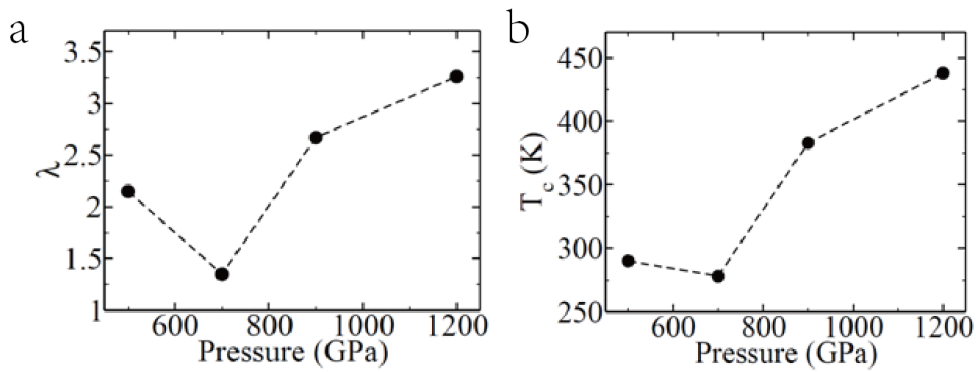


图 3-9 电声耦合系数 (a) 和超导转变温度 (b) 随着压强的变化关系。

3.3 氢相 IV 及相关相变的全量子化模拟

3.3.1 200-500GPa 氢分子相的静态结构

本文首先计算了从 150GPa 到 450GPa 的各相的能量, 包括 C2/c、Cmca-12、Cmca-4 和 Pc, 采用 PBE 和 vdW-DF 方法分别计算了这四种相的焓值 (如图 3-10a,b)。根据 PBE 的结果, 如果只考虑焓, 在 150GPa 到 250GPa 之间稳定相为 C2/c, 在 250GPa 以上转变为 Cmca-12 相, 然后在 430GPa 附近再变为 Cmca-4。

如果是考虑了范德华力修正, 那么结果也是类似, 只是转变压强分别变为 270GPa 和 400GPa。

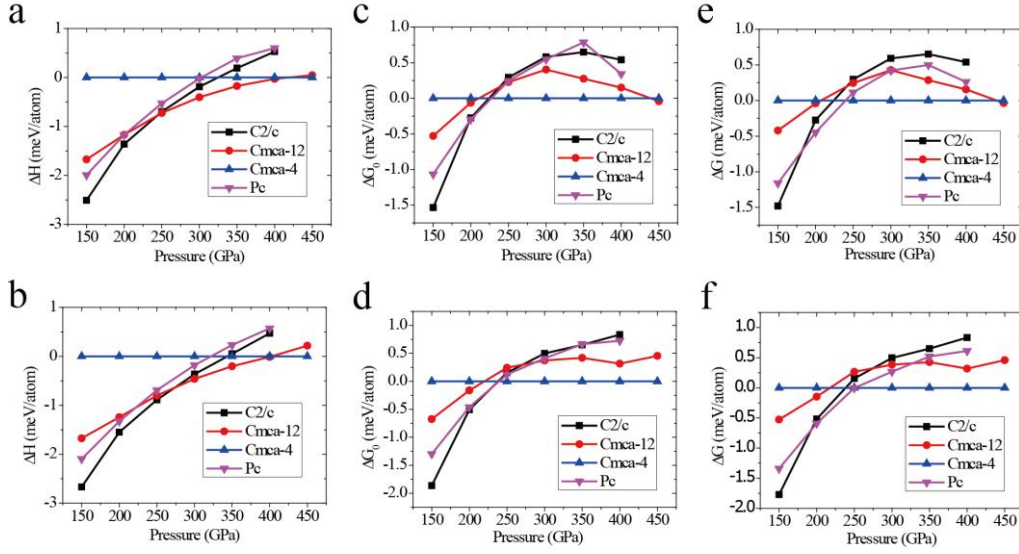


图 3-10 (a,b) 焓; (c,d) 焓加零点能; (e,f) 300K 时的自由能。所有能量均取 Cmca-4 为相对值。(a,c,e) 为 PBE 结果; (b,d,f) 为 optB88+vdW-DF 结果。

本文通过各个结构的简谐振动模式分别计算了他们的零点焓 (图 3-10c,d) 和 300K 时的自由能 (3-11e,f)。简谐振动模式的计算中采用 96 个原子的超原胞并且只考虑 Γ 点的振动模式。通过简谐振动模式可以解析的求得零点焓 (3.4 式) 和有限温度的自由能 (3.5 式)。

$$G_0 = H + \frac{1}{2} \sum_i \hbar \omega_i \quad (3.4)$$

$$G_0 = H + \frac{1}{2} \sum_i \hbar \omega_i + k_B T \sum_i \ln \{1 - \exp[-\hbar \omega_i / k_B T]\} \quad (3.5)$$

研究表明考虑了零点能以后 Cmca-12 结构的能量稳定性变差, 在 250GPa 以后几乎都是 Cmca-4 相处于明显的稳定状态。在 200GPa 到 250GPa 之间 Pc 相的稳定性有所提高, 跟 C2/c 相的能量差别很小。如果进一步考虑 300K 的自由能, 那么在 200GPa 和 250GPa 这段范围内 Pc 的稳定性超过了 C2/c 而成为最稳定的一个相。本文的计算结果与之前文献对这几个结构的报道保持一致。

这种基于简谐近似计算自由能的方法并不准确, 于是本文采用热力学积分结

合路径积分分子动力学的方法来精确的计算自由能（图 3-11）。对比简谐近似得到的自由能，100K 时由温度贡献的非简谐部分可以忽略不计，分子动力学结合热力学积分得到的自由能与简谐近似条件下几乎一致。而通过路径积分方法考虑原子核量子效应以后，研究表明平均每个氢原子的自由能减小了 10meV 以上。

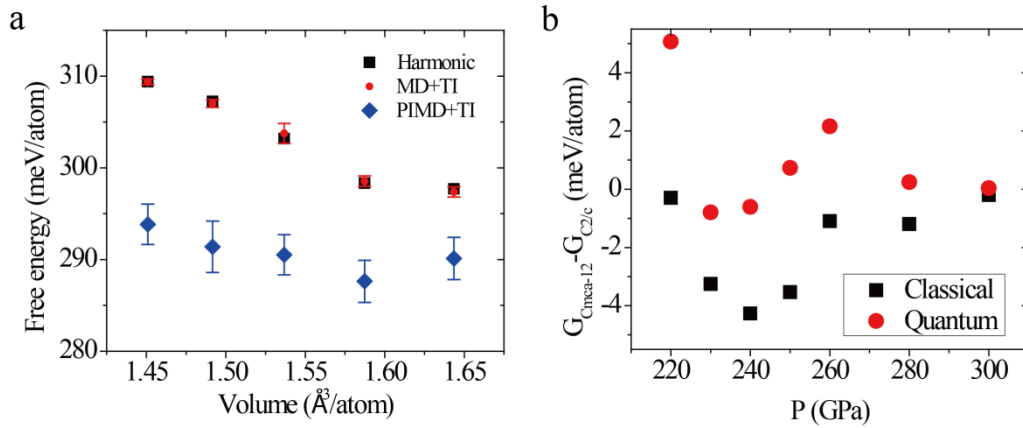


图 3-11 a, 不同计算方法得到的 Cmca-12 相的亥姆霍兹自由能随着体积的变化; b, Cmca-12 和 C2/c 相的吉布斯自由能之差。吉布斯自由能直接由亥姆霍兹自由能加上静态压强的贡献得到。计算数据的误差来源于模拟中的统计误差。模拟温度为 100K。

同样的方法可以用于计算了 C2/c 相的自由能以及它与 Cmca-12 相的吉布斯自由能的差。结果表明如果不考虑原子核量子效应，在 220-300GPa 范围内 Cmca-12 相更加稳定，与之前的结果一致。而如果考虑原子核量子效应，这两种相的相对稳定性会被反转过来。研究结果表明在通过比较自由能的方法来确定固态氢相的边界时必须更加精确的计算出量子效应的贡献才能得到正确的结果。

3.3.2 室温下相 IV 的模拟

为了研究相 IV 在室温下的结构，本文以多个结构为出发点，在室温下进行第一性原理分子动力学模拟。结果表明最后的平衡态结构都是层状的混合结构，包括了一层类似不完美的石墨烯结构的弱分子层和一层由强分子占据二维六角结构的强分子层（图 3-12）。弱分子层中氢分子几乎被限制在平面内，而在强分子层中氢分子可以更加自由的在三维空间转动。

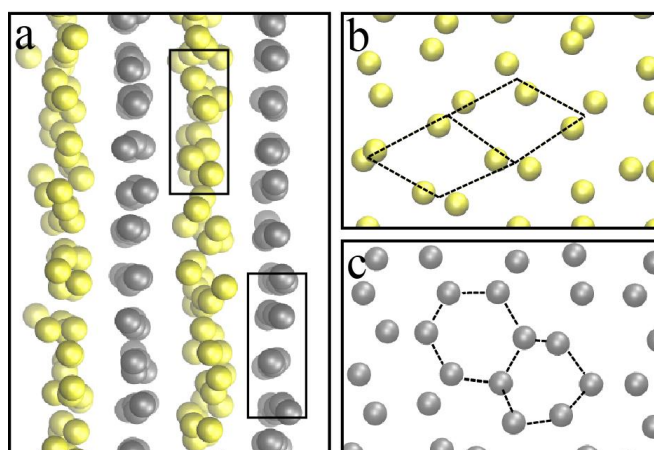


图 3-12 混合分子相的结构图。a，结构图取自第一性原理分子动力学模拟的某一时刻，黄色代表强分子层，灰色代表弱分子层；b，强分子层结构；c，弱分子层结构。

为了更好的描述这种结构层状结构，可以在第一性原理分子动力学和路径积分分子动力学模拟达到平衡态以后分别计算强分子层和弱分子层的对关联函数（图 3-13）。随着压强从 210GPa 增加到 290GPa，强分子层中的氢分子键长几乎保持不变。第二个峰位随着压强的增加而减小是由压强增大导致分子间距离减小造成的。而对于弱分子层，压强的增大不仅会导致分子间距离减小，还会使得分子变弱，使得分子内距离和分子间距离越来越接近，也就是越来越接近完美的石墨烯结构。分子间距离的减小使得分子间的质子隧穿概率增加。

因为涉及到质子的转移过程，本文使用路径积分分子动力学手段来考虑原子核的量子效应。研究表明考虑了量子效应以后弱分子层中的质子转移变的更容易了，而且当压强达到 250GPa 以上时分子间距离和分子内距离一致，已经无法区分哪两个氢原子是配对成一个分子。或者说质子的转移频率足够快，使得分子在一段时间内，每个质子看起来都是分布在完美的石墨烯格子上，成为一种准原子层。

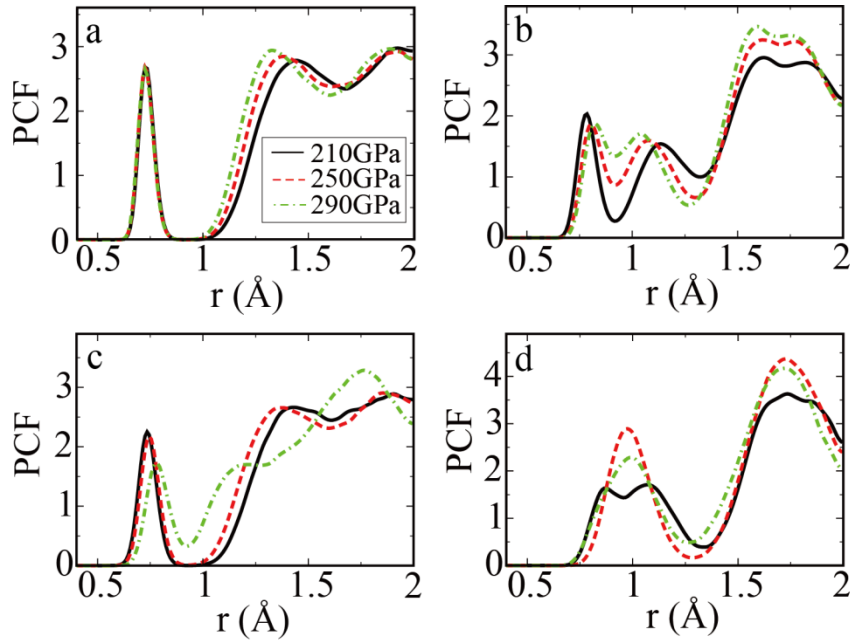


图 3-13 室温下混合分子相中强弱分子层的对关联函数。a, 第一性原理分子动力学模拟中的强分子层; b, 第一性原理分子动力学模拟中的弱分子层; c, 第一性原理路径积分分子动力学模拟中的强分子层; d, 第一性原理路径积分分子动力学模拟中的弱分子层。

第一性原理路径积分分子动力学的模拟表明相 IV 中的弱分子层在 250GPa 时就会转变为一种准原子层, 而之前的计算表明含有这种准原子层的混合相应表现出金属性, 然而这一点与实验不符合, 因为实验上在 320GPa 以下都没有发现金属氢出现的迹象。有一篇实验工作曾经宣称发现了金属氢, 但是这个结果并没有得到其他实验组广泛的认可。相反, 忽略原子核量子效应, 使用经典氢原子给出的结构计算出的能带大小反而跟实验数据有较好的符合。考虑到上一节中的计算和文献中一样采用了 PBE 作为交换关联能, 所以路径积分分子动力学的结果与实验结果的不一致很有可能来自于 PBE 电子结构描述的不准确性。

为了验证这一点, 本文选取一组六个结构来计算其能量, 其中三个取自分子动力学模拟, 三个取自路径积分分子动力学模拟 (图 3-15), 将路径积分分子动力学给出的构型与分子动力学给出的构型之间的能量差来近似的当做估算质子转移势垒高低的判据。以扩散量子蒙特卡洛方法 (DMC) 的结果作为标准, 那么 LDA 的结果显然是最差的, 远远的低估了质子转移的势垒。PBE 和 optB88+vdW-DF 的方法结果接近因为它们都是 GGA 近似, 而且可以看出范德华力对于这个过程并没有太大的作用。PBE 跟 DMC 相比还是低估了 50% 以上质子

转移的势垒。HSE06 的结果接近 RPA 的结果，但是这两种方法跟 DMC 相比也低估了 25% 的离解势垒。PBE 对于质子转移势垒的低估正好部分的解释了路径积分分子动力学模拟与实验的不符合。由于计算能力的限制，目前要对于 HSE06、RPA 甚至 DMC 这样高精度的方法使用路径积分分子动力学模拟几乎是不可能的。而 PBE 精度与忽略核量子效应带来的部分误差相消使得 PBE+MD 的组合得到的结果比 PBE+PIMD 更好，于是后面的部分主要使用 PBE+MD 的模拟来研究相 IV 的熔化等性质。

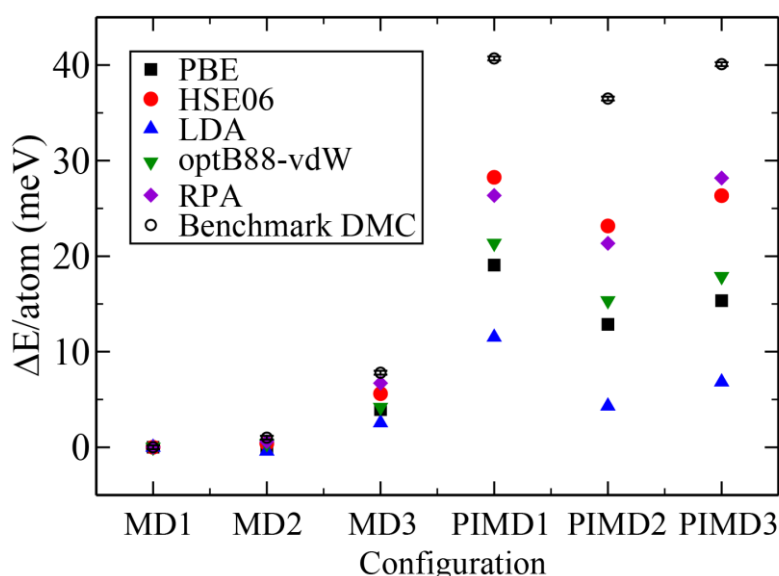


图 3-15 使用不同的计算方法对于不同结构的总能量计算比较。横坐标代表六个不同的瞬时结构，分别有三个取自分子动力学模拟和另外三个取自路径积分分子动力学模拟。扩散量子蒙特卡罗 (DMC) 方法作为标准，由 Dario Alfe 教授提供。

第一性原理路径积分分子动力学模拟表明在 300GPa 左右发生一个从 *Pc* 到 *Cmca* 的相变。图 3-14 是 310GPa 和 330GPa 下模拟的各层的对关联函数。因为是从混合分子相 IV 出发的模拟，在没有发生相变之前，两层应该分别对应强分子层和弱分子层。而现在 310GPa 和 330GPa 下，两个分子层几乎一样，都是变成了弱分子层。这就表明在模拟过程中直接发生了相变。

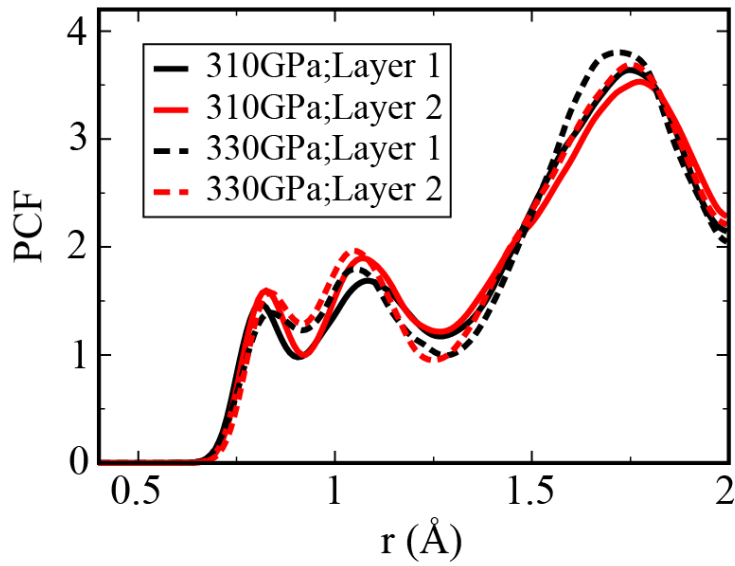


图 3-14 室温下的 310GPa（实线）和 330GPa（虚线）时第一性原理路径积分分子动力学模拟的对关联函数。黑色和红色分别标记初始结构相 IV 的强分子层和弱分子层。

3.3.3 相 IV 的熔化

这种分层的混合分子相的结构是与温度相关的，为了研究清楚这种相是否会随着温度的升高而发生结构相变，本文对 250GPa 相 IV 在 300K 温度以上进行分子动力学模拟，并将强弱分子层的对关联函数分别计算出来（图 3-16）。

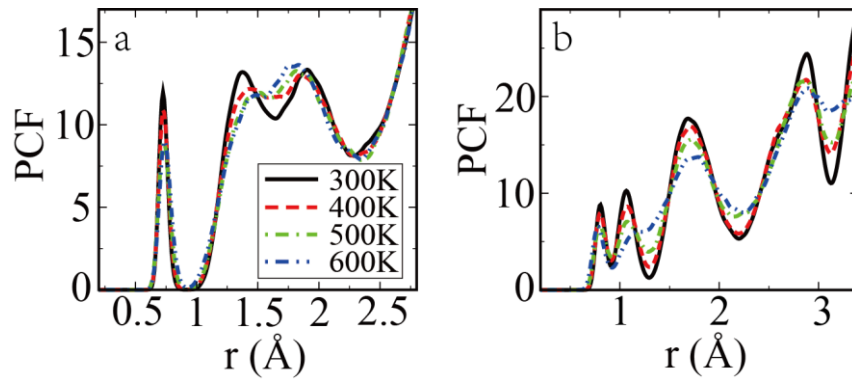


图 3-16 235GPa 不同温度时的对关联函数，(a) 为强分子层，(b) 为弱分子层。

对于强分子层，在温度从 300K 一直升高到 600K 的过程中，强分子层的结构变化并不大，分子键长也几乎不变，温度升高的效应只是增大了温度涨落，使得键长的分布更宽。而对于弱分子层，第二个峰逐渐消失，并且分子键长有增强

的趋势，这预示着弱分子层中的分子间耦合减弱，分子可以更容易的在三维空间选装，扭曲的石墨烯平面结构被破坏。两层结构随着温度的变化预示着在 250GPa 时这种混合分子相会熔化到分子液体。如果将模拟温度进一步升高的 800K 时，确实可以发现混合分子相熔化为分子液体。

直接通过升温法得到的熔点并不准确，存在很大的迟滞效应，所以本文进一步采用两相法模拟来得到体系的熔化温度（图 3-17）。如图所示，将在体系中放置一般的液态粒子和一半的固态粒子构成一个超原胞。当模拟温度高于体系的熔化温度，平衡以后体系会熔化为液态（浅灰色）。650K 时它的对关联函数如红色线所示为液态特征的径向分布函数，第一个峰位代表这种液态是一种分子液态。相反当模拟温度为 625K 时，体系经过 2ps 左右会结晶成固体，黑色线是固体的对关联函数，有明显的长程有序性。这样的方法可以快速的夹出熔化温度的区间。越接近熔化温度，也就是越接近固液两相共存，这种方法需要的达到平衡态的时间可能越长，所以本文并没有进行更多的模拟使得系统达到两相平衡，而是把熔化温度的误差要求定位 25K。为了排除初始结构选取的问题，本文研究中使用了多组初始结构并且进行了充分的预平衡。本文的研究体系中包括 432 个氢原子，根据以前的结果，这么大的体系已经足够使得熔点的误差在 25K 以内。

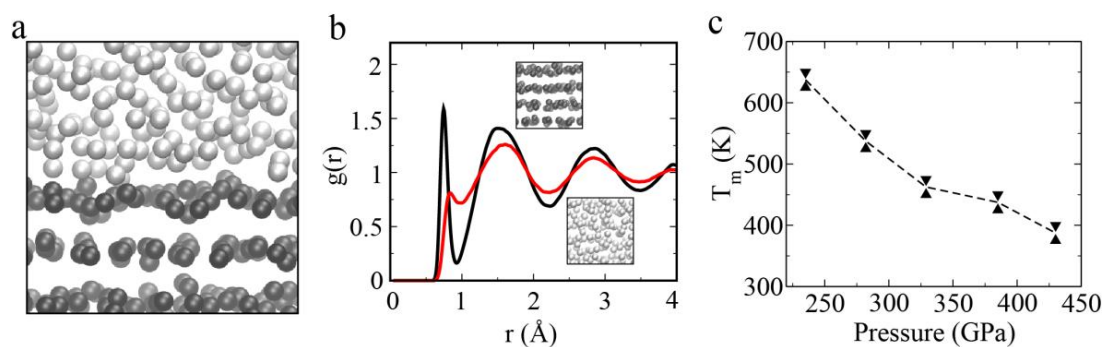


图 3-17 a, 两相法模拟的初始结构示例，灰色是液态粒子，黑色实固态粒子。b, 235GPa 时角向积分的对关联函数（液态时等价于径向分布函数），红色是 650K，黑色是 625K。c, 熔化温度随着压强的变化（虚线），下三角和上三角分别标记熔化温度的下限和上限。

3.4 氢的液液相变及临界点

3.4.1 液液相变、临界点与 Widom line

为了更好的确定液液相变的性质，本节引用了 Widom line 的概念来描述相变。在连续相变发生的位置，随着压强变化的物理响应函数在恒定温度下表现出一个峰形，当这个相变点越靠近临界点，这个峰会变得越来越大。人们可以根据这个峰的位置确定连续相变的转变点，这些点连起来得到的线就是 Widom line。不同的响应函数可能会得到不同的 Widom line，而这些 Widom line 最终都会汇集到临界点。所以可以通过求两条以上的 Widom line 确定临界点的位置。Widom line 的方法最初被应用于研究超冷水中的液液相变^[161-164]，最近也被应用到其他体系^[165-167]。

根据统计物理理论，当一级相变发生的时候，体系的体积 V 是压强 P 的不连续函数。也就是说在 $V-P$ 相图上一级相变转变点处 V 会有一个突然的跳变。一级相变的终点为一个二级临界点，在临界点以上的超临界区，体积 V 是压强 P 的连续函数。要定出临界点的位置，可以沿着不同温度的等温线找出体积 V 从跳变的区域转变为连续变化的区域。除此之外，还可以通过研究超临界区的液液相变的 Widom line 找到临界点。

3.4.2 氢的液液相变的第一性原理模拟

Morales 等人通过基于 PBE 密度泛函的第一性原理分子动力学模拟发现了在 2000K 左右会出现临界点。本节使用第一性原理分子动力学主要研究 2000K 以上的超临界区，在每一个温度下都沿着等温线进行了超过 20 个第一性原理分子动力学的模拟。从图 3-18a 中可以看出在 2500K 时体积随着压强是连续变化的。除了体积之外，其他的物理量比如电导也是随着压强的变化而变化的。电导由随机选取的 50 个第一性原理分子动力学中的平衡态构型并计算得到。对于每一个特定的结构，密度泛函理论计算可以给出其频率依赖的宏观介电函数 $\varepsilon(\omega)$ ^[168]。电导可以通过 Kubo-Greenwood 方程得到^[169-170]。

$$\sigma(\omega) = \omega \times \frac{\text{Im} \varepsilon(\omega)}{4\pi} \quad (3.6)$$

直流电导可以近似的取频率 $\omega \rightarrow 0$ 的极限。沿着 2500K 等温线，直流电导从 59GPa 时的几 $(\Omega\text{cm})^{-1}$ 连续的增长到 79GPa 时 $5000(\Omega\text{cm})^{-1}$ (图 3-18b)。这与实验上测量的电阻下降了四个数量级基本一致。本节还研究了氢液体中分子的分解率随着压强的变化 (图 3-18c)。研究中首先人为规定原子间距离小于 0.8 埃为构成一个分子，反之则认为其处于原子态 (当截断距离取 0.73 到 0.87 时，相变点并不随着截断半径的改变而改变)。研究表明在 2500K 时分子率也是随着压强是连续变化的。

进一步根据等温线上体积和压强的关系计算等温压缩系数 κ_T 。

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T \quad (3.7)$$

κ_T 随着压强变化时存在一个极大值，比如 2500K 时极大值出现在 72GPa。等温压缩系数的极大值就代表着体积随着压强变化最快的位置 (图 3-18d)。

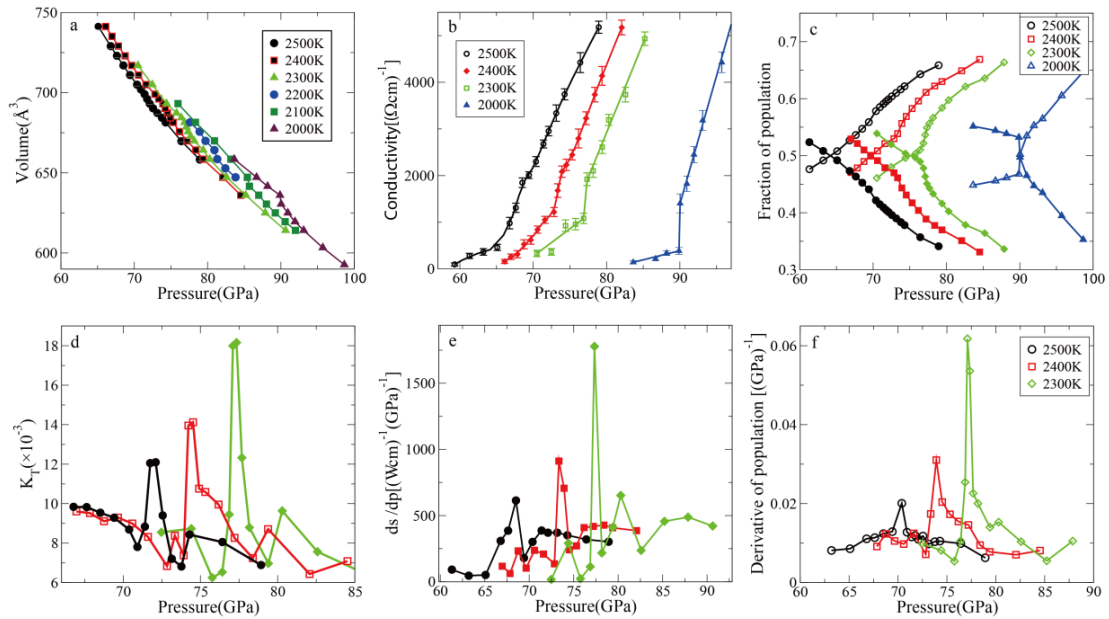


图 3-18 液态氢中沿着等温线的物理量随着压强的变化。a, 体积随着压强的变化; b, 直流电导随着压强的变化; c, 分子率(实心)和离解率(空心)随着压强的变化。(d-f) 2300K、2400K 和 2500K 时各物理量的响应函数随着压强的变化。D, 等温压缩系数 κ_T ; e, 电导对压强的导数; f, 离解率对压强的导数。

另外电导随着压强的响应函数 $d\sigma/dP$ 也在 68GPa 的位置也出现一个极大值 (图 3-18e)。分子率对压强的微分极大值出现在 70GPa (图 3-18f)。这表明在一级相变的超临界区, 不同的响应函数在不同的压强处存在极值。在以前的文献中人们有时候把氢的液液相变叫做分子液态到原子液态的相变, 有时候又把它叫做绝缘体到金属的相变, 这两种相变往往被混为一谈。实际上, 研究表明在超临界区分子-原子转变和绝缘体-金属转变可以不同时发生。

本节用同样的方法计算了 2500K 到 2000K 等温线上的体积、电导和分子率随着压强的变化关系。随着温度的降低, 体积、电导和分子率对于压强的响应函数的极值增大。而通过响应函数极大值确定的不同 Widom 线上的压强点则随着温度的降低而越来越接近。比如 2400K 时, 这三个响应函数的极大值点对应的压强的差别就明显小于 2500K 时。当温度降低到 2300K 以下时, 各响应函数极大值趋向于发散, 这就代表体积、电导和分子率随着压强的变化出现跳变。所以在 2300K 以下, 相变表现为一级相变。在 2300K 以上不同响应函数极大值之间的偏离也在 2300K 以下汇合到一起 (2300K, 77GPa)。在一级相变区, 不同的响应函数发散的位置也是相同的, 表明不同种类相变 (比如分子-原子相变和绝缘体-金属相变) 在一级相变区是同时发生的。

3.4.3 氢的液液相变、临界点及原子核量子效应

本文还计算了 500K、600K、800K 时的液液相变转变点, 并将得到的结果与之前文献中其他方法的报道绘制在一起 (图 3-19)。在 2300K 以下是一级相变区, 各相应函数在相变点发散。在 2300K 以上是超临界区, 每一个响应函数的极值对应一条 Widom line, 多条 Widom line 在临界点汇聚。本文的研究首先解释了实验与理论的不一致, 实验上在 3000K 观测到了连续相变, 这与本文结果相符, 因为 3000K 属于超临界区, 响应函数是不发散的, 体积、电导等参数都是连续变化的。而在低于 2300K, 研究发现了一级相变, 这也与之前的理论工作相符合。通过计算超临界区的 Widom line 能够更加精确的确定临界点的位置, 并且证明在超临界区不同的液液相变可能出现在不同的压强。比如当压强增加, 电导会先增大, 发生绝缘体-金属相变, 而此时氢的分子态还没有完全离解, 继续增加压强才会出现分子-原子液液相变。

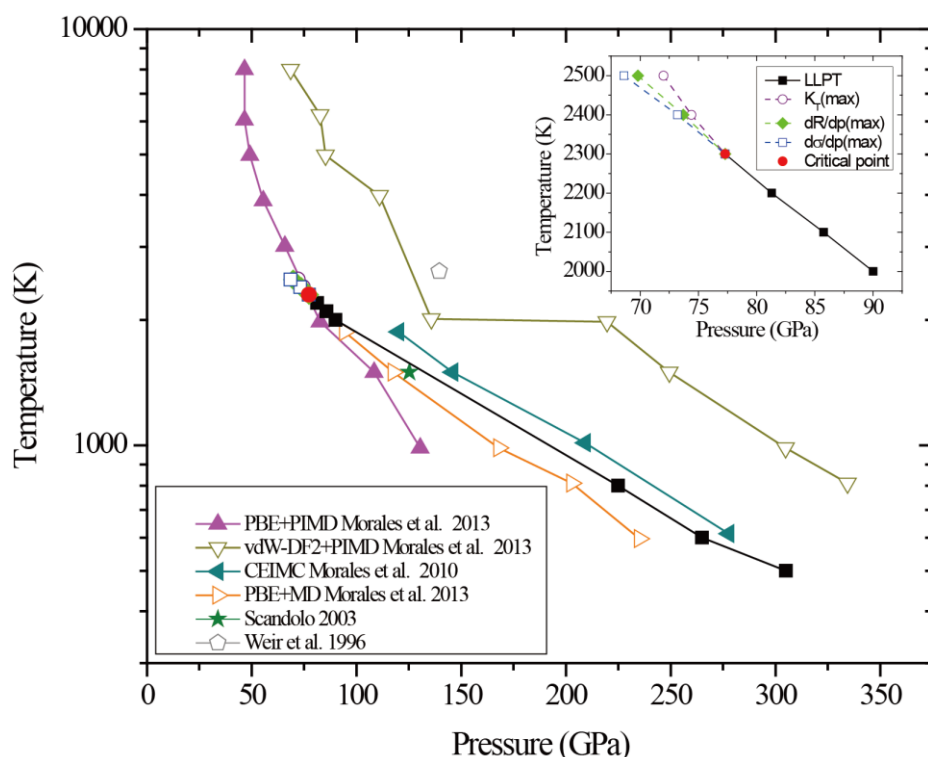


图 3-19 高压下氢的液液相变线，其中左下角标记了来自相应文献的数据^[1,39,40,171]。插图是液液相变临界点区域的放大。黑线是一级相变线，红点是临界点，虚线是三个响应函数的极值得到的 Widom 线。

需要注意的是本节的计算中采用的加压方式是等温压缩，而冲击波实验中压强的产生是准等熵过程。所以本节计算得到的转变点与实验上并不能直接比较。另外 PBE 的不精确性和原子核的量子效应也都会对相变的计算产生影响。根据上一节中的讨论，PBE 会高估氢分子的离解能力，而原子核的量子效应常常会促使氢分子更容易离解。所以这两部分的误差使得本节的模拟结果中存在部分的误差相消。Morales 等人的模拟结果也展示了 PBE 的不精确性和原子核量子效应的影响。

3.5 氢的相图

最后将以上所有结果汇总到整个氢相图中（图 3-20）。氢的相图通过熔化曲线和金属性相变线可以被分割为四大区域。在低压低温区域氢的凝聚态形式为分

子固体，分子固体具有多种相，目前在实验上已经被确认的有 I、II、III、IV^[32]，相 V 是比相 IV 在更高压强下出现的分子相。分子相的氢的熔化温度在 65GPa 左右达到极大值，然后其随着压强的升高而降低^[35,152]。在 200GPa 到 450GPa 范围内的熔化温度曲线保持了这种规律。由于计算能力的限制，本章在这个压强范围内计算熔化温度时没有引入原子核的量子效应修正，使得熔化温度偏高。如果考虑原子核的量子效应会使得熔化温度降低几十 K，那么该熔化温度曲线非常好的延续了低压下的实验和计算结果。

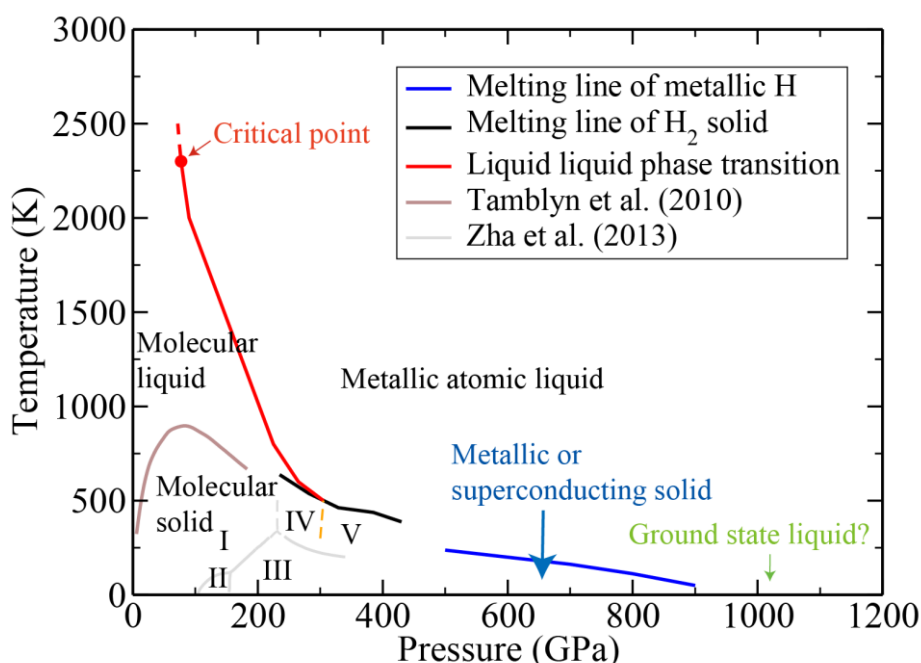


图 3-20 氢的相图。蓝色线是 500GPa 以上金属氢的熔化温度曲线；黑色线是 200 到 450GPa 之间分子固态的熔化温度曲线；棕色是 200GPa 以下的熔化曲线^[152]。红色线是液液相变线，圆点表示临界点。灰色线表示相 I、II、III 和 IV 之间的边界^[32]。橙色虚线为估算的相 IV 和相 V 的分界。

在更高的压强下氢的固态相的结构仍然未知，理论计算预测大概在 500GPa 以上，氢分子会被离解，成键的电子成为游离态，氢具有类似于碱金属的状态，固态氢的形式为金属性的原子相。超导温度的计算和熔化温度曲线的计算表明在 500 到 900GPa 范围内的金属氢固体是超导的。这种超导固体的熔化温度曲线也是随着压强的升高而降低。虽然这种超导或者金属性的固态氢与绝缘的分子固

态氢具有完全不同的结构，但是其熔化温度却保持了很好的连续性。在 900GPa 以上，氢成为一种 Ashcroft 等人提出的极低温度金属液体状态，这种液体甚至可能保持到零 K 温度^[17,18,154]。

当固态氢升高温度时，氢会熔化为液态。氢的液态也跟固态相似具有两种主要的形式，分别是氢分子液体和金属性的氢原子液体。这种氢分子液体向氢原子液体的转化与金属性的转变几乎同时发生。当温度不是很高的时候，这种氢的液液相变为一级相变。这种一级相变的起点是相 IV 和相 V 的分界线。相 IV 是一种半导体性的混合分子层状固体，而相 V 被认为是导电的弱分子层固体。这也表明固液金属性相变之间有密切的联系。当温度升高，这个一级相变的临界点为 2300K，在临界温度以上氢的液液相变表现为连续相变。

需要注意的是本章中的模拟并非是足够精确的，在计算液液相变和熔化温度时都采用了PBE密度泛函理论，同时在某些相变分界线的计算中由于计算能力的限制没有考虑原子核的量子效应。虽然这两种计算的误差存在部分程度的相互抵消，但是这种相互抵消并没有一个定量的结果来表征。总的来说本章中提出的相图还不是精确的结果，更精确的计算和实验验证还需要大量的工作来补充。

3.6 本章内容总结

本章通过基于密度泛函理论的分子动力学和路径积分分子动力学模拟对氢相图进行了系统的研究。研究表明氢原子核量子效应导致的高压下金属氢的熔化温度随压强增大而迅速降低的规律，研究还发现高压固态金属氢具有很高的超导转变温度，并且从计算上支持了Ashcroft等人提出的低温液体氢的假说。本章中还对氢的相IV进行了全量子化的模拟，预测了氢的相IV向氢的相V的转变，并计算了这个压强范围内的氢的熔化温度。本章中还介绍了Widom line概念，并通过它重新计算并系统的研究了氢的液液相变的规律，回答了多年来长期存在的关于液液相变是一级相变还是连续相变的争论，并且准确的计算出了其临界点。本章最后一节综合了这几部分的工作以及前人对氢相图的研究成果，对氢相图进行了重新整理和补充拓展。

第四章 水在盐表面吸附的第一性原理研究

本章主要讨论水分子在氯化钠薄膜表面的形貌和物理性质。通过第一性原理计算,本章研究了单个水及水团簇的吸附结构,建立了水在氯化钠薄膜表面的吸附模型。研究结果证实了扫描隧道显微镜实验中观察到的水分子和水团簇吸附结构的高分辨图像所对应的原子构型,并且揭示了一种在绝缘体薄膜表面的针尖辅助的新的扫描隧道显微镜成像机制。同时研究还发现在盐表面会形成一种含有大量 Bjerrum-D 型缺陷的四方的二维冰层,这种冰层的生长模式是通过一种新的桥连机制将水分子四聚体团簇连接起来。利用盐表面稳定的水分子四聚体团簇,本章研究了水盐表面水分子四聚体团簇中的量子隧穿过程并介绍了通过扫描隧道显微镜针尖来增强这种隧穿过程从而实现对四聚体手性的调控。最后一节将讨论盐表面水分子及团簇吸附结构的振动及同位素量子效应。

4.1 引言

水和盐都是生命过程中不可或缺的物质^[172]。水与盐的相互作用在包括表面科学^[41,173], 水溶液化学^[174,175], 环境科学^[176,177]等领域有着重要的学术和应用价值。人们对于水和盐的界面问题的研究也一直伴随着整个表面科学的发展。

氦散射、低能电子衍射和光谱方法是常用的探测表面水结构和成键信息的实验方法。人们能够通过低能电子衍射和氦散射实验技术探测水分子吸附结构的周期性及对称性,但是这些水分子层的微观吸附结构还存在争议^[178-181]。最初人们认为水的吸附构型是(1×1)的吸附,后来人们逐渐发现盐表面的冰层具有(4×2)的吸附结构,并且吸附结构会随着水浓度的改变和电子束强度的变化而改变。

扫描隧道显微镜(STM)是一种能够实现对分子轨道选择性成像的工具并且能够实现亚分子级的空间分辨率。虽然 STM 技术在过去的几十年取得了巨大的发展,尤其是在金属表面对水分子进行成像^[45,48,53,182-189]。然而由于水分子的轨道和金属衬底之间的耦合,水分子的轨道被展宽和扭曲,所以在以往的实验中单个水分子在 STM 成像中往往只是表现为一个圆斑而很难分辨出其内部结构。再

者由于水分子的轨道远离费米面, 直接通过电子共振隧穿来探测水分子的轨道要求在实验中使用很高的偏压, 而在相应的偏压下水分子会变得非常不稳定, 又大大增加了成像难度。随着薄膜生长技术和 STM 技术的发展, 在盐等绝缘体表面进行 STM 实验已经可以被实现^[49]。但是要实现单个水分子的更高分辨的成像还是一个巨大的挑战^[190]。

人们通过第一性原理计算也预测了各种水分子浓度时的吸附构型^[191-193]。然而, 无论是小到单分子的吸附还是大到冰层的形成, 始终缺乏强有力的实验验证和精确的计算结果。由于吸附结构的不确定性, 人们很难在计算上进一步的研究水分子的振动、氢键网络、质子运动等微观过程。另一方面, 通过分子动力学的模拟, 人们对盐的溶解和水分子的扩散等问题有了更深的认识^[194-198]。总的来说更准确的对水和盐相互作用的描述及更精确的水的吸附结构的确定需要进一步研究, 尤其是实验和理论的合作研究。

4.2 计算模型

本章中使用 VASP 软件^[147]包来进行密度泛函理论计算研究水在氯化钠表面的吸附。计算采用基于 optB88 交换关联泛函的 vdW-DF 方法来考虑范德华力相互作用^[100-101], 范德华力对于分子在表面的吸附能有显著的贡献。计算中还采用了投影缀加平面波赝势法^[112]并选取 550 电子伏特的能量截断。另外, 研究中也考虑了 PBE^[91]、LDA 和 PW91^[89]等交换关联能和超软赝势^[110]来作对比计算。为了在密度泛函理论计算中能够包括金衬底和氯化钠薄膜体系, 模型中将一个氯化钠 (001) (2×2) 原胞叠加到经过 5% 拉伸的金 (111) 的 $\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ 原胞之上。为了同氯化钠的正方形原胞匹配, 金 (111) 的 $\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ 原胞的角度也从 82 度被改变为 90 度^[199]。计算中采用四层金原子层作为衬底同时选择二层氯化钠层作为氯化钠薄膜。氯化钠的层数和晶格常数都与实验保持一致。在做结构弛豫的过程中下层的氯化钠层被固定。在垂直于表面方向采用 15Å 以上的真空层。计算中采用的针尖由金原子来模拟。计算中还考虑了不同的形状的针尖以及由一个氯离子修饰的针尖。

吸附能定义为衬底和吸附分子独立的总能与吸附后结构的总能之差。

$$E_{ads} = \frac{1}{n} \{ E[(NaCl(001))_{relaxed}] + n \times E[(H_2O)_{gas}] - E[(NaCl(001) + nH_2O)_{relaxed}] \} \quad (4.1)$$

其中，第一项能量为纯净衬底弛豫以后的总能，第二项为单个气态水分子的总能，第三项为水吸附在衬底上以后整个系统弛豫以后的总能。对于多个水的吸附，可以进一步定义吸附能中的部分贡献来自于水分子形成氢键以后减小的能量，即水-水相互作用能 E_{ww} 。

$$E_{ww} = \frac{1}{n} \{ n \times E[(H_2O)_{gas}] - E[(nH_2O)_{network}] \} \quad (4.2)$$

剩下的部分为水分子和衬底的相互作用能。

$$E_{ws} = E_{ads} - E_{ww} \quad (4.3)$$

4.3 单个水分子在盐表面吸附研究

4.3.1 单个水分子的吸附结构

通过计算可以得到不同大小的吸附团簇的吸附能并且预测出最稳定的结构。图 4-1 和表 4-1 分别列举了五种相对比较稳定的单个水分子的吸附构型。研究发现当不考虑金属衬底时图 4-1c 中的平坦结构是相对比较稳定的，而金属衬底的引入使得直立（图 4-1a）或者倾斜（图 4-1b）的结构更加稳定。这种最稳定的直立吸附构型中水分子平面与氯化钠表面垂直，其中一个氢键指向氯原子而另一个指向表面外。

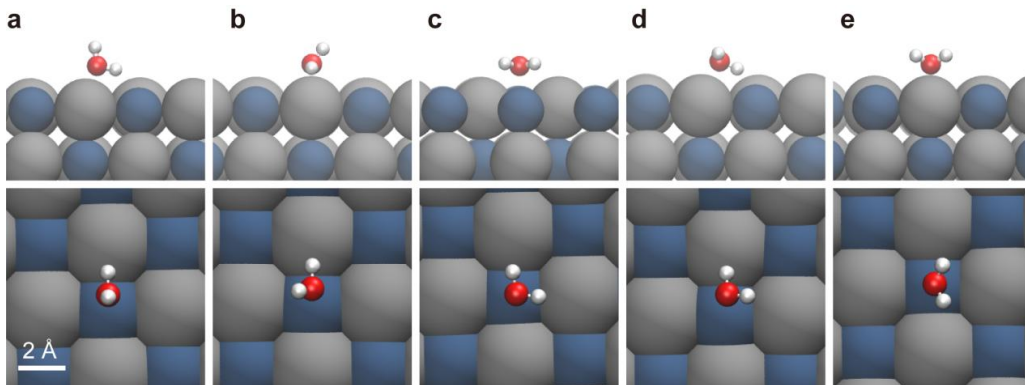


图 4-1 单个水分子吸附在氯化钠表面时五种稳定的构型的侧视图和顶视图。表面上蓝色原子为钠，灰色原子为氯；吸附的分子中红色原子为氧，白色原子为氢。

表 4-1 图 4-1 中五种吸附构型的吸附能，分别考虑没有金属衬底时的吸附能和有金属衬底时的吸附能。

吸附能 (meV)	a	b	c	d	e
E_{ad} (有金衬底)	493	494	479	474	457
E_{ad} (无金衬底)	454	469	472	451	435

这种直立的结构也在低温扫描隧道显微镜实验中得到验证（图 4-2）。因为考虑了范德华力这种长程关联相互作用，所以虽然氯化钠薄膜有两层约 5.5Å 厚度，但是金衬底对吸附还是有几十 meV 的贡献。这与之前在没有金属衬底的纯氯化钠表面的研究工作是不一样的，在纯氯化钠固体表面平坦的结构更加稳定^[191-192]。

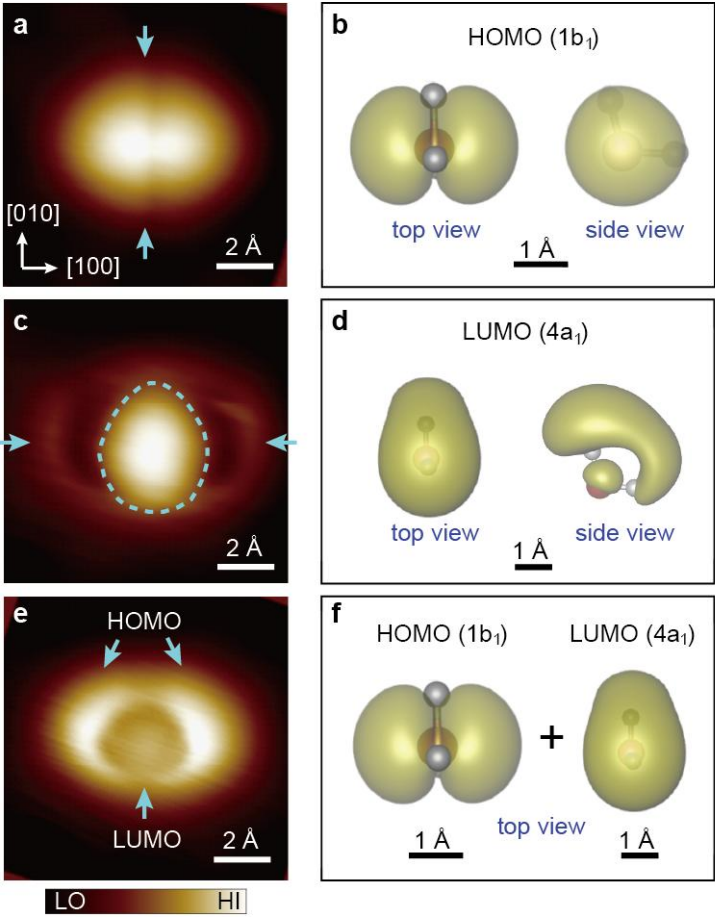


图 4-2 单个水分子的轨道成像。a、c、e，水分子 HOMO、LUMO 和 HOMO+LUMO 的高分辨 STM 成像(a:V=100 mV, I=500 pA; c: V=-100 mV, I=800 pA; e: V=-50 mV, I=550 pA)。b、d、f，计算得到的水分子的 HOMO 和 LUMO 轨道形状（费米面上下轨道尾部 1eV 能量区间内的部分电荷密度等高面）。

图 4-2a 为实验上通过高分辨扫描隧道显微镜成像得到的单个水分子的轨道图，将它与理论计算得到的单个水分子的电荷态密度图相比较，可以发现这种图像对应于直立吸附结构的最高占据态分子轨道（HOMO）。如果将实验偏压改变符号，可以得到如图 4-2c 所示的图像。计算表明图 4-2c 对应于水分子的最低未占据态轨道（LUMO）（图 4-2d）。在介于两者之间的条件下，实验上还观察到 HOMO 和 LUMO 同时出现的图像（图 4-2e,f）。

4.3.2 针尖辅助的扫描隧道显微镜成像机制

上节中展示了扫描隧道显微镜对单个水分子的轨道进行的成像，然后它的成像机制并不清楚，传统对于扫描隧道显微镜成像原理的理解并不足以解释这些图像。图 4-3 展示了水分子吸附在氯化钠薄膜表面时的投影态密度，体系的费米面落在水分子的 HOMO 和 LUMO 轨道带隙之间，且离两种轨道的能量间隔都在 2eV 以上。要探测水分子的轨道只可能在较低的偏压下进行，因为过高的偏压足以使水分子变得不稳定^[200]。而现在这种情况下费米面附近没有水分子的态密度就表明不能使用较低的偏压来探测水分子的轨道。那实验上在低偏压条件下观测到的水分子轨道图的来源究竟是什么？

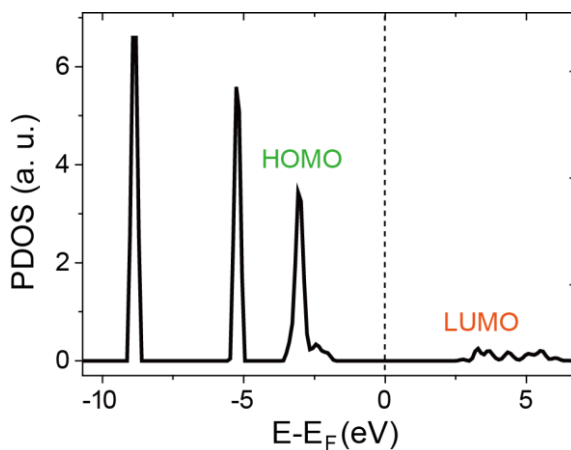


图 4-3 不考虑针尖时计算得到的氯化钠薄膜（001）表面水分子的投影态密度。

经过对实验模型的分析，本文提出了一种针尖诱导的 STM 成像机制。在实际的测量中，STM 的针尖不仅仅能起到一个探测的作用，有时候针尖态和分子轨道之间的耦合也会影响到分子的轨道和态密度^[201]。当在计算模型中考虑了高

度为 $3\text{\AA}$ 的金针尖时（图 4-4），水分子的 HOMO 和 LUMO 轨道被大大的展宽并且向费米面附近移动，根据 Newns–Anderson 模型这种展宽和位移来源于分子态和金属针尖态的耦合^[202]。这种耦合是一种弱耦合而不存在很强的轨道杂化，所以水分子的轨道形状能够保持的较好。

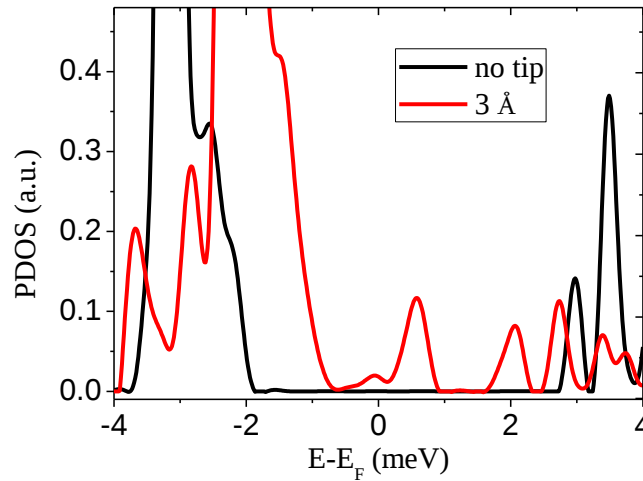


图 4-4 没有针尖和有针对性时的水分子投影态密度。针尖高度表示针尖顶端原子与水分中氧原子中心之间的垂直距离。

图 4-5a 展示了不同高度的针尖对于费米面附近的水分子态密度的影响，当针尖高度为 $4\text{\AA}$ 时费米面附近已经有相当多的水分子态。通过看相应能量区间内的电荷密度分布可以知道 -0.5eV 和 0.6eV 的态密度主要是来源于 HOMO 和 LUMO 轨道的贡献。随着针尖位置的降低，水分子态与针尖之间的耦合增强，费米面附近的水分子 HOMO 和 LUMO 态均得到增强。

STM 实验上测量得到的 dI/dV 谱与计算的态密度定性符合的比较一致（图 4-5b）。正偏压的时候 HOMO 态向费米面附近产生一个长的拖尾，而 LUMO 态则出现在 -0.15eV 附近。随着针尖高度的降低，相应的水分子轨道态密度增大。由于针尖形状的不确定性和金属针尖中的镜像电荷与水分子的轨道之间的长程电子相互作用，实验上的 dI/dV 谱线与计算得到的态密度的能量范围并不一致^[203]。

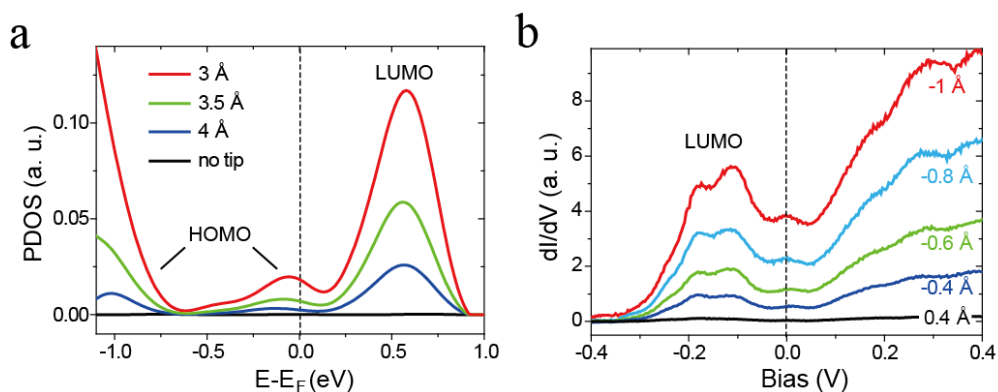


图 4-5 a, 不同针尖高度时在费米面附近处的水分子投影态密度。b, 不同针尖高度时 STM 测量得到的 dI/dV 谱线, 相对高度取参考位置 ($V=100$ mV, $I=50$ pA)。金属衬底和针尖之间的直接隧穿作为背景被扣除掉^[190]。

根据 STM 实验的设置 (图 4-6), 似乎是在合适的负偏压的时候有机会探测到水分子轨道的 HOMO 而在正偏压的时候探测到 LUMO。然而由于系统中氯化钠薄膜的存在和针尖与水分子之间的耦合, 水分子轨道被针尖的费米面钉扎住而不是金属衬底的费米面。所以实际情况下针尖起到了一个纳米衬底的作用而衬底的作用相当于探测针尖。这种针尖与衬底的角色互换使得在正偏压时探测到的是 HOMO 而在负偏压是探测到 LUMO。针尖和水分子的耦合能够改变水分子在费米面处的态密度。因为水分子在氯化钠表面的吸附能很大, 所以水分子的分子构型不会被破坏。同时氯化钠薄膜的存在使得金衬底与水分子轨道之间的耦合减弱, 水分子轨道能够保持的比较好。

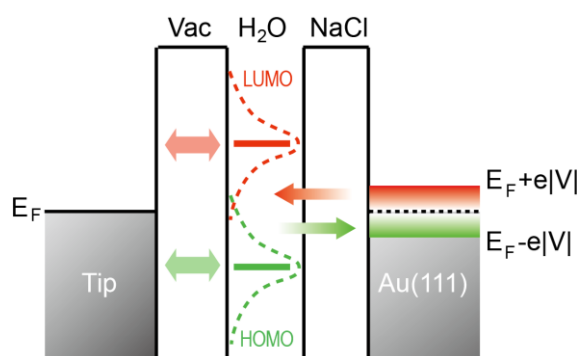


图 4-6 双能级单分子结的模型, HOMO 和 LUMO 与针尖的耦合分别用绿色和红色的双箭头表示, 使得 HOMO 和 LUMO 表现为洛伦兹线性的展宽。单箭头表示电子的隧穿方向。

4.4 水分子团簇在盐表面吸附研究

4.4.1 水分子团簇的吸附研究

之前已经有一些文献报道了对于氯化钠表面水分子团簇的吸附构型的计算研究,在以往的研究中被讨论最多的都是类似与体态冰中起伏的环状结构,而且比较普遍的认识是四个以上的水分子团簇要更加稳定^[242]。本文计算了不同水分子数目构成的团簇在氯化钠薄膜表面的吸附。研究发现一、二、三个水分子构成的水分子团簇吸附能较小(图 4-7)。四个以上的水分子构成的团簇更加稳定,因为他们能够通过形成环状形成足够多的氢键。在极低温和很低的水分子注入浓度条件下的 STM 实验中,研究发现在氯化钠薄膜表面观测到很多单个水分子的吸附。如果在 77K 下注入更多的水分子,STM 实验观测到了更多的小团簇是四方形四聚体的吸附结构,这与计算结果一致^[190]。

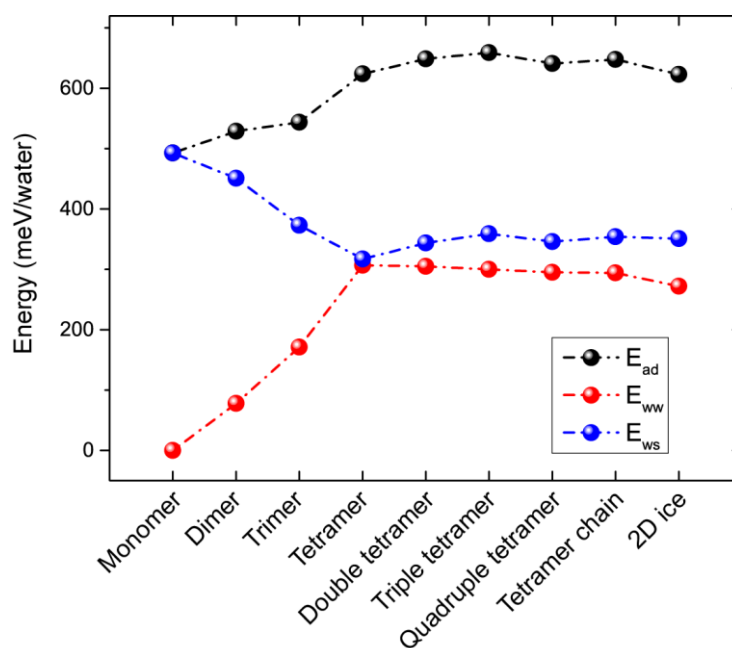


图 4-7 各种水分子团簇吸附结构的吸附能 E_{ad} 、水水相互作用 E_{ww} 和水与表面相互作用 E_{ws} 。

本文得到的结构与之前文献中报道的四聚体中的最稳定构型并不一致^[192]。本文提出的构型是一种平坦的构型,每个水分子分别吸附在钠离子上方形成等高

的正方形，高度约 2.35 埃，氧氧间距大约为 2.78 埃。除了指向相邻氧原子的氢键，每个水分子剩余的一个氢都是倾斜 50 度左右指向平面外（图 4-8a,b）。之前的文献报道的结构是一种起伏的结构（图 4-8c,d），这种结构中水分子分别吸附在钠离子和氯离子上方。在氯离子上方的水分子的一个氢向下指向氯离子，该水分子距离氯化钠表面约 3 埃。吸附在钠离子上方的水分子高度为 2.46 埃。

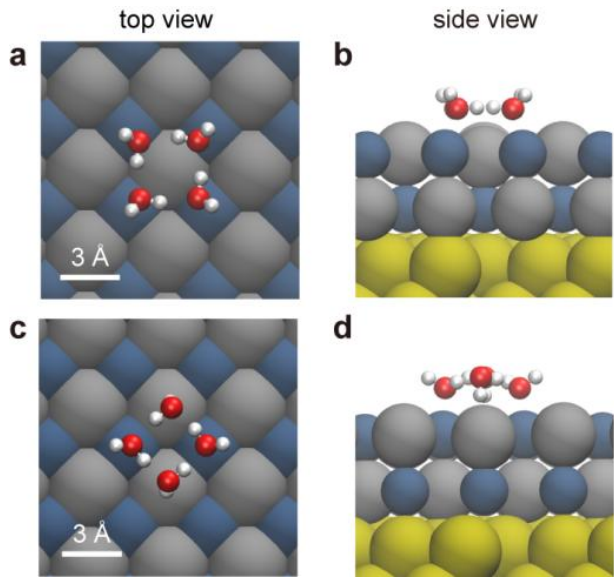


图 4-8 平坦四聚体结构与起伏四聚体结构的顶视图与侧视图。

表 4-2 两种四聚体结构的吸附能。

能量 (meV/water)	平坦结构	起伏结构
吸附能 (有金衬底)	624	589
吸附能 (无金衬底)	671	601

本文对这两种结构的能量进行了重新计算，计算结果表明无论是否加上金属衬底，平坦结构的吸附能都要大于起伏结构（表 4-2）。对比不同泛函的计算结果可以看到范德华力对于这两种不同的四聚体结构的吸附能有不同的影响。表 4-3 列举了四组不同泛函对于这两种结构的计算。只有考虑了范德华力的 optB88+vdW-DF 方法能够得到平坦结构是更稳定的结论，平坦结构比起伏结构稳定 35meV 每水分子。而其他泛函对这两种结构的不同结果来源于对水与表面的相互作用的描述的差别。这种平坦的四聚体结构与实验合作者的实验观测相一

致，而起伏的四聚体结构并没有在 STM 实验中被观测到^[190]。

表 4-3 采用不同交换关联能对于两种四聚体结构吸附能的计算比较。(b) 代表之前文献中报道的起伏结构，(f) 代表本文中得到的平坦结构。

Energy (meV)		optB88-vdW		LDA		PBE		PW91	
$E_{ad}(f)$		624		857		486		560	
$E_{ww}(f)$	$E_{ws}(f)$	307	317	531	326	309	177	337	223
$E_{ad}(b)$		589		873		484		560	
$E_{ww}(b)$	$E_{ws}(b)$	275	314	498	375	277	207	306	254
$E_{ad}(f) - E_{ad}(b)$		35		-16		2		0	
$E_{ww}(f) - E_{ww}(b)$	$E_{ws}(f) - E_{ws}(b)$	32	3	33	-49	32	-30	31	-31

4.4.2 水分子四聚体团簇的手性识别

水分子团簇四聚体中吸附最稳定的平坦结构如图 4-8a,b 所示。实验上通过上节中提到的成像机制，可以对水分子四聚体团簇进行高分辨轨道成像。在考虑针尖效应的模型中计算水四聚体的投影态密度如图 4-9a 所示。再比较其轨道形状可以发现在费米面附近的态密度主要为 HOMO 轨道的贡献。实验合作者测量的 dI/dV 谱线也与本文的计算结果一致。

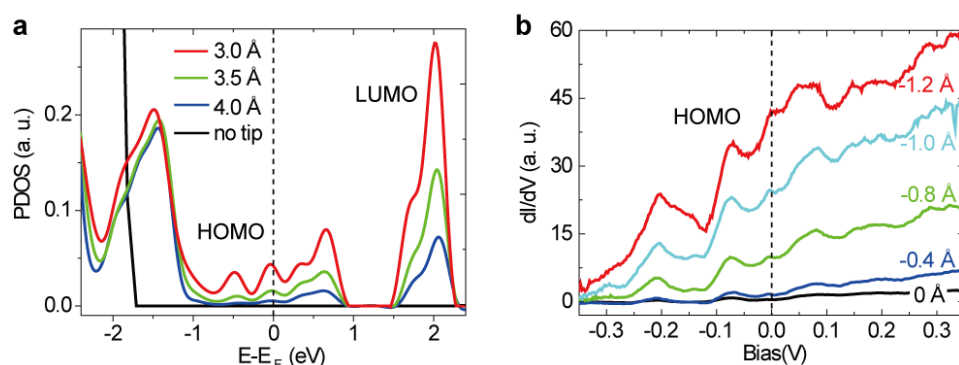


图 4-9 a, 不同针尖高度时在费米面附近处的水四聚体团簇的投影态密度。b, 不同针尖高度时 STM 测量得到的 dI/dV 谱线，相对高度取参考位置 ($V=100$ mV, $I=50$ pA)。金属衬底和针尖之间的直接隧穿作为背景被扣除掉^[190]。

特别值得注意的是这是一种环状的方型的四聚体具有两种方向的氢键指向，对应于两种手性。画出其 HOMO 轨道的态密度可以清晰的看到这两种手性特质直接反映在轨道的螺旋方向上（图 4-10a,b）。这种螺旋方向的区别可以通过高分辨率的 STM 轨道成像实验来分辨（图 4-10c-h）。

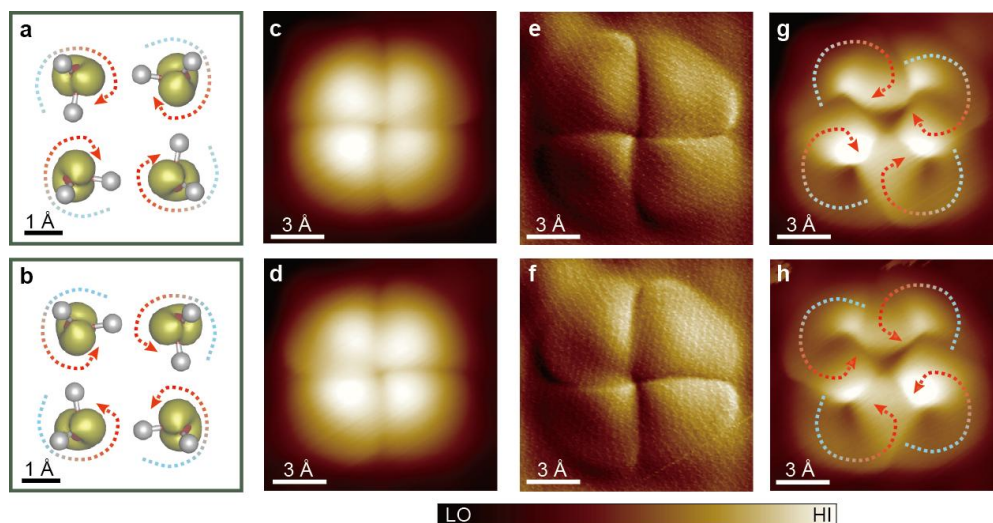


图 4-10 两种手性的水分子四聚体的轨道成像。a、b，水分子四聚体的 HOMO 轨道的部分电荷密度等值面和水分子团簇构型；c、d，HOMO 轨道成像（ $V=10$ mV, $I=80$ pA）；e、f，是 c、d 的微分图；g、h，增加针尖和水分子的耦合得到的 HOMO 轨道图（ $V=10$ mV, $I=140$ pA）^[190]。

4.4.3 水分子团簇的桥连生长

本文还计算发现四聚体团簇可以通过水分子桥连而形成^[243]。首先，两个四聚体团簇可以通过两个水分子的桥连形成图 4-11b 所示的结构。桥连的分子要比四聚体中的水分子高 $0.85\text{\AA}$ 。桥连水分子的一个氢氧键指向临近的氯离子从而形成一个弱氢键。另一个氢氧键为了满足水分子的氢氧键和孤对电子的四面体结构而指向斜上方。沿着同一个方向可以连续的将多个四聚体桥连成很长的链（图 4-11c）。桥连过程也可以形成二面的片状团簇（图 4-11d）。六个桥位水分子将四个四聚体连起来，其中整个片状团簇的边界上的桥位水分子的构型与链状是相同，中间的两个桥位水分子构成一种 Bjerrum-D 型缺陷。在缺陷形成的位置，两个桥连水分子分别有一个氢氧键指向中心的氯离子，水分子和氯离子之间的弱氢键相

互作用使得该氯离子被抬起了约 $0.5\text{\AA}$ 。这种氯离子上抬的现象与之前预测的在氯化钠溶解的过程中氯离子会先于钠离子被水分子离解的现象是一致的^[198]。

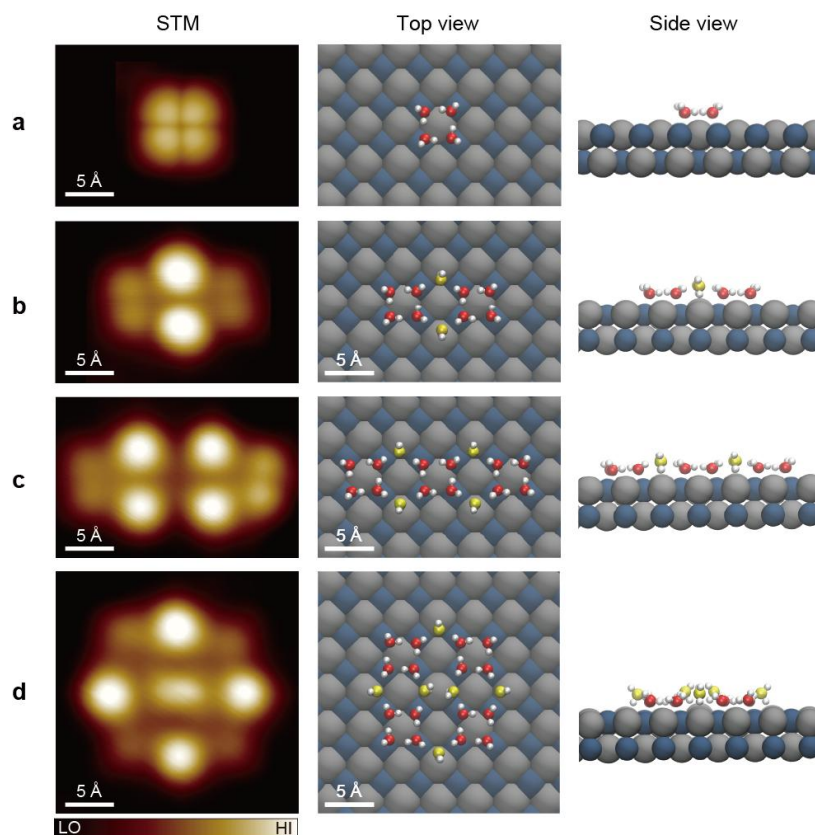


图 4-11 a, 单个四聚体水分子团簇; b, 双四聚体; c, 三四聚体; d, 四四聚体。第一列为 STM 图像, 第二、三列为计算得到的结构的顶视图和侧视图。

吸附能计算表明图 4-11 中展示的这几种团簇的吸附能都比较接近(图 4-7), 也就是说明基于水四聚体团簇的桥连机制并不会使得整个体系的平均吸附能有所下降, 所以这种桥连机制可以成为氯化钠表面冰层结晶的基本过程。以上提到的小分子团簇, 在扫描隧道显微镜 (STM) 实验中均被观测到。STM 的实验表明各种大小的团簇都会出现在氯化钠表面, 而这些大大小小的团簇都是可以通过桥连多个四方四聚体小团簇而形成。STM 图像中的亮斑就来源于这些桥位水分子的贡献, 因为他们比底下的四聚体水分子团簇有更高的高度。

从图 4-11d 中可以看出, 当四聚体以桥连的方式在表面同时沿两个方向生长时, 会在中间形成很多 Bjerrum-D 型缺陷。由于水与氯化钠相互作用比较强, 桥位水分子不仅与相邻两个四聚体团簇中水分子形成受主型氢键, 还能与衬底的氯

离子形成弱的失主氢键（图 4-12），这才能够克服形成 Bjerrum-D 型缺陷所需要的额外能量。

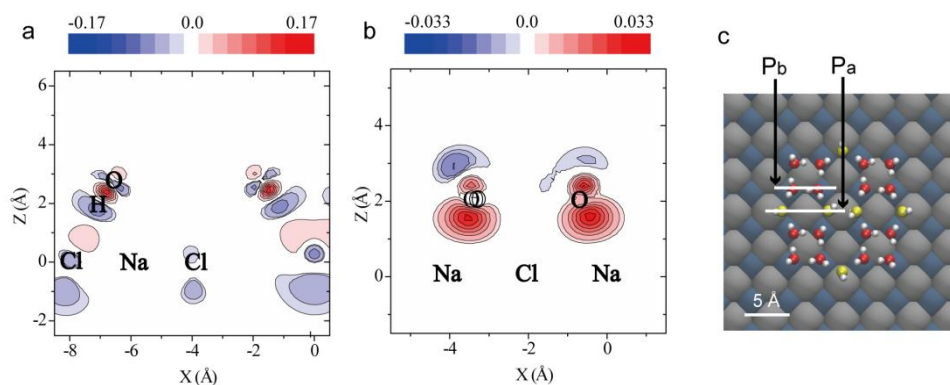


图 4-12 水团簇吸附前后的差分电荷密度截面。a、b 截面分别如 c 中 Pa 和 Pb 所示。

当氯化钠表面的水分子浓度足够高时，这种桥连的四方四聚体冰层将会覆盖大片的氯化钠表面，形成一种准二维的冰结构，这种冰结构与传统的冰结构最大的区别是它的基本单元是正方形团簇而不是正六边形的团簇（图 4-13a）。这种二维冰结构也是存在上下两个子层，下层为四聚体团簇，上层为两个桥连水分子构成的 Bjerrum-D 型缺陷。STM 实验中对大片的冰的成像图中的亮斑是来源于 Bjerrum-D 型缺陷处的两个桥位水的贡献（图 4-13b）。

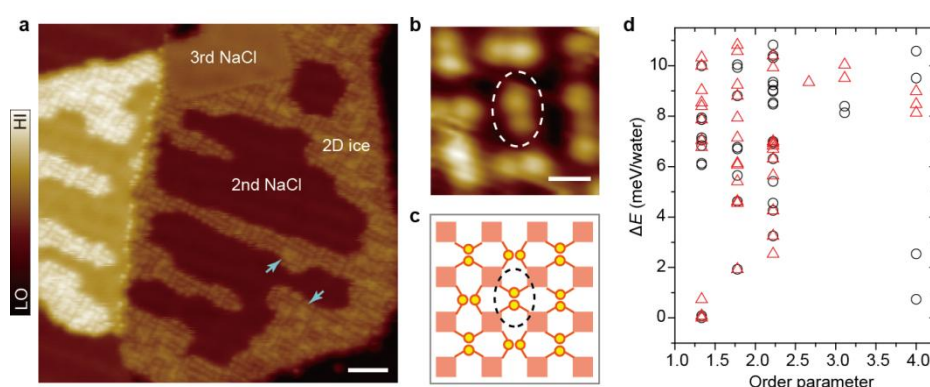


图 4-13 a, 氯化钠表面二维冰 STM 形貌图；b, 二维冰局部放大 STM 图像；c, 氯化钠表面二维冰的结构模型，红色方框代表水四聚体团簇，黄色圆点代表桥位水分子；d, 能量与两种序参量的关系。

对于四聚体的水分子团簇有两种吸附能简并的手性态，分别对应于氢键网络的顺时针和逆时针排列。这两种手性态的识别已经在前一节中讨论过。这里再引入一种新的序，就是桥位 Bjerrum-D 型缺陷的取向（图 4-13c）。Bjerrum-D 型缺陷的取向是在准二维冰的上层，而手性是在下层。设想一个完整的冰面，因为这两种序的存在，冰面的结构将可能是有序性或者无序性的。冰层内的序可能会影响冰的生长、表面的腐蚀和催化等过程^[204-205]。比较图 4-11 中多种结构具有不同手性或者 Bjerrum-D 型缺陷取向时的吸附能可以发现对于同一类结构这两种序参量的改变导致吸附能的变化总是小于 5meV 每水分子，这就预示了无序态的存在。对于大片冰面这两种序的序参量可以通过计算其最近邻四个位置处具有与其相同序参量的个数的统计平均来定义。比如对于四聚体手性的序参量，当所有的手性一致时，其序参量为 4，类似于一种铁磁态；当所有近邻手性都相反时，序参量为 0，类似于反铁磁态。通过随机产生的几十种结构并分别计算其序参量和吸附能，将吸附能作为纵坐标序参量作为横坐标可以得到吸附能与序参量的关系（图 4-13d）。研究发现吸附能相对于这两种序参量的大小是完全没有规律的，这就说明水四聚体手性和 Bjerrum-D 型缺陷的分布都是无序的。

4.5 水团簇的质子隧穿和手性操控

4.5.1 水四聚体中质子的量子隧穿

上一节提到了水的四聚体团簇具有两种不同的手性，这两种不同手性的结构对应于顺时针和逆时针方向的氢键环。可以看出来这两种不同的手性的结构可以互相转化。氢键体系中质子的结构的转化过程是物理、化学和生物领域中的重要过程^[50-54]。之前被广泛研究的是单个质子的转移以及沿着氢键链的连续质子转移^[5,10,206,207]。从两种手性结构的构型出发，可以看出他们之间的相互转化的过程有可能是质子转移过程或者水分子转动过程。

简单的密度泛函理论结构优化表明单个质子的转移或者单个水分子的旋转都不会发生。单个质子的转移会在四聚体中产生一对 H_3O^+ 和 OH^- 的缺陷，而单

个水分子的旋转则产生一对 Djerrum 缺陷。在氯化钠表面的水四聚体团簇中，这两种缺陷都不是稳定状态，在结构优化过程中会自动回到无缺陷的水四聚体团簇中。图 4-14 展示了从一种顺时针手性的四聚体经过一系列质子转移变到逆时针手性态的中间过程的静态能量，可以看出中间态 PD1、PD2 和 SPD 均处在很高的能量处，这也证实了结构优化会回到无缺陷状态的现象。

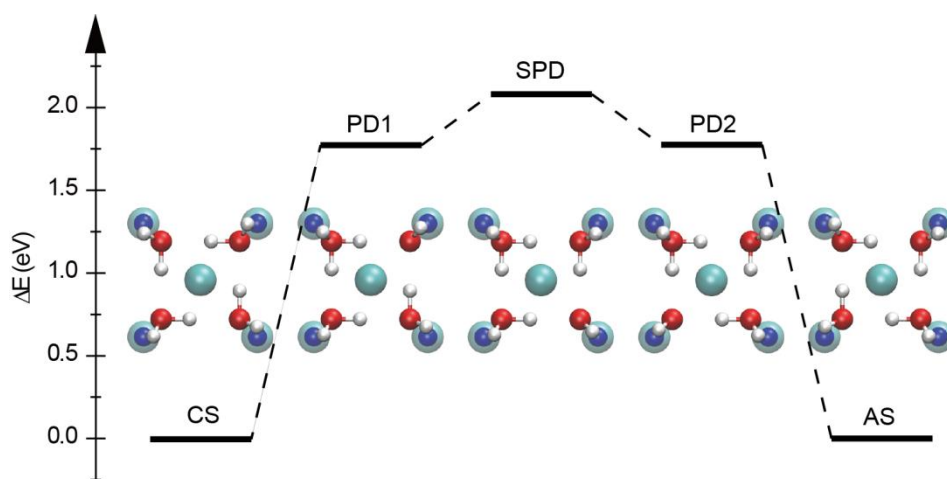


图 4-14 水四聚体团簇中质子沿氢键环连续转移过程中的静态能量。CS 和 AS 分别是顺时针和逆时针手性的无缺陷四聚体，PD1 和 PD2 为经过奇数个质子转移形成的 H_3O^+ 和 OH^- 相邻的缺陷态，SPD 是经过两次质子转移形成的 H_3O^+ 和 OH^- 在对角位的缺陷态。

应用爬行轻推弹性带 (cNEB)^[208] 方法可以计算得到三条可能的手性的转化路径，分别是四个质子转化同时沿着氢键发生转移 (T 过程) 或者四个水分子同时发生旋转 (R1 和 R2 过程) (图 4-15)。这三种可能的过程的势垒分别为 820 meV (T)、1046 meV (R1) 和 880 meV (R2)。在室温或者以下，通过热运动越过这样高的势垒的概率是非常低的，几乎不可能发生。通过计算其在初态和过渡态时的振动频率可以估算零点能对势垒的贡献 (图 4-16)。以 T 过程为例，对氢的隧穿，零点能的贡献大概为 200 meV，远小于势垒值，所以可以排除质子仅通过零点涨落越过势垒的可能性。

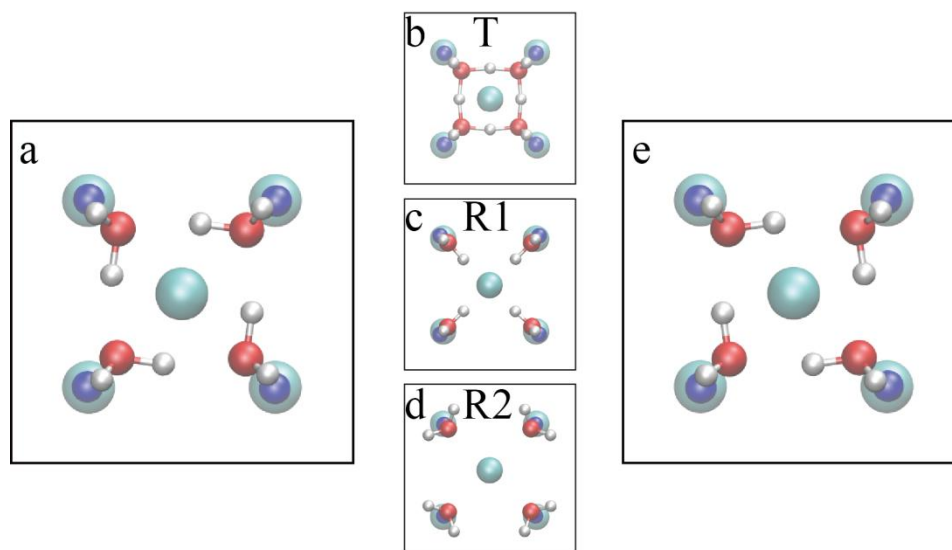


图 4-15 水四聚体团簇中的手性转化过程。a 和 e 分别是逆时针手性和顺时针手性两种状态。b 为质子转移过程（T 过程）的过渡态；c 为水分子以表面法线方向为轴旋转过程（R1 过程）的过渡态；d 为水分子的另一种旋转的过程（R2 过程）

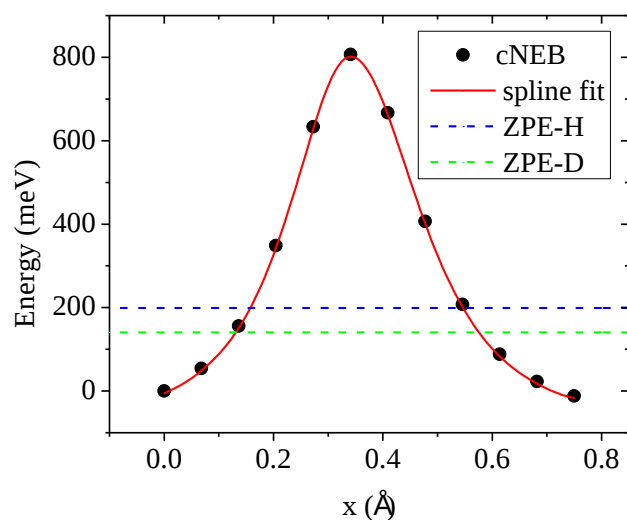


图 4-16 水的四聚体中四质子协同隧穿过程（T 过程）的势垒曲线。黑点为 cNEB 方法计算结果，红线为样条函数拟合，蓝色和绿色虚线分别标记 H 和 D 同位素的水中的零点能对隧穿过程的贡献。

因为两种手性的初态和末态是简并的状态，所以质子有可能发生量子隧穿在初态和末态之间转化。并且根据 cNEB 方法得到的最小能量路径判断这种隧穿应该是四个质子同时发生的协同隧穿。假设质子是通过发生隧穿来实现的四聚体的

手性转化，那么根据准经典的 Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) 近似^[76]，R1 和 R2 过程不太可能发生，不仅因为这两条路径的势垒更高，而且从初态与末态之间的距离更远，需要历经的势垒宽度更大。更特殊的 R2 过程还涉及到 8 个质子的协同运动，更加减小了隧穿同时发生的概率。

所以本文将重点讨论 T 过程对应的质子的协同隧穿现象。这种质子的协同隧穿现象是氢键网络中一种非常重要的量子现象，然而其观测和计算都存在很大挑战。之前有研究组通过核磁共振在杯芳烃类材料以及通过中子散射在冰中发现了多个质子沿着氢键环路协同隧穿的证据^[209-210]。对于这些实验结果的理解在很多年内都存在争议，直到最近人们才通过第一性原理路径积分分子动力学的模拟对冰体内的氢键六元环上的质子协同隧穿现象进行了佐证^[244]。

4.5.2 声子辅助的质子协同隧穿

根据准经典的 WKB 近似，隧穿几率可以表示为反应路径上势能的积分（式 4.4 和式 4.5）^[76]。其中 ν 是初态沿着反应路径的振动频率， E 是初态与过渡态之间的零点能之差对能量的贡献， R 是氧原子之间的距离， R_0 是水的四聚体处于简并手性态时氧原子之间的距离， x 是沿着隧穿路径上的坐标， $U(x, R)$ 是隧穿路径上的能量曲线， $[a, b]$ 上的积分只包括 $E(R) < U(x, R)$ 的区域。因为手性转化过程涉及到四个质子的协同运动，隧穿的有效质量 m 为四倍的质子质量。

$$k = \nu \exp[-J(R_0)] \quad (4.4)$$

$$J(R) = \frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m[U(x, R) - E(R)]} dx \quad (4.5)$$

隧穿频率依赖于初态沿着隧穿路径的振动模式，采用有限位移法计算得到氯化钠表面四聚体水团簇中四个质子沿着氢键协同运动对应的振动模式频率为 96THz。处于手性基态时平衡距离为 2.75，相应的隧穿作用量 J 可以根据固定氧原子时的静态势能曲线得到（图 4-17 红线）， $J(R_0) = 45.46$ 。根据式 4.4 计算得到水四聚体中 T 过程的隧穿频率为 $1.7 \times 10^{-6} \text{s}$ 。这么低的隧穿频率表示隧穿需要几天的时间才能发生一次，而实验合作者却观测到了秒量级的手性转化率。

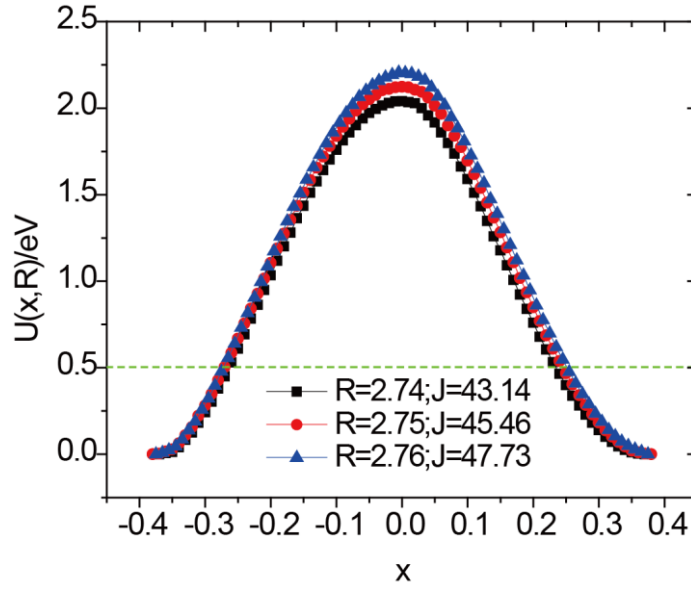


图 4-17 水的四聚体中四质子协同隧穿过程（T 过程）的势垒曲线。绿色虚线为零点能的贡献。

实际上，虽然实验温度非常低（几 K），但是仍然有可能在实验过程中激发出声子，声子的参与会提高隧穿几率。有声子辅助的隧穿频率为式 4.6^[245,246]。

$$k = \nu \exp \left[-J(R_0) + 1/8 (\partial J / \partial R)^2 (\delta_{oo})^2 \times \coth(\hbar \Omega_0 / 4k_b T) \right] \quad (4.6)$$

其中可以 Ω_0 是参与辅助隧穿的声子模式的频率， $\delta_{oo} \equiv \partial R / \partial Q$ 为氧氧间距离对该声子模式的归一化正则坐标的偏导。在氯化钠表面水四聚体团簇的质子量子协同隧穿过程中，参与贡献最多的声子应该是水团簇的呼吸模式，计算得其频率 Ω_0 为 242 cm^{-1} ， δ_{oo} 为 $4.55 \times 10^{-2} \text{ \AA}$ 。

在温度非常低的情况下， $\hbar \Omega_0 / 4k_b T$ 非常大，所以可以定义声子贡献项为

$J' \equiv \frac{1}{8} (\partial J / \partial R)^2 (\delta_{oo})^2 \times \coth(\hbar \Omega_0 / 4k_b T) \approx \frac{1}{8} (\partial J / \partial R)^2 (\delta_{oo})^2$ 。计算可得 J' 约等于 13.63，于是低温极限下总隧穿频率为 1.4 s^{-1} 。这与实验观测到的隧穿发生的时间尺度相符合。这个体系是目前为止能够最直接的实时的对质子的协同隧穿进行测量的体系。

4.5.3 针尖增强的手性调控与探测

既然在 STM 实验中已经可以实现对两种手性的四聚体团簇的分辨，那么就可以实现对团簇手性的实时监控，测量其相互转化的频率。如果在 STM 实验上实现这一点，将是目前为止对质子协同量子隧穿最直接的观测，也有助于理解以前人们发现的质子隧穿过程的证据。然而，在 STM 的测量过程往往需要引入针尖，STM 的针尖不仅仅起到探测的作用，它还能对测量系统本身产生影响。比如上两节中提到的水分子轨道高清成像就利用了金属针尖与水分子轨道之间的弱耦合。更有甚者，还可以利用针尖之间操控表面分子，或者通过电子注入来对体系进行激发，使得反应物能克服化学反应势垒^[47]。那么针尖的引入是否会对质子的量子协同隧穿过程本身产生什么影响呢？如果有影响，能不能利用这种影响来实现更有利于实验的操控呢？要回答这些问题需要将针尖考虑到计算模型中进行更深入的研究。

研究发现如果对 STM 针尖用氯离子进行一个修饰（在氯化钠表面氯离子很容易获得，容易实现对针尖的修饰），就可以实现对质子隧穿的增强和调控。图 4-18 展示了当针尖高度为 3.5 Å 时候通过 cNEB 方法计算得到的势能曲线。势垒高度和宽度均下降预示着隧穿频率的提高，这意味着氯吸附的针尖可以被用来提高手性转化率，从而实现对团簇手性的操控。

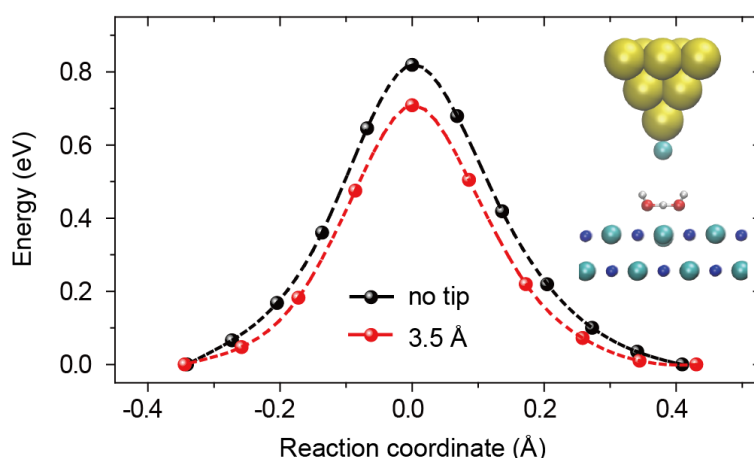


图 4-18 有针尖和没针尖时水的四聚体中四质子协同隧穿过程的 cNEB 势垒曲线^[208]。插图为带针尖的计算模型，黄色为金原子，绿色为氯，蓝色为钠，红色为氧，白色为氢。针尖高度定义为针尖端氯原子距离水四聚体团簇中心的高度差。

图 4-19 展示了计算得到的 cNEB 势垒扣除零点能贡献以后随着针尖高度的变化关系。势垒高度和势垒宽度随着针尖高度的降低均为先降低后升高，预示着隧穿频率随着针尖高度的降低先增大后减小的规律。

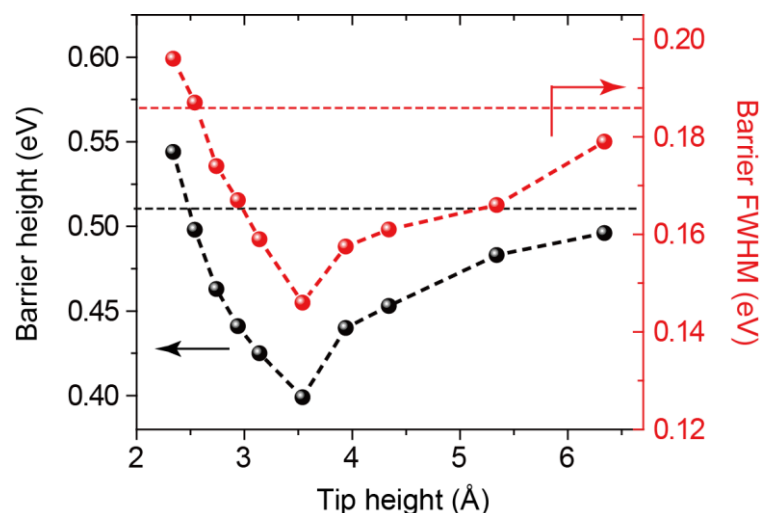


图 4-19 cNEB 方法计算得到的质子协同隧穿过程的势垒高度（黑色）和势垒宽度随着针尖高度的变化关系。零点能的贡献已经考虑。虚线代表不考虑针尖时的势垒高度和势垒宽度。

针尖对隧穿势垒的影响主要有两个方面。一方面，来自于针尖顶端吸附的氯离子与质子的静电相互作用会导致质子协同运动势垒的降低，因为这种协同运动伴随着水团簇的收缩（图 4-20）。另一方面，当针尖高度比较低时，针尖对整个团簇有一个向外膨胀的作用，这种氧氧间距增大的膨胀过程会使得隧穿初态和末态之间距离变远，减小隧穿几率。

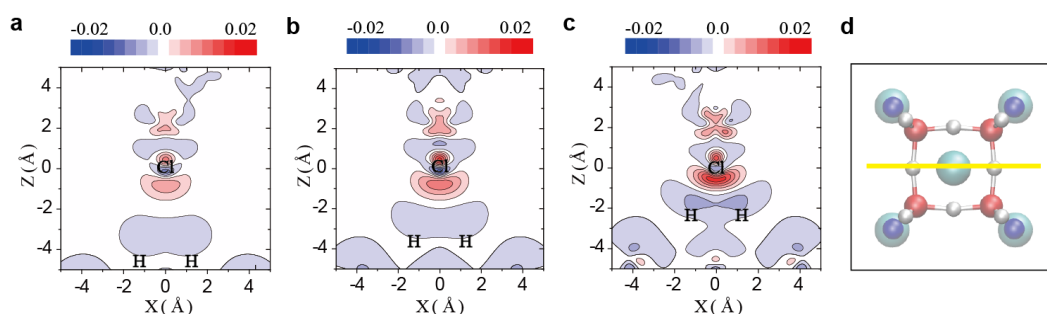


图 4-20 水团簇吸附前后的差分电荷密度截面。a、b、c 中针尖高度分别为 4.3 Å、3.5 Å 和 2.3 Å。截面如 d 中黄线所示。

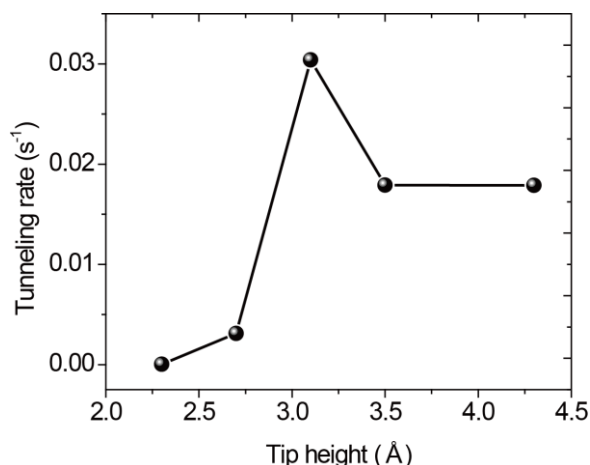


图 4-21 隧穿频率随着针尖高度的变化关系。

质子的隧穿频率随针尖高度的依赖关系可以直接根据 4.6 式计算得到（图 4-21）。与 cNEB 方法得到的结论一致，隧穿频率（水四聚体手性变化频率）随着针尖高度下降而先增大后减小。独立的分析隧穿作用量 $J(R_0)$ 和声子贡献 J' 随着针尖高度的变化关系可以清楚的看到针尖对于隧穿过程的两方面的影响（图 4-21）。与上文讨论一致，一方面，针尖对整个团簇的向外排斥的作用使得 $J(R_0)$ 随着针尖高度的下降而增大， $J(R_0)$ 越大，隧穿几率越小（图 4-21a）；另一方面，吸附氯离子的针尖与质子的相互作用使得 J' 也随着针尖靠近而增加， J' 是会有助于隧穿发生的（图 4-21b）。

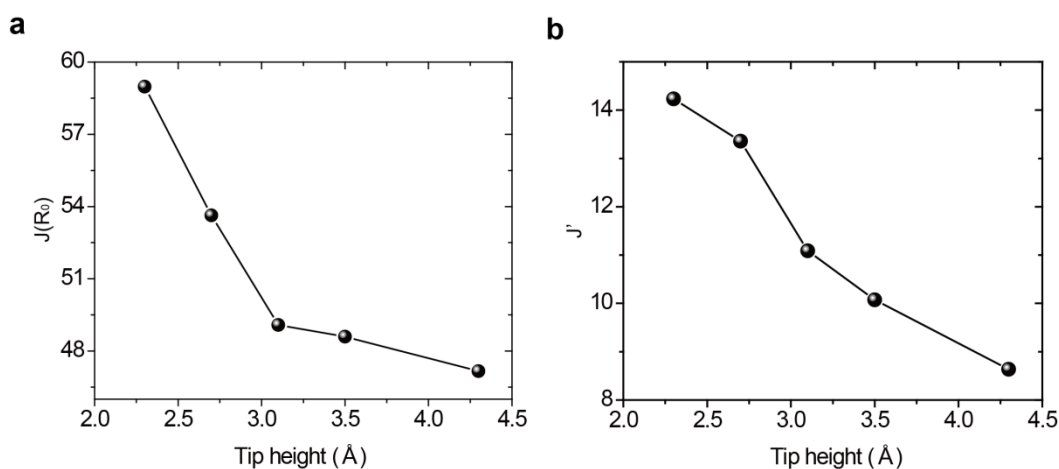


图 4-21 隧穿作用量及声子贡献项随着针尖高度的变化关系，具体定义见 4.5 和 4.6 式。

在 STM 实验中, 研究人员通过测量同一位置的电流, 观测到了氯化钠表面上水的四聚体团簇手性的转变导致的电流跳变。通过统计电流跳变可以得到隧穿的发生频率(图 4-22a)。同时实验中测得的手性转化频率随着针尖高度的依赖关系也与理论计算结果相一致(图 4-22b), 表现为随着针尖高度的下降先增大后减小。实验研究人员还测量了手性转化率的温度依赖关系, 验证了这种手性转化是来源于声子辅助的质子隧穿。另外, 同位素替换的测量也能够为隧穿机制提供强有力的证据。

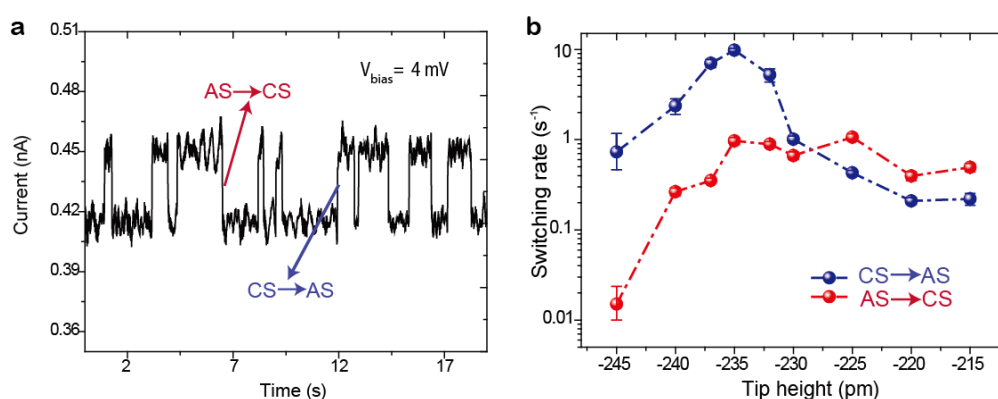


图 4-22 STM 实验对于手性转化的测量。a 固定偏压, 固定针尖高度时电流随着时间的变化。AS 为逆时针手性, CS 为顺时针手性。b 统计得到的两种手性相互转化的频率随着针尖高度的变化。本图由江颖课题组博士生孟祥志等提供。

STM 针尖可以用来对表面上吸附的单个分子进行操纵。除了通过 STM 针尖的非弹性电子隧穿还可以对体系进行有效的激发使其能够克服化学反应所需要的势垒^[47,200]。本节的计算和实验结果展示了另一种辅助或者激发化学反应的方式。通过 STM 针尖的化学修饰来促使质子隧穿从而引发手性变化反应的过程。这种过程是通过针尖吸附的化学成分与反应物之间的相互作用而产生的。

4.6 盐表面水分子及团簇的振动识别

4.6.1 单个水分子的振动及同位素效应

水分子的振动是水分子的“指纹”。通过测量水分子的振动谱可以识别水分子，分析水的结构，表征水与水或者水与其他物质界面的相互作用^[42,44,211-214]。单个水分子最主要的振动有三种模式（图 4-23），分别是不对称的 OH 伸缩模式（ ν_{as} ），对称的 OH 伸缩模式（ ν_{ss} ）和 HOH 剪切模式（ ν_b ）。

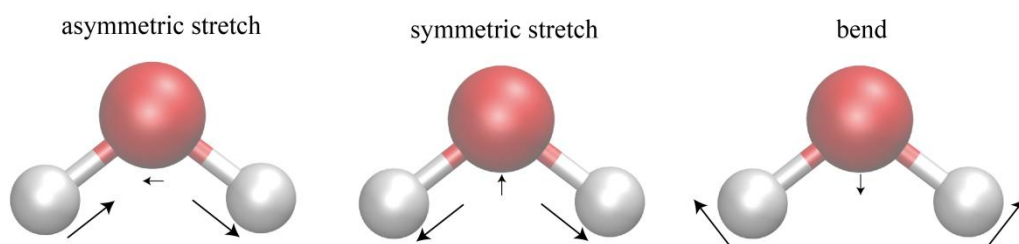


图 4-23 单个水分子的三种振动模式，从左至右依次是不对称的 OH 伸缩模式（ ν_{as} ），对称的 OH 伸缩模式（ ν_{ss} ）和 HOH 剪切模式（ ν_b ）。

文献中报道的 H_2O 分子中这三种模式的振动频率分别为 3756 cm^{-1} （ ν_{as} ）、 3657 cm^{-1} （ ν_{ss} ）和 1595 cm^{-1} （ ν_b ）^[215]。本节中首先使用基于 optB88+vdW-DF 交换关联泛函计算了单个 H_2O 、 D_2O 和 HDO 分子的简谐振动模式（表 4-4）。

表 4-4 单个自由 H_2O 、 D_2O 和 HDO 分子的简谐振动频率及对应能量。

	H_2O		D_2O		HDO	
	cm^{-1}	meV	cm^{-1}	meV	cm^{-1}	meV
ν_1	3818	473.4	2796	346.7	3774	467.9
ν_2	3694	457.9	2660	329.8	2714	336.6
ν_3	1602	198.7	1171	145.2	1404	174.2

在 H_2O 和 D_2O 分子中,前两个简谐振动模式分别为反对称的伸缩模式(ν_{as})和对称的伸缩模式 (ν_{ss})。 ν_{as} 和 ν_{ss} 是由两个 OH 伸缩模式的耦合产生的劈裂导致的。 HDO 的前两个振动模式分别是 OH 和 OD 独立的伸缩模式。 HDO 分子中这两个模式的振动能量相差了 100 meV 以上, 所以其耦合可以忽略。

在氯化钠表面, 本文首先以 D_2O 分子为例计算了图 4-1 中所示的其他结构的 D_2O 分子吸附时的简谐振动频率 (表 4-5)。研究发现对同一种分子 D_2O , 不同的吸附构型会产生不同的振动。振动模式的计算为吸附构型的结构解析提供了重要的信息^[44,211]。

表 4-5 单分子 D_2O 吸附结构对应的三种振动模式, 五种结构分别对应图 4-1。

	a	b	c	d	e
ν_1 (meV)	343	344	340	340	350
ν_2 (meV)	324	318	327	315	332
ν_3 (meV)	142	145	147	145	144

由于水分子存在内部伸缩振动模式的耦合, 耦合强度的不确定性会给实验数据的分析带来一些困难。实验上往往通过同位素替换来减弱模式耦合带来的影响^[217-218]。通过对比各种同位素替换下单个分子的振动模式可以对分子内的振动模式耦合进行分析。

表 4-6 氯化钠表面吸附的单个 H_2O 、 D_2O 、 HDO 和 DHO 分子的振动频率。静态的吸附结构均如图 4-1a 所示, HDO 分子中指向表面外的是 OH, DHO 分子中指向表面外的是 OD。

	H_2O	D_2O	HDO	DHO
ν_1 (meV)	470	343	468	451
ν_2 (meV)	448	324	327	339
ν_3 (meV)	194	142	170	172

根据氯化钠表面单个水分子的吸附结构（图 4-1a），本文分别计算得 H_2O 、 D_2O 、 HDO 和 DHO 分子的振动频率（表 4-6）。自由的 HDO 分子与 DHO 分子是同一个分子，在氯化钠表面由于 OH 和 OD 指向的区别使得这两种结构存在不同。本文为了简化表达，将 OH 在上、 OD 在下的分子称为 HDO ；反之则称为 DHO 。

首先看 HDO （ DHO ）分子吸附的情况，在这两种情况下指向面外的悬挂键 OH （ OD ）与指向表面氯原子的 OD （ OH ）之间的耦合可以忽略。所以可以直接得到四种伸缩模式在无耦合情况下的能量（悬挂 $\text{OH}=468\text{meV}$ ，成键 $\text{OH}=451\text{meV}$ ，悬挂 $\text{OD}=339\text{meV}$ ，成键 $\text{OD}=327\text{meV}$ ）。对于 H_2O ，两个伸缩模式的能量差为 $\Delta\nu=17\text{meV}$ ；对于 D_2O ，两个伸缩模式的能量差为 $\Delta\nu=12\text{meV}$ 。两个振动模式耦合以后的能量移动为 $\delta = \frac{\gamma^2}{\Delta\nu}$ ，其中 γ 为耦合系数^[217]。计算得到 H_2O （ D_2O ）吸附时由耦合造成的能量移动 δ 为 2.5meV （ 3.5meV ）。于是可以计算出 H_2O （ D_2O ）中的耦合系数均为 6.5meV 。耦合系数只是由几何结构和电子结构决定的参数，在同位素替换情况下保持不变。

HDO 和 DHO 实际上是同一种分子的两种吸附状态。如果没有和衬底的相互作用，这两者应该是完全没有区别。实际上由于悬挂氢氧和成键氢氧对于同位素替换所得到或者损失的能量是不同的，所以这两种吸附状态具有不同的吸附能。对于同样的 HDO 和 DHO 吸附结构，电子结构能量是完全一致的。这种同位素效应带来的差别本质上是原子核的量子效应。根据水的振动模式可以估算得 HDO 的零点要比 DHO 的零点能小 3meV 。但是在目前使用的密度泛函理论框架之下 3meV 这么小的差距不能真正说明问题。

对于 HDO 和 DHO 两种结构，他们之间的稳定性的差别主要来源于水分子和表面氯离子之间形成的氢键。根据该氢键形成以后导致的水分子拉伸模式的改变，可以根据式（4.7 或 4.8）估算出氢键能量^[234-236]。

$$\Delta H = 1.3(\Delta\nu)^{1/2} \quad (4.7)$$

$$\Delta H = [1.92[(\Delta\nu) - 40]]^{1/2} \quad (4.8)$$

其中频率 $\Delta\nu$ 单位为 cm^{-1} ，氢键键能 ΔH 单位为 kJ/mole 。当 $\Delta\nu$ 小于 100 cm^{-1} 时 4.7 式适用，当 $\Delta\nu$ 大于 100 cm^{-1} 时 4.8 式更合适。根据计算结果， HDO 吸附

和 DHO 吸附时其形成氢键的拉伸模式频率位移分别为 10meV(81cm^{-1})和 17meV(137cm^{-1})。HDO 吸附形成的 D 的氢键键能为 122meV；DHO 吸附形成的 H 的氢键键能为 142meV。该计算结果表示 DHO 比 HDO 更加稳定。但是以上估算是基于结构优化得到的结构对应的简谐振动模式，这样的结论是否可靠，足够描述原子核量子效应对同位素的影响呢？

实际情况下由于考虑了原子核量子效应和温度效应以后 HDO 和 DHO 分子的构型并不完全一致，与结构优化得到的势能最低点的结构也不完全一致。所以采用该结构和简谐近似计算的频率移动并不准确。为了更精确的计算这两种分子的振动频率，本节又在密度泛函理论的基础之上进一步采用部分绝热质心路径积分分子动力学模拟 (PACMD) 来计算其振动频率。在 PACMD 模拟中，质心模式与路径积分其他模式退耦合。对质心模式的速度自关联函数进行傅里叶变换就可以得到振动频谱。

表 4-7 PACMD 模拟得到的自由 HDO 和氯化钠表面吸附的单个 HDO 和 DHO 分子的振动频率。HDO 中 OD 在上，DHO 中 OH 上。模拟温度为 100K，路径积分节点数 32。

	自由分子	HDO	DHO
ν_1 (cm^{-1})	3721	3562	3687
ν_2 (cm^{-1})	2779	2665	2666

根据 PACMD 对自由 HDO 分子的模拟可以得到 OH 和 OD 形成的振动模式分别为 3721cm^{-1} 和 2779cm^{-1} 。HDO 吸附时，OD 与表面形成的弱氢键造成的波数蓝移为 114cm^{-1} ；DHO 吸附时，OH 与表面形成的弱氢键造成的波数蓝移为 34cm^{-1} 。根据公式 4.7 和 4.8 分别可以计算得到氯化钠表面形成的 OD 氢键的键能为 124 meV，而 OH 氢键的键能为 79 meV。这就表明通过 D 形成的氢键要强于通过 H 形成的氢键。

该结果说明对于 HDO 体系，OH 键更喜欢成为悬挂键而 OD 会更多的出现在下层与表面其他原子形成氢键。这样的结论并不只是在单分子吸附体系中适用，水和空气界面也存在类似的结果^[219]。这种不对称性的产生本质的原因是原子核的量子效应。根据之前人们对于氢键体系中原子核量子效应的理解，水和氯化钠

这中弱氢键体系中存在负的 Ubbelohde 效应，也就是说 D 同位素的替换会加强该氢键^[11,220-222]。于是为了满足吸附能最大化，自然有更多的 D 愿意替换形成氢键的 OH 而不是悬挂的 OH。实验研究组通过 STM 的 IETS 振动谱的测量发现了该同位素效应。IETS 振动谱的测量能够精确的得到各种吸附分子的振动频率，从而通过类似的分析得到氢键的键能，使得人们可以在单分子层面认识这种同位素效应。

4.6.2 水的四聚体团簇的振动

水分子的四聚体团簇是氯化钠表面最稳定的吸附结构单元。四聚体团簇中四个水分子是等价的，独立出来都具有相同的振动模式，分别是悬挂 OH（或 OD）伸缩振动（ ν_d ）、成氢键的 OH（或 OD）伸缩振动（ ν_h ）以及剪切模式（ ν_b ）。但是由于四个同样的模式之间存在的振动耦合，会相应的劈裂出各四支不同的模式（表 4-8）。

表 4-8 D₂O 四聚体团簇的振动模式。三行分别是伸缩振动（ ν_d ）、成氢键的 OD 伸缩振动（ ν_h ）以及剪切模式（ ν_b ）构成的模式。

	Mode 1	Mode 2	Mode 3	Mode 4	Average
ν_d (meV)	339	339	338	337	338
ν_h (meV)	306	303	301	297	302
ν_b (meV)	148	148	147	146	147

其中 ν_d 和 ν_b 的模式耦合比较弱，只会造成约 1meV 的模式移动。并且振动模式也很接近于单个分子无耦合情况下的振动模式。而 ν_h 涉及到氢键环上的氢的伸缩振动，所有具有较强的耦合，造成的模式劈裂在 10meV 左右。 ν_h 的四个振动模式分别是 C₄ 对称群下的四种特征表示所对应的振动（图 4-15）。

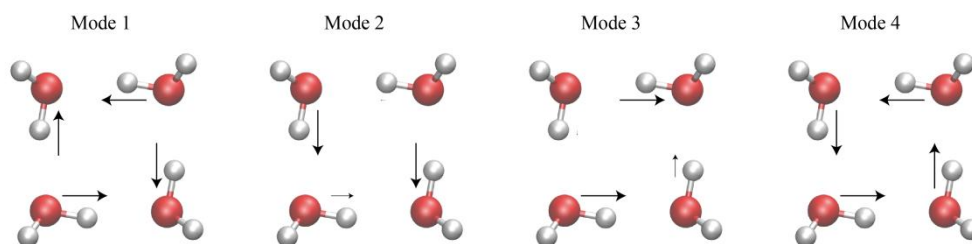


图 4-24 水的四聚体团簇的 ν_h 振动模式的四种子模式。

如果水的四聚体团簇是由 HDO 分子吸附形成的，那么根据上节中对同位素替换的分析可以推测出四个 D 原子会更倾向于在氢键环上，而四个 H 原子形成悬挂的 OH 键。这种团簇有类似于 D_2O 分子团簇的模式耦合，计算得其振动模式如表 4-10 所示。

表 4-9 HDO 四聚体团簇的振动模式。三行分别是伸缩振动 (ν_d)、成氢键的 OH (或 OD) 伸缩振动 (ν_h) 以及剪切模式 (ν_b) 构成的模式。

	Mode 1	Mode 2	Mode 3	Mode 4	Average
ν_d (meV)	466	465	464	461	464
ν_h (meV)	308	304	301	298	303
ν_b (meV)	174	173	173	172	173

4.7 本章内容总结

本章主要讨论了水在氯化钠表面的吸附、团簇、生长以及识别问题，并在此基础上重点分析了这些问题中所涉及的原子核量子效应。本章首先研究了水的单分子在氯化钠薄膜表面的直立吸附结构。以该吸附结构为模型理解实验上的一种新的 STM 成像机制。通过这种成像机制，合作者在国际上首次实现了对单个水分子内部电子轨道的成像，从而实现了亚分子级的水分子成像。研究还发现在盐表面会形成一种特殊的四聚体团簇，以这种四聚体团簇为基本单元可以通过水分子的桥连形成一种新的二维冰层。除此之外，这两种四聚体的水团簇存在两种

手性, 并且这两种手性结构之间可以通过声子辅助的质子协同量子隧穿过程互相转化。研究还发现通过吸附氯原子的扫描隧道显微镜针尖可以增强这种隧穿过程从而实现对四聚体手性的调控。更值得注意的是这种调控过程并不是常见的通过针尖注入电子或者激发跃迁的方式, 而是由化学修饰的针尖端的吸附原子与团簇的静电相互作用引起的。最后本章还探索了盐表面水分子及团簇吸附结构的振动及同位素效应, 通过路径积分分子动力学的模拟和振动模式的计算验证了由原子核量子效应导致的 HDO 分子吸附结构的对称破缺。

第五章 碳纳米管内受限水链上的质子传输

本章使用第一性原理路径积分分子动力学 (PIMD) 研究了体态水和细碳纳米管中的质子传输机制。原子核量子效应的引入使得在体态水和受限水链上的质子转移从有势垒过程变为无势垒过程。在体态水中溶剂重构是限制质子传输速率的主要因素,而在受限的水链上氢键的特殊排列使得溶剂重构不会出现。考虑原子核量子效应以后受限水链上的质子缺陷是非局域的,它分布在多个水分子上,并在多种状态之间不停的转化。研究表明这种不断转化的缺陷形式既不是 Zundel 状态也不是 Eigen 状态。本章的研究再次证明了原子核的量子效应对于中等强度的氢键的影响,并且解释了质子缺陷在受限纳米管道中传输时不会遇到像其它正离子缺陷那么大的阻力的现象。

5.1 引言

碳纳米管被广泛的当作未来电子器件和功能材料,它还可以作为一种疏水管在化学、生物等领域被广泛的应用^[223]。碳纳米管也可以作为研究受限环境下水中质子传输的模型体系,受限体系下的质子传输是很多基本的生物现象中的重要过程^[55]。人们发现在很细的碳纳米管中,水分子可以以氢键相连形成一条一维的链^[224]。随后, Brewer 和 Dellago 等人通过基于多态经典价键 (multistate empirical valence bond) (MS-EVB) 的方法研究了碳纳米管中的质子传输^[56,60]。他们发现碳纳米管中的质子传输速度非常快,大约是体态水中传输速度的 40 倍。实验上也发现了类似的受限加快质子传输的现象,随着受限程度增加质子与其他离子的传输速率比也增加^[68-69]。碳纳米管是一种疏水的材料,受限的水链不再具有体态水中的三维氢键网络。水中的质子输运过程中两个重要的子过程分别是氢键网络的重构和质子的转移。起初这种传输速率的加快被认为是由于经典的质子传输势垒相对于体态的减小。后来更多的研究工作又倾向于认为这种受限加快传输是来源于受限导致的氢键特殊排列^[70]。最近, Cao 等人又通过 MS-EVB 方法提出碳纳米管中的受限水链上质子状态为 Zundel (H_5O_2^+) 而非传统认为的 Eigen

(H_3O^+) 形式, 并且质子传输过程是 Zundel-Zundel 的过程而不是 Eigen-Zundel-Eigen 形式, 他们认为这种传输过程导致质子传输加快^[55]。

质子传输过程的发生涉及到氢键的断裂、形成和质子的运动等过程。理解这些过程需要精确的电子结构方法来描述, 另外原子核的量子效应也会起到重要的影响^[10-11]。为了更精确的描述质子传输过程, Marx 等人通过第一性原理路径积分分子动力学模拟对体态水中的质子传输做了系统的研究^[5,6]。他们的结果表明在体态水中, 氢键网络的重构过程是决定质子传输总速率的过程。相比于此, 质子本身沿着氢键方向穿越势垒的过程是非常快的。第一性原理路径积分分子动力学结合了密度泛函理论电子结构计算和路径积分分子动力学, 它既能够保证对原子间相互作用的准确描述, 又能将温度和原子核的量子效应考虑进来。为了验证在受限水中质子的传输是否也跟体态水中一致, 本章也采用第一性原理路径积分分子动力学对碳纳米管中带缺陷的受限水链进行了研究。并且在同样的计算方法条件下与体态水中的质子传输过程进行直接的比较^[225]。

5.2 体态水中的质子传输

首先讨论体态水中的质子传输过程。定义 δ 为沿着氢键发生质子转移的反应坐标, δ 为质子到相邻的两个氧原子之间的距离差。当 δ 为 0 的时候, 氢原子属于被两个氧原子分享的状态, 而当 δ 的绝对值比较大的时候, 氢原子只属于其中一个原子。与之前文献中的普遍做法一样, 本章将 δ 的绝对值最小的那个氢原子定义为最活跃的质子或者附加质子^[5,67]。在存在一个附加质子的体态水体系中总是可以找出一个束缚三个氢原子的氧原子 O^{P} 。

第一性原理分子动力学的模拟与之前的基于 MS-EVB 的分子动力学^[67,226-227]和第一性原理分子动力学的结果一致^[1,228]。简单来说就是最活跃的质子围绕着中心氧, 在其贡献的氢键上来回跳跃 (图 5-1a-c), 直到一个合适的低配位的水分子靠近中心氧原子与之形成氢键并接收这个最活跃质子, 从而发生一次沿着氢键的质子转移 (图 5-1d)。每发生一次质子转移, 中心氧的位置就相应的沿着发生质子转移的氢键移动到相邻的氧原子上 (图 5-1e-f)。整个质子传输的过程中决定总速率的最慢的子过程是氢键网络重构并且在中心氧附近形成一个低配位的水分子的过程。

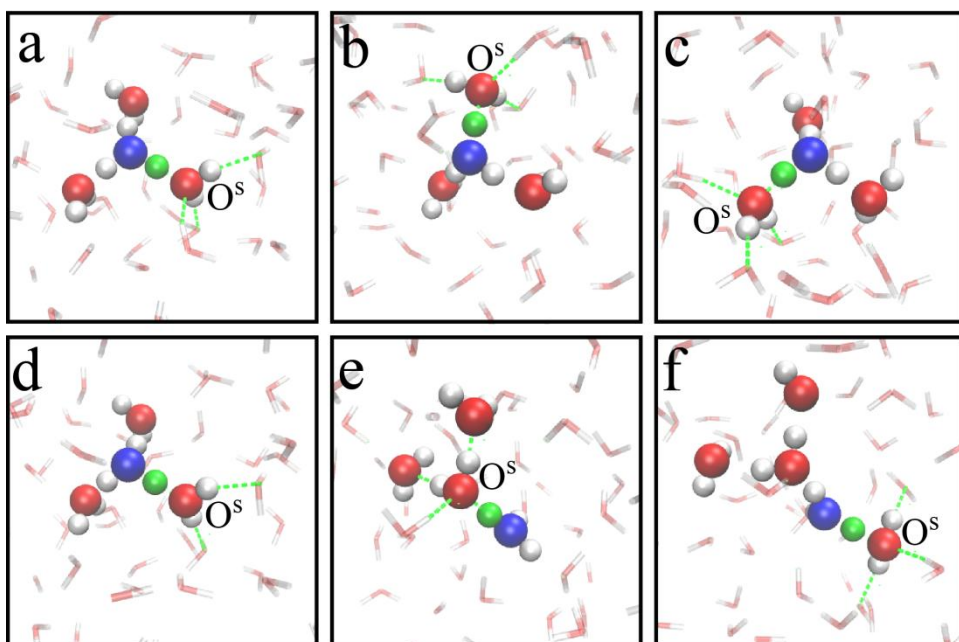


图 5-1 第一性原理路径积分分子动力学模拟水中质子传输的过程对应的瞬时结构。模拟的体系为纯水加一个质子缺陷，其中质子缺陷附近的主要原子以大球高亮。红球是氧原子，白球是氢原子，中心氧标记为蓝色 (O^P)，缺陷质子被标为绿色，与中心氧分享缺陷质子的氧标记为 O^S ，绿色的虚线是氢键。(a-c) 展示了最活跃质子在中心氧周围的三个氢键上切换的过程，在这个过程中 O^S 的配位数是 4。从 (c) 到 (d) O^S 的配位数从 4 变为 3，同时沿着氢键的质子转移过程发生。然后活跃质子开始围绕新的中心氧原子开始来回切换。

为了更加清楚描述质子转移的过程，研究计算了模拟过程中最活跃质子所在氢键的 δ 和 R_{OO} （氢键长度）的概率分布函数 P 。根据分子动力学模拟结果还可以计算相应 O^S 的配位数 N （距离小于 3.2 埃的相邻氧原子数）。图 2a 以 δ 、 R_{OO} 和 P 为三维坐标，并且将 N 作为颜色附加到三维图上。从图 2a 可以看到当 δ 绝对值比较大的时候 N 趋向于 4，当 δ 绝对值减小时配位数 N 也同时减小。最活跃质子的转移更喜欢在次近邻层氢键网络中有一个氢键断裂的时候发生，因为这时候会出现一个低配位的氢键接受者。概率分布 P 在 δ 等于 0 的位置出现一个低谷表明当质子沿着氢键转移的时候会遇到一个势垒。也就是说缺陷质子在水中的存在状态是 Eigen ($H_9O_4^+$) 而不是 Zundel ($H_5O_2^+$)^[1,25-27,227,229]，后者情况下质子是完全被氢键两端的氧原子分享。

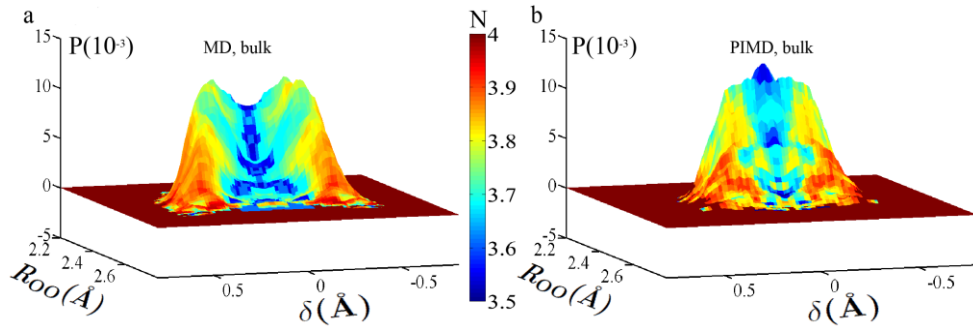


图 5-2 最活跃质子的概率随着 δ 和 R_{OO} 的分布，颜色用于标记 O^S 的配位数 N 。(a,b)

分别是 MD 和 PIMD 模拟下的体态水，当 δ 减小到 0 时，配位数 N 从 4 减小到 3.5。

如果考虑原子核的量子效应（图 5-2b），最大的区别是概率分布在 δ 等于零的位置没有低谷出现，而是表现为一个峰，这就表明活跃质子的平衡态位置是在氢键的中心。这主要是因为质子的零点振动能抹平了质子转移过程的势垒。于是当考虑原子核量子效应以后质子的稳定状态应该是 Zundel。另一方面，无论是否考虑原子核的量子效应，配位数的分布都保持一致，这说明虽然质子在氢键上的传输势垒可以被量子效应抹平，但是对于质子传输速率限制的氢键网络的重构过程并不受到太大的影响。

5.3 受限水链上的质子传输

5.3.1 水链上的质子传输过程

同样的计算得到了碳纳米管内受限水在 MD 和 PIMD 模拟的质子分布和配位数分布。与体态水相比，MD 模拟得到的质子分布在氢键中心的低谷没有原来那么深，也就表明其转移势垒要比体态水中更小。PIMD 的模拟则给出与体态水类似的无势垒情况。实际上通过比较体态水和受限水链上的质子传输，无论是 MD 还是 PIMD 最大的区别都是配位数分布的区别。之前已经讨论过在体态水中氢键网络的重构是限制质子转移过程势垒的关键过程，所以 O^S 位的配位数随着 δ 绝对值的减小而从平衡态的 4 降到低配位的 3.5，从而保证了它有接受质子的倾向性。而在受限水链上，氢键网络沿着准一维分布，在质子传输过程中不会存在氢键的打破与结合，次近邻氧原子的配位数始终保持 2。

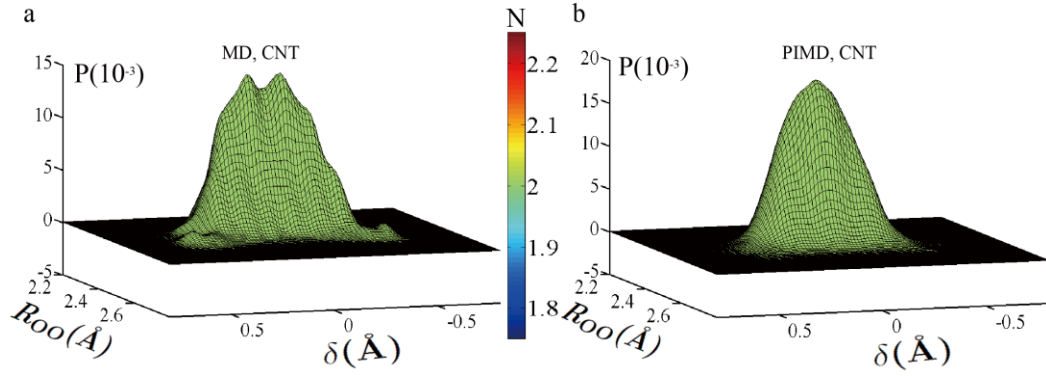


图 5-3 最活跃质子的概率分布随着 δ 和 R_{oo} 的分布，颜色用于标记 O^S 的配位数 N 。

(a,b) 分别是 MD 和 PIMD 模拟碳纳米管内受限的水链上的质子传输过程。配位数始终为 2，在整个过程中都不会有氢键的打断和形成。

从质子的分布可以看出受限水链上的质子在考虑原子核量子效应后是由一个有势垒的转移过程变成了一个无势垒的转移过程。为了更清楚的展示这一点，可以计算不同路径积分节点数时的质子分布。在满足波尔兹曼统计的情况下可以通过质子分布的对数与温度的乘积计算相应的自由能曲线。当不考虑原子核量子效应时 (MD)，受限水链上的质子转移的势垒大约为 2 meV，与之前文献中的报道一致^[55]。当考虑原子核量子效应时，这个势垒被抹平。当节点数为 8、16、32 时，都没有出现势垒，说明结果已经很好的收敛。

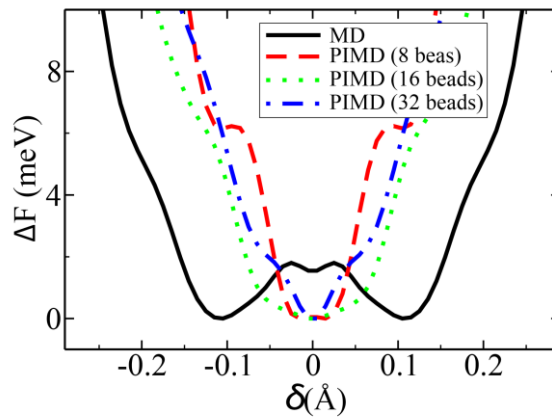


图 5-4 MD 和 PIMD 模拟中反应坐标为 δ 时的自由能曲线， δ 的定义同上图。自由能计算为 $\Delta F(\delta) = -k_B T \ln(P[\delta])$ ， $P[\delta]$ 为概率分布。

5.3.2 受限水中的质子缺陷状态

本章的 PIMD 模拟使用了 32 个节点来描述一个原子。对于 32 个节点中的每一个节点号在每一步对应的所有原子，可以找到中心氧原子和最活跃质子，把所有节点的位置同时画到一个图上就可以得到中心氧和最活跃质子的分布情况(图 5-5)。

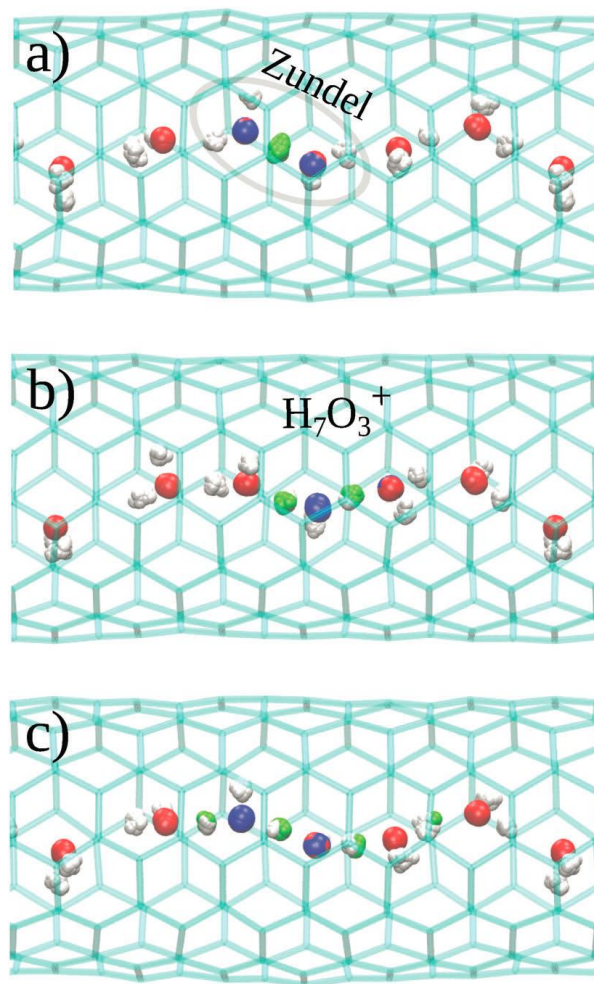


图 5-5 PIMD 模拟碳纳米管受限水链上的质子传输过程中三个典型时刻的瞬时结构。a 中展示了 H_5O_2^+ 的构型；b 展示了 H_7O_3^+ ；c 中质子非局域的分布在多个氢键上。蓝色代表中心氧原子，绿色代表最活跃质子。每一个 PIMD 的模拟中都有 32 个节点，对于 32 个节点空间分别找出中心氧原子和最活跃质子，并把 32 个节点对应的结构同时画在同一副图上。

比如在图 5-5a 中的时刻，中心氧分布在相邻的两个氧原子上，而最活跃质子则分布在这两个氧原子的中心。这种情况下可以认为在这个时刻体系中缺陷的存在形式是 H_5O_2^+ 。再如图 5-5b 中，中心氧的分布是局域在一个氧附近，而质子的

分布则在相邻的两个氢上,这时候的缺陷形式可以认为是 H_7O_3^+ 这种 Eigen 形式。在整个模拟过程中,研究发现除了上面说到的两种比较特殊的存在状态,更多的时候质子的分布更加的非局域,一般是分布在 3 到 4 个氢键上(图 5-5c)。这种非局域的分布主要来源于原子核的量子效应。

为了定量的分析在受限水链上质子的分布状态,本文利用所有节点的质心坐标来做一种准经典的分析(图 5-6)。定义最活跃质子所在氢键的 δ 为 δ_1 , O^p 的另一个氢键上可以定义 δ_2 。将它们两个的绝对值的差 $|\delta_2| - |\delta_1|$ 作为区分 Eigen 和 Zundel 的参数。当这个值比较大时代表瞬时结构为 Zundel,反之则为 Eigen 结构。人为设定一个判断标准 $\Delta\delta$, 当 $|\delta_2| - |\delta_1|$ 大于它时记录为 Zundel, 反之记录为 Eigen。于是可以计算出 Zundel 的概率随着 $\Delta\delta$ 的变化曲线。Zundel 的概率随着 $\Delta\delta$ 几乎是线性的变化,这就说明不存在一个很好判断标准来区分 Eigen 和 Zundel,也就说明缺陷的存在形式不是 Eigen 和 Zundel 的任何一种,而是一种连续变化的缺陷形式。

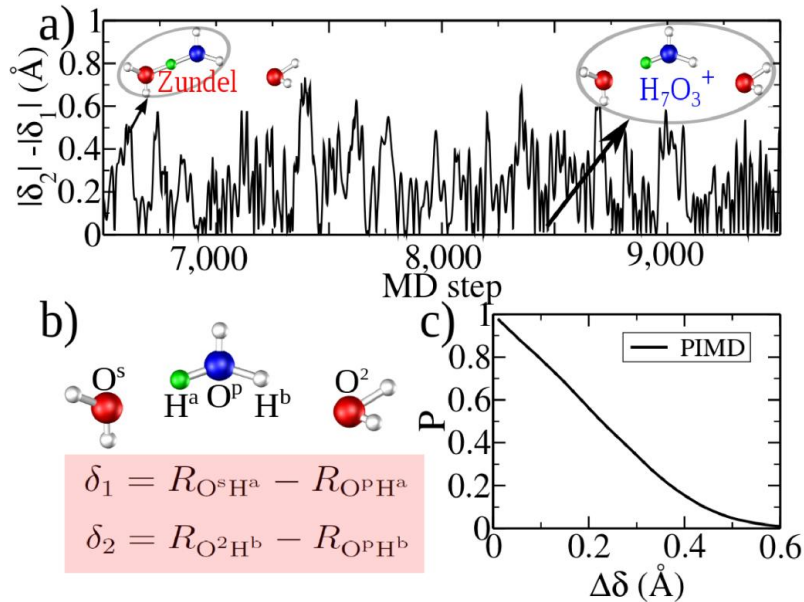


图 5-6 a $|\delta_2| - |\delta_1|$ 随着模拟步数的演化。当这个值比较大是代表瞬时结构为 Zundel, 反之则为 Eigen 结构。b 典型的经典的 H_7O_3^+ 的结构。(c) Zundel 的概率分布随着 Zundel 判据 $\Delta\delta$ 的变化。

5.4 模型及方法有效性的补充验证

体态水的计算中，本章采用 32 个水分子外加 1 个质子的体系，原胞为长为 9.87 埃的正方体。体系中水的密度对应为常温常压下水的密度。

受限水的计算模型是指数为 (6×6) ，半径为 4.1 埃的碳纳米管。沿管轴方向为周期性，长度为 14.8 埃的碳纳米管原胞中周期性的放入水链，并且在其中一个水分子上多注入一个质子缺陷。本章使用的模型体系中会出现周期性的缺陷，这两个缺陷镜像之间也许会产生一些非物理的相互排斥。为了验证模拟结果的可靠性，本文选取了更长的具有 8 个水分子的一条水链进行研究。原胞长度为 19.7 埃。8 分子长度的水链的结果跟 6 分子长度的水链一样， $|\delta_2| - |\delta_1|$ 都是不停的在 0 和 1 之间变化，质子状态为一种连续变化的形式，既不是 Zundel 也不是 Eigen。

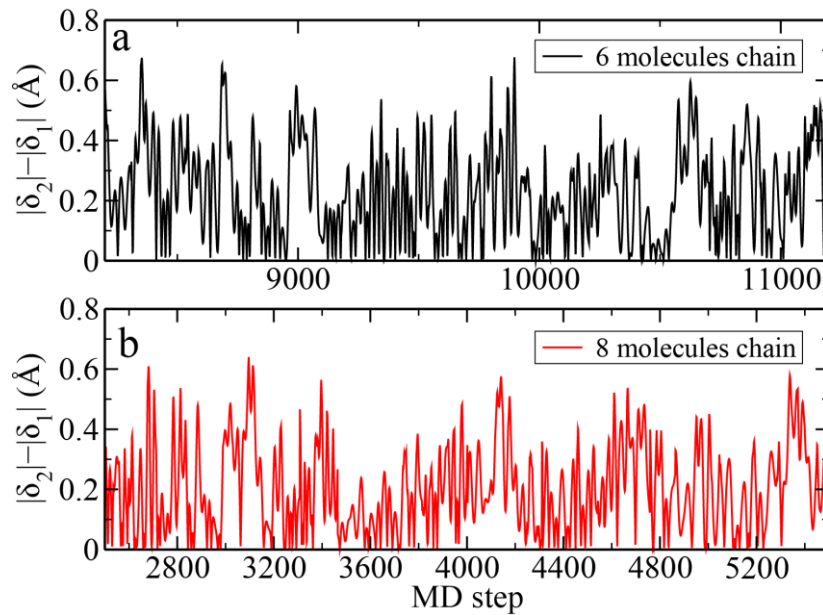


图 5-7 $|\delta_2| - |\delta_1|$ 随着模拟时间的演化。a 为 6 分子长度的水链；b 为 8 分子长度的水链。

路径积分分子动力学模拟的计算是基于 VASP 的电子结构计算的^[147]。主要采用 PAW 赝势^[112]和 PBE 密度泛函形式来描述电子结构部分^[91]。能量截断选取为 500 电子伏特。选取模拟过程中的随机瞬时结构来做静态能量计算作为对参数的验证与测试（图 5-8）。选取的参数对能量截断（图 5-8a）、倒空间格点（图 5-8b）都有较好的收敛性。PBE 密度泛函与考虑范德华力修正的 vdW-DF^[100-101]

几乎一致，与 HSE^[94]和 PBE0^[93]的计算存在一定差距，但是也没有改变相对的趋势，说明 PBE 能够较好的描述电子结构部分。

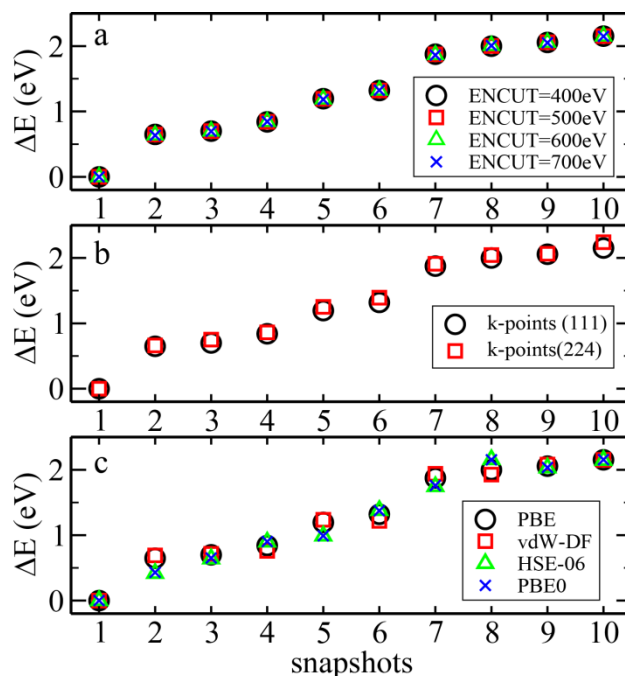


图 5-8 随机选取十个模拟中的瞬时结构，并用不同的电子结构参数做静态能量计算。a 为不同能量截断的比较；b 为不同倒空间格点的比较；c 为不同密度泛函的比较。

路径积分分子动力学的模拟是在 300K 的温度下进行，温度控制采用 Nose-Hoover 链方法^[125]。路径积分节点数为 32，通过之前的研究工作已经表明这个节点数在室温范围内对于水中氢的量子效应有足够好的描述^[10-11]。时间关联函数有效的验证了分子动力学和路径积分分子动力学模拟抽样的各态历经性(图 5-9)。本文中 MD 的模拟与之前文献中的模拟有类似的关联函数^[56]。PIMD 模拟的各态历经性要稍差，但是无论是 MD 还是 PIMD 的模拟，其时间关联函数在 2.5 皮秒以后都降到 0.4 以下，说明了模拟具有较好的各态历经性。

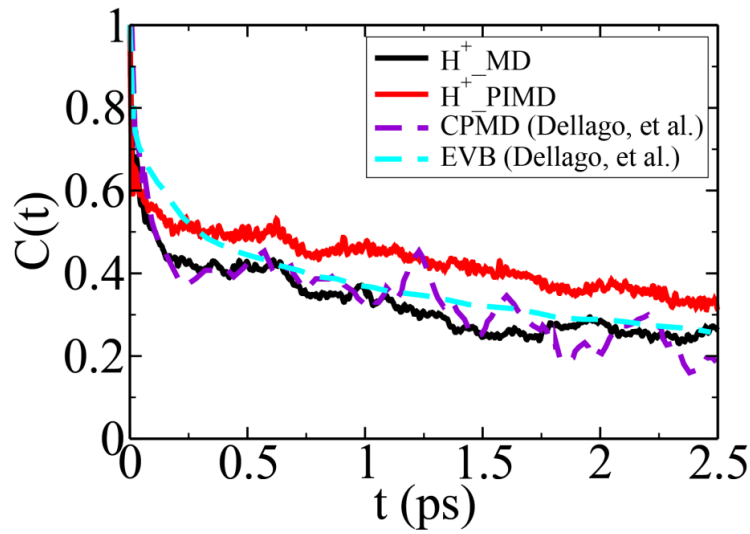


图 5-9 质子缺陷的 MD（黑线）和 PIMD（红线）模拟的时间自关联函数。CPMD 和 EVB 结果摘自文献[56]。

5.4 本章内容总结

本章第一次使用了第一性原理路径积分分子动力学的方法研究了体态水和受限水中的质子传输，并且做了直接的比较。与之前很多的理论和实验工作相比，本文系统地研究了两种体系，并且直接的比较了原子核量子效应带来的影响。首先，研究发现由于原子核的量子效应，质子在氢键上以一种无势垒的状态自由转移。在体态水中，因为存在氢键网络的重构来限制质子传输速率，所以质子在氢键上的无势垒转移并不能太大的改变质子传输的效率。然而在受限水链上，因为不存在氢键网络的重构，而质子又不存在转移势垒，所以质子可以在受限体系中传输的更快。这种受限导致质子传输速率大大提高与实验上观测到质子在受限管道中的快速传输一致。

另一方面 PIMD 的模拟表明质子作为一种有很大量子效应的原子，它的分布是非局域的，以一种连续变化的质子缺陷的形式存在。这种连续变化的状态中有相当多的一部分表现为 H_7O_3^+ 这种 Eigen 形式。在最近的一个对于纳米晶体 $\text{H}(\text{CHB}_{11}\text{I}_{11})_8\text{H}_2\text{O}$ 中的质子分布的 X 射线测量也发现了 H_7O_3^+ 的存在^[230]。在不久的将来，类似在一维体系上质子的非局域分布也许能够通过电子能量损失谱、氦原子散射和中子散射等手段得到验证。

第六章 全文总结与展望

氢是自然界最重要的元素之一，它以多种多样的形式存在于自然界中。对于氢元素相关材料的研究一直是凝聚态物理、化学、生物、材料学等领域共同关心的问题。同时氢的原子核量子效应使它成为所有元素中最特殊的一个。本论文通过计算典型系统（如单质氢、盐表面的水、受限水链等）揭示了其中氢的原子核量子效应。本论文中使用了第一性原理计算和路径积分分子动力学等方法，实现了材料计算中的全量子化。全量子化的计算能够更加精确的模拟含有氢元素的体系或者其他具有较强原子核量子效应的体系，从而正确解释实验观测结果或者进一步验证理论预言的物理现象。

通过全量子化的模拟本文对氢相图中的多个人们感兴趣的区域进行了系统研究。本文的计算对氢相图中的固态相变、熔化温度、液液相变的精确计算提供了参考。计算模拟已经成为高压物理研究领域一个重要的工具，使得人们能够认识更多实验条件达不到的区域。

本文第一次验证了 Ashcroft 等人提出的低温量子液态氢的存在，并且预测在这个压强范围内存在低温金属液态到超导态相变。这将进一步激发高压物理的研究人员研究低温量子液态氢的兴趣。Ashcroft 等理论学家们还预言了氢中存在其他的新的量子物质态，包括超导超流共存态和超流金属态等等，低温液态金属氢的存在也为这些新的量子物质态的存在增加了强有力的证据。本文目前研究到的最大压强是 1200GPa，在更高的压强下目前还很少有研究，不仅实验条件上难以达到，理论计算的精度也受到挑战。人们往往把高压下的金属氢当成是类似碱金属的材料，用碱金属的性质来类比高压下的氢。确实碱金属中的锂和钠在高压下都表现出熔化温度随着压强增大先减小后增大的趋势。金属氢与碱金属的相似性是不是能够在高压保持一致需要进一步的研究来提供证据。

人们对于高压下氢的研究中一个最重要的课题就是研究氢的金属性转变。相 IV 是一种混合分子相，该相处在氢的金属性相变发生的临界点处，也是最近几年实验和理论上最广泛研究和争论的区域。原子核量子效应对于相 IV 中弱分子

层的结构有重要的影响,会使得该层中分子更倾向于离解,从而导致氢的金属性更容易表现出来。对于氢的金属性转变,原子核的量子效应是非常重要的。氢的金属性转变往往是伴随着氢分子的离解,这两个的过程是相互联系的但又不一定同时发生。氢的金属性相变和结构相变的关系同样反映在高温下液态氢的相变中。在温度低于临界点时,这两种相变是一级相变,并且在同一个压强下发生。当温度高于临界点时,研究表明不同响应函数对于相变压强的响应是不同的,所以会出现多条 Widom 线。通过 Widom 线可以确定临界点的位置。本文系统的解释了理论和实验上关于液液相变的争论,随着高温高压实验技术的发展,精确的测量相变分界线和临界点,并且研究相变前后各物理量的变化是高压物理研究和金属氢研究的一个重要问题。同时需要更精确的理论计算方法来进一步验证计算结果的准确性。目前的计算是基于 GGA 框架下的密度泛函理论和分子动力学模拟。虽然本文结论会得益于原子核量子效应和电子结构方法的误差相消使,但是最精确和令所有人都信服的定量结果需要将精确电子结构结算和路径积分分子动力学等方法结合到一起。

在氯化钠薄膜表面水的单分子的吸附结构是直立结构,而最稳定的水团簇是水的四聚体团簇。通过氯化钠薄膜上的高分辨 STM 实验可以实现对单个水分子的轨道成像,这种成像的机理来自于金属针尖对水分子轨道的展宽和移动。同时水的四聚体团簇也可以通过这种轨道成像实现亚分子级的分辨和手性识别。这种单分子的识别还可以通过振动模式计算和 IETS 测量来作为辅助研究。同时振动模式的识别可以用于对同位素替换的分子实现分辨。同位素效应的替换不会改变分子的电子结构,通过 STM 轨道成像不能区分。

通过考虑原子核的量子效应本文研究发现了由量子效应导致的同位素替换的对称破缺。这种对称破缺导致吸附的 HDO 混合分子中的 D 更多的与表面上氯原子形成弱氢键,而 H 更多的分布在悬挂 OH 键上。这种对称破缺在水和空气界面的研究中也同样被发现。现在通过 STM 实验,人们可以对在单分子中观察这种效应,从而更清楚和准确的来研究氢原子核的量子效应在界面问题中的影响。

对于四聚体团簇的两种手性结构,可以通过声子辅助的质子的协同隧穿过程使其互相转化。吸附氯原子的针尖可以减小这种过程发生的势垒,从而加快这种量子协同隧穿过程。这种方法可以被用于操控团簇的手性。同时这种多个质子在

氢键网络上的量子协同隧穿过程是很多实验学家都想研究的过程。有一些科学家报道了通过中子散射实验或者核磁共振实验来研究质子在氢键网络上的协同隧穿过程，但是并没有很清楚的实验结果和解释。现在可以实现在表面上实时的观测这种协同隧穿过程，因此可以更深入地理解这样的过程。

随着水分子吸附浓度的增大，水分子会逐渐铺满亲水性很强的氯化钠表面，形成二维冰层结构。这种二维冰层结构是以水的四聚体团簇为基本单元，通过水分子将它们桥连起来得到的。这种二维冰层也是准双层结构的冰，桥连分子处在高层，而四聚体水处在低层。以前人们认识的二维冰层一般都是六角结构的准二维冰层，包括很多在金属上表面的冰层也是以六角结构为主。虽然也有报道展示了其他非六角结构的冰的形成，但是本文研究发现的这种正方形结构作为单元形成的冰层还是第一次。这有助于人们加深对于水的成核和结晶过程的理解。同时这种桥连机制会导致 Bjerrum-D 型缺陷的形成。Bjerrum-D 型缺陷和低层的四聚体手性构成了描述冰层结构中质子序的两个参数，研究发现在这种冰层中质子是无序的。缺陷的形成、质子的有序性和无序性会影响到分子的吸附和质子的传输等过程，与表面的催化反应息息相关。

由于时间的关系，本文还没来的及对表面的氢键网络中的质子传输过程进行全量子化的模拟，但是本文对体态水和碳纳米管内受限水链中的质子传输进行了研究。对于体态水中的质子传输规律，人们已经认识的比较清楚，但是对于受限水链等体系还存在一些争议。通过第一性原理路径积分分子动力学模拟，本文发现水中质子在氢键上以一种无势垒的状态自由转移。在受限水链上，因为不存在氢键网络的重构，这种由原子核量子效应导致的无势垒转移使得质子可以在受限体系中传输的更快。另一方面质子作为一种有很大量子效应的原子，它的分布是非局域的，是以一种连续变化的质子缺陷的形式存在。本文的研究澄清了之前一些研究工作中的争议，为进一步的研究一些实际材料中的质子传输过程提供了依据。

总之，通过本文中对上述三个典型体系的全量子化的计算模拟，本文系统的研究了氢的原子核量子效应。通过对于不同形式的氢（单质和水氢键网络）或者同样形式的氢在不同体系（表面和纳米管内）的比较研究，发现氢原子核的量子效应也有不同的表现形式和影响程度。本文的研究暂时还不足以解释所有内容，

也不足以概括出一条简单而普遍的规律来使用于所有体系。但是至少这些研究已经清楚地表明氢的核量子效应是非常重要的,以及全量子化的计算模拟在这一探索中的重要地位。本文的工作在加深人们对现有的实验结果和理论预言理解的同时,将进一步激发人们在这一方向上更大的研究兴趣。

参考文献

- [1] S. T. Weir, A. C. Mitchell and W. J. Nellis. Metallization of Fluid Molecular Hydrogen at 140 GPa (1.4 Mbar). *Phys. Rev. Lett.* 1996, **76**:1860.
- [2] J. Nellis, S. T. Weir and A. C. Mitchell. Metallization and Electrical Conductivity of Hydrogen in Jupiter. *Science* 1996, **273**:936.
- [3] H. K. Mao and R. J. Hemley. Ultrahigh-pressure transitions in solid hydrogen. *Rev. Mod. Phys.* 1994, **66**:671–692.
- [4] U. Raviv, P. Laurat, and J. Klein. Fluidity of water confined to sub nanometer films. *Nature* 2001, **413**:51.
- [5] D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter and M. Parrinello. The nature of the hydrated excess proton in water. *Nature* 1999, **397**:601.
- [6] M. E. Tuckerman, D. Marx, and M. Parrinello. The nature and transport mechanism of hydrated hydroxide ions in aqueous solution. *Nature* 2002, **417**:925.
- [7] Q. F. Zhang, G. Wahnström, M. E. Björketun, S. W. Gao and E. G. Wang. Path integral treatment of proton transport processes in BaZrO₃. *Phys. Rev. Lett.* 2008, **101**:215902.
- [8] J. A. Morrone and R. Car. Nuclear Quantum Effects in Water. *Phys. Rev. Lett.* 2008, **101**:017801.
- [9] M. Ceriotti *et al.* Nuclear quantum effects in ab initio dynamics: Theory and experiments for lithium imide. *Phys. Rev. B* 2010, **82**:174306.
- [10] X. Z. Li, M. I. J. Probert, A. Alavi and A. Michaelides. Quantum Nature of the Proton in Water-Hydroxyl Overlayers on Metal Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 2010, **104**:066102.
- [11] X. Z. Li, B. Walker and A. Michaelides. Quantum nature of the hydrogen bond. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2011, **108**:6369.
- [12] T. E. Markland and B. J. Berne. Unraveling quantum mechanical effects in water

- using isotopic fractionation. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2012, **109**:7988-7991.
- [13] X. Z. Li *et al.* Classical and quantum ordering of protons in cold solid hydrogen under megabar pressures. *J. Phys.: Condens. Matter* 2013, **25**:085402.
- [14] M. Ceriotti, J. Cuny, M. Parrinello and D. E. Manolopoulos, Nuclear quantum effects and hydrogen bond fluctuations in water. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2013, **110**: 15591-15596.
- [15] E. Wigner and H. B. Huntington. On the possibility of a metallic modification of hydrogen. *J. Chem. Phys.* 1935, **3**:764–770.
- [16] S. Deemyad and I. F. Silvera. Melting line of hydrogen at high pressures. *Phys. Rev. Lett.* 2008, **100**:155701.
- [17] N. W. Ashcroft. The hydrogen liquids. *J. Phys.: Condens. Matter* 2000, **12**:A129.
- [18] E. Babaev, A. Sudbo and N. W. Ashcroft. A superconductor to superfluid phase transition in liquid metallic hydrogen. *Nature* 2004, **431**:666–668.
- [19] P. Loubeyre, F. Occelli, and R. LeToullec. Optical studies of solid hydrogen to 320 GPa and evidence for black hydrogen. *Nature* 2002, **416**:613–617.
- [20] M. I. Eremets and I. A. Troyan. Conductive dense hydrogen. *Nat. Mater.* 2011, **10**:927–931.
- [21] C. S. Zha, Z. X. Liu and R. J. Hemley. Synchrotron infrared measurements of dense hydrogen to 360 GPa. *Phys. Rev. Lett.* 2012, **108**:146402.
- [22] L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, V. B. Prakapenka and A. M. Abakumov. Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar. *Nat. Commun.* 2012, **3**:1163.
- [23] R. T. Howie, C. L. Guillaume, T. Scheler, A. F. Goncharov and E. Gregoryanz. Mixed molecular and atomic phase of dense hydrogen. *Phys. Rev. Lett.* 2012, **108**:125501.
- [24] A. F. Goncharov, R. J. Hemley and H. K. Mao. Vibron frequencies of solid H-2 and D-2 to 200 GPa and implications for the P-T phase diagram. *J. Phys. Chem.* 2011, **134**:174501.
- [25] I. Silvera. The insulator-metal transition in hydrogen. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2010, **107**:12743.

- [26] P. Loubeyre, R. LeToullec, D. Hausermann, M. Hanfland, R. J. Hemley, H. K. Mao, and L. W. Finger. X-ray diffraction and equation of state of hydrogen at megabar pressures. *Nature* 1996, **383**:702.
- [27] Y. Akahama, M. Nishimura, H. Kawamura, N. Hirao, Y. Ohishi, and K. Takemura. Evidence from x-ray diffraction of orientational ordering in phase III of solid hydrogen at pressures up to 183 GPa. *Phys. Rev. B* 2010, **82**:060101.
- [28] A. F. Goncharov, E. Gregoryanz, R. J. Hemley, and H. K. Mao. Spectroscopic studies of the vibrational and electronic properties of solid hydrogen to 285 GPa. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2001, **98**:14234.
- [29] P. Loubeyre, F. Occelli, and R. LeToullec. Optical studies of solid hydrogen to 320 GPa and evidence for black hydrogen. *Nature* 2002, **416**:613.
- [30] M. Hanfland, R. J. Hemley, and H. K. Mao. Novel infrared vibron absorption in solid hydrogen at megabar pressures. *Phys. Rev. Lett.* 1993, **70**:3760.
- [31] R. T. Howie, T. Scheler, C. L. Guillaume, and E. Gregoryanz. Proton tunneling in phase IV of hydrogen and deuterium. *Phys. Rev. B* 2012, **86**:214104.
- [32] C. S. Zha *et al.* High-Pressure Measurements of Hydrogen Phase IV Using Synchrotron Infrared Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* 2013, **110**:217402.
- [33] C. J. Pickard, M. Martinez-Canales, and R. J. Needs. Density functional theory study of phase IV of solid hydrogen. *Phys. Rev. B* 2012, **85**:214114.
- [34] H. Y. Liu, L. Zhu, W. W. Cui, and Y. M. Ma. Room-temperature structures of solid hydrogen at high pressures. *J. Chem. Phys.* 2012, **137**:074501.
- [35] S. A. Bonev, E. Schwegler, T. Ogitsu and G. Galli. A quantum fluid of metallic hydrogen suggested by first-principles calculations. *Nature* 2004, **431**,669–672.
- [36] P. Cudazzo, *et al.* Ab initio description of high-temperature superconductivity in dense molecular hydrogen. *Phys. Rev. Lett.* 2008, **100**:257001.
- [37] J. M. McMahon, and D. M. Ceperley. High-temperature superconductivity in atomic metallic hydrogen. *Phys. Rev. B* 2011, **84**:144515.
- [38] K. T. Delaney, C. Pierleoni, and D. M. Ceperley. Quantum Monte Carlo Simulation of the High-Pressure Molecular-Atomic Crossover in Fluid Hydrogen. *Phys. Rev. Lett.* 2006, **97**:235702.

- [39] M. A. Morales, C. Pierleoni, E. Schwegler, and D. M. Ceperley. Evidence for a first-order liquid-liquid transition in high-pressure hydrogen from ab initio simulations. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2010, **107**:12799.
- [40] M. A. Morales et al. Nuclear Quantum Effects and Nonlocal Exchange-Correlation Functionals Applied to Liquid Hydrogen at High Pressure. *Phys. Rev. Lett.* 2013, **110**:065702.
- [41] M. A. Henderson. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. *Surf. Sci. Rep.* 2002, **46**:1-308.
- [42] A. Hodgson and S. Haq. Water adsorption and the wetting of metal surfaces. *Surf. Sci. Rep.* 2009, **64**:381-451.
- [43] P. J. Feibelman. Partial Dissociation of Water on Ru(0001). *Science* 2002, **295**:99-102.
- [44] S. Meng, L. F. Xu, E. G. Wang and S. Gao. Vibrational Recognition of Hydrogen-Bonded Water Networks on a Metal Surface. *Phys. Rev. Lett.* 2002, **89**:176104.
- [45] J. Carrasco, A. Hodgson and A. Michaelides. A molecular perspective of water at metal interfaces. *Nature Mater.* 2012, **11**:667-674.
- [46] M. Nagasaka, H. Kondoh, K. Amemiya, T. Ohta and Y. Iwasawa. Proton transfer in a two-dimensional hydrogen-bonding network: Water and hydroxyl on a Pt(111) surface. *Phys. Rev. Lett.* 2008, **100**:106101.
- [47] T. Kumagai, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga and I. Hamada. H-atom relay reactions in real space. *Nature Mater.* 2012, **11**:167-172.
- [48] A. Michaelides and K. Morgenstern. Ice nanoclusters at hydrophobic metal surfaces. *Nature Mater.* 2007, **6**:597.
- [49] J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojković, A. Gourdon and C. Joachim. Molecules on insulating films: Scanning-tunneling microscopy imaging of individual molecular orbitals. *Phys. Rev. Lett.* 2005, **94**:026803.
- [50] R. Bianco and J. T. Hynes. Heterogeneous Reactions Important in Atmospheric Ozone Depletion: A Theoretical Perspective. *Acc. Chem. Res.* 2006, **39**:159.
- [51] T. Kumagai *et al.* Direct Observation of Hydrogen-Bond Exchange within a

- SingleWater Dimer. *Phys. Rev. Lett.* 2008, **100**:166101.
- [52] J. Rossmeisl, Z. W. Qu, H. Zhu, G. J. Kroes and J. Norskov. Electrolysis of water on oxide surfaces. 2007, **607**:83.
- [53] Y. B. He, A. Tilloca, O. Dulub, D. Selloni and U. Diebold. Local ordering and electronic signatures of submonolayer water on anatase TiO₂(101). *Nature Materials* 2009, **8**:585.
- [54] L. R. Merte *et al.* Water-Mediated Proton Hopping on an Iron Oxide Surface. *Science* 2012, **336**:889.
- [55] Z. Cao, Y. X. Peng, T. Y. Yan, S. Li, A. L. Li and G. A. Voth. Mechanism of Fast Proton Transport along One-Dimensional Water Chains Confined in Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, **132**:11395–11397.
- [56] C. Dellago, M. M. Naor and G. Hummer. Proton Transport through Water-Filled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2003, **90**:105902.
- [57] D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, Y. Hijikata and S. Kitagawa. Confinement of Mobile Histamine in Coordination Nanochannels for Fast Proton Transfer. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011, **50**:11706–11709.
- [58] E. S. Snow, F. K. Perkins, E. J. Houser, S. C. Badescu and T. L. Reinecke. Chemical Detection with a Single-Walled Carbon Nanotube Capacitor. *Science* 2005, **307**:1942–1945.
- [59] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov and W. A. de Heer. Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications. *Science* 2002, **297**:787–792.
- [60] M. L. Brewer, U. W. Schmitt and G. A. Voth. The formation and dynamics of proton wires in channel environments. *Biophys. J.* 2001, **80**:1691–1702.
- [61] H. S. Mei, M. E. Tuckerman, D. E. Sagnella and M. L. Klein. Quantum Nuclear ab Initio Molecular Dynamics Study of Water Wires. *J. Phys. Chem. B* 1998, **102**:10446–10458.
- [62] S. Cukierman. Proton mobilities in water and in different stereoisomers of covalently linked gramicidin A channels. *Biophys. J.* 2000, **78**:1825–1834.
- [63] H. Li, H. Chen, C. Steinbronn, B. Wu, E. Beitz, T. Zeuthen and G. A. Voth. Enhancement of Proton Conductance by Mutations of the Selectivity Filter of

- Aquaporin-1. *J. Mol. Biol.* 2011, **407**:607–620.
- [64] M. O. Jensen, U. Rothlisberger and C. Rovira. Hydroxide and Proton Migration in Aquaporins. *Biophys. J.* 2005, **89**:1744–1759.
- [65] M. L. Hoarfrost, M. S. Tyagi, R. A. Segalman and J. A. Reimer. Effect of Confinement on Proton Transport Mechanisms in Block Copolymer/Ionic Liquid Membranes. *Macromolecules.* 2012, **45**:3112–3120.
- [66] S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai and S. Kitagawa. One-dimensional imidazole aggregate in aluminium porous coordination polymers with high proton conductivity. *Nature Materials* 2009, **8**:831–836.
- [67] G. A. Voth. Computer Simulation of Proton Solvation and Transport in Aqueous and Biomolecular Systems. *Acc. Chem. Res.* 2006, **39**:143–150.
- [68] R. Pomes and B. Roux. Structure and dynamics of a proton wire: a theoretical study of H^+ translocation along the single-file water chain in the gramicidin A channel. *Biophys. J.* 1996, **71**:19–39.
- [69] B. Roux and M. Karplus. Ion Transport in a Gramicidin-like Channel: Dynamics and Mobility. *J. Phys. Chem.* 1991, **95**:4856–4868.
- [70] J. Koefinger, G. Hummer and C. Dellago. Single-file water in nanopores. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, **13**:15403–15417.
- [71] H. Y. Liu and Y. M. Ma. Proton or Deuteron Transfer in Phase IV of Solid Hydrogen and Deuterium. *Phys. Rev. Lett.* 2013, **110**:025903 (2013).
- [72] A. F. Goncharov *et al.* Bonding, structures, and band gap closure of hydrogen at high pressures. *Phys. Rev. B* 2013, **87**:024101.
- [73] I. B. Magdău. G. J. Ackland Identification of high-pressure phases III and IV in hydrogen: Simulating Raman spectra using molecular dynamics. *Phys. Rev. B* 2013, **87**:174110.
- [74] M. E. Tuckerman, D. Marx, M. L. Klein and M. Parrinello. On the quantum nature of the shared proton in hydrogen bonds. *Science* 1997, **275**:817.
- [75] G. Reiter *et al.* The proton momentum distribution in water and ice. *Braz. J. Phys.* 2004, **34**:142.

- [76] E. R. M. Davidson, A. Alavi and A. Michaelides. Dynamics of quantum tunneling: Effects on the rate and transition path of OH on Cu(110). *Phys. Rev. B* 2010, **81**:153410.
- [77] V. A. Ranea, A. Michaelides, R. Ramírez, P. L. de Andres, J. A. Vergés, and D. A. King. Water Dimer Diffusion on Pd{111} Assisted by an H-Bond Donor-Acceptor Tunneling Exchange. *Phys. Rev. Lett.* 2004, **92**:136104.
- [78] Z. J. Ding, Y. Jiao, and S. Meng. Quantum simulation of molecular interaction and dynamics at surfaces. *Front. Physics* 2011, **6**:294.
- [79] V. Fock. Nherungs methoden zur Lsung des Quantenmechanischen Mehrkrper problems. *Z. Phys.* 1930, **61**:209.
- [80] W. Kohn. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.* 1999, **71**:1253.
- [81] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1927, **23**:542.
- [82] E. Fermi. Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell'Atomo. *Rend. Accad. Naz. Lincei* 1927, **6**:602.
- [83] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 1964, **136**:B864.
- [84] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 1965, **140**:A1133.
- [85] D. M. Ceperley and B. L. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.* 1980, **45**:566.
- [86] T. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* 1981, **23**:5048.
- [87] D. C. Langreth and J. P. Perdew. Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works. *Phys. Rev. B* 1980, **21**:5469.
- [88] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* 1988, **38**:3098.
- [89] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the

- electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* 1992, **45**:13244.
- [90] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Foilhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* 1992, **46**:6671.
- [91] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, **77**:3865.
- [92] C. Lee, W. Yang, and R. C. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* 1988, **37**:785.
- [93] V. Adamo and V. Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* 1999, **110**:6158.
- [94] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.* 2003, **118**:8207.
- [95] K. Kim and K. D. Jordan. Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer. *J. Phys. Chem.* 1994, **98**: 10089–10094.
- [96] P.J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* 1994, **98**:11623–11627.
- [97] X. Ren, P. Rinke, C. Joas, and M. Scheffler. Random-phase approximation and its applications in computational chemistry and materials science. *Mater. Sci.* 2012, **47**:21.
- [98] X. Wu, M. C. Vargas, S. Nayak, V. Lotrich, and G. Scoles. Towards extending the applicability of density functional theory to weakly bound systems. *J. Chem. Phys.* 2001, **115**:8748.
- [99] S. Grimme. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comp. Chem.* 2006, **27**:1787.
- [100] J. Klimes, D. R. Bowler and A. Michaelides. Chemical Accuracy for the van der Waals Density Functional. *J. Phys.: Condens. Matter* 2010, **22**:022201.

- [101] J. Klimes, D. R. Bowler and A. Michaelides. Van der Waals density functionals applied to solids. *Phys. Rev. B* 2011, **83**:195131.
- [102] M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, D. C. Langreth and B. I. Lundqvist. Van der Waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.* 2004, **92**:246401.
- [103] M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, D. C. Langreth and B. I. Lundqvist. Erratum: Van der Waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.* 2005, **95**:109902.
- [104] A. Tkatchenko and M. Scheffler., Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Phys. Rev. Lett.* 2009, **102**:073005.
- [105] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M. C. Payne, First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *J. Phys.: Condens. Matter* 2002, **14**:2717.
- [106] D. R. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* 1979, **43**:1494.
- [107] D. R. Hamann. Generalized norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B* 1989, **40**:2980.
- [108] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* 1982, **48**:1425.
- [109] N. Troullier and J. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* 1991, **43**:1993.
- [110] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* 1990, **41**:7892.
- [111] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 1994, **50**:17953.
- [112] G. Kresse, and J. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method, *Phys. Rev. B* 1999, **59**:1758.
- [113] H. Hellmann. Einführung in die Quantenchemie. Leipzig: Franz Deuticke. 1937, p. 285.
- [114] R. P. Feynman. Forces in Molecules. *Phys. Rev.* 1939, **56**:340.

- [115] CPMD, copyright IBM Corp. (1990–2006), copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart (1997–2001).
- [116] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.* 1985, **55**:2471.
- [117] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak. Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath. *Journal of Chemical Physics* 1984, **81**:3684–3690.
- [118] G. Bussi, D. Donadio and M. Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling. *J. Chem. Phys.* 2007, **126**:014101.
- [119] H. C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.* 1980, **72**:2384-2393.
- [120] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford university press: New York, 1991.
- [121] M. Parrinello and A. Rahman. Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study. *Phys. Rev. Lett.* 1980, **45**:1196.
- [122] A. Rahman and N. Parrinello. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.* 1981, **52**:7182.
- [123] S. Nose. A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods. *J. Chem. Phys.* 1984, **81**:511–519.
- [124] W. G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase space distributions. *Phys. Rev. A* 1985, **31**:1695–1697.
- [125] G. J. Martyna, M. L. Klein and M. Tuckerman. Nose-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *J. Chem. Phys.* 1992, **97**:2635.
- [126] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From algorithms to Applications*, Elsevier Singapore 2009.
- [127] A. Laio and M. Parrinello. Escaping free-energy minima. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2002, **99**:12562–12566.
- [128] R. P. Feynman and A. R. Hibbs. *Quantum mechanics and path integrals* (McGraw-Hill. New York, 1965).
- [129] J. Cao and B. J. Berne. A Born–Oppenheimer approximation for path integrals

- with an application to electron solvation in polarizable fluids. *J. Chem. Phys.* 1993, **99**:2902.
- [130] D. Marx and M. Parrinello. Ab initio path integral molecular dynamics: Basic ideas. *J. Chem. Phys.* 1996, **104**:4077.
- [131] H. Kleinert, *Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics and Polymer Physics* (World Scientific, Singapore, 1990).
- [132] M. E. Tuckerman, B. J. Berne, G. J. Martyna, and M. L. Klein. Efficient molecular dynamics and hybrid Monte Carlo algorithms for path integrals. *J. Chem. Phys.* 1992, **99**: 2796.
- [133] M. E. Tuckerman, D. Mark, M. L. Klein and M. Parrinello, Efficient and general algorithms for path integral Car–Parrinello molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* 1996, **104**:5579.
- [134] J. Cao and G. A. Voth. The formulation of quantum statistical mechanics based on the Feynman path centroid density. I. Equilibrium properties. *J. Chem. Phys.* 1994, **100**, 5093.
- [135] J. Cao and G. A. Voth. The formulation of quantum statistical mechanics based on the Feynman path centroid density. II. Dynamical properties. *J. Chem. Phys.* 1994, **100**:5106.
- [136] J. Cao and G. A. Voth. The formulation of quantum statistical mechanics based on the Feynman path centroid density. III. Phase space formalism and analysis of centroid molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* 1994, **101**:6157.
- [137] J. Cao and G. A. Voth. 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.
- [138] T. D. Hone, P. J. Rossky and G. A. Voth. A comparative study of imaginary time path integral based methods for quantum dynamics. *J. Chem. Phys.* 2006, **124**:154103.
- [139] I. R. Graig and D. E. Manolopoulos. Quantum statistics and classical mechanics: Real time correlation functions from ring polymer molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* 2004, **121**:3368.

- [140] B. J. Braams and D. E. Manolopoulos. J. Chem. Phys. 2006, **125**:124105.
- [141] H. Kleinert, Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics and Polymer Physics, and Financial Markets. (World Scientific, Singapore, 2004).
- [142] D. Alfe and M. Gillan. Ab initio statistical mechanics of surface adsorption and desorption. I. H₂O on MgO (001) at low coverage. J. Chem. Phys. 2007, **127**:114709.
- [143] D. Alfe and M. Gillan. Ab initio statistical mechanics of surface adsorption and desorption. II. Nuclear quantum effects. J. Chem. Phys. 2010, **133**:044103.
- [144] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson and M. C. Payne. First principles methods using CASTEP. Z. Kristallogr. 2005, **220**:567.
- [145] J. V. Vondede, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing and J. Hutter. QUICKSTEP: fast and accurate density functional calculation using a mixed Gaussian and plane waves approach. Comput. Phys. Commun. 2005, **167**:103.
- [146] M. Ceriotti, J. More and D. Manolopoulos. i-PI: A Python interface for ab initio path integral molecular dynamics simulations. Comput. Phys. Commun. 2014, **185**:1019.
- [147] G. Kresse and J. Furthmuller. Efficiency of ab-initio total energy calculation for metal and semiconductors using a plane-wave basis set. Comput. Mat. Sci. 1996, **6**:15.
- [148] M. Bonomi *et al.* PLUMED: a portable plugin for free-energy calculations with molecular dynamics, Comp. Phys. Comm. 2009, **180**:1961-1972.
- [149] J. M. McMahon and D. M. Ceperley. Ground-state structures of atomic metallic hydrogen. Phys. Rev. Lett. 2011, **106**:165302.
- [150] H. Y. Liu, H. Wang and Y. M. Ma. Quasi-molecular and atomic phases of dense solid hydrogen. J. Phys. Chem. C 2012, **116**:9221-9226.
- [151] D. Marx, M. E. Tuckerman, G. J. Martyna. Quantum dynamics via adiabatic ab initio centroid molecular dynamics. Comp. Phys. Commun. 1999, **118**:161-184.
- [152] I. Tamblyn and S. A. Bonev. Structure and phase boundaries of compressed liquid hydrogen. Phys. Rev. Lett. 2010, **104**:065702.
- [153] E. R. Hernandez, A. Rodriguez-Prieto, A. Bergara and D. Alfe. First-principles

- simulations of lithium melting: stability of the bcc phase close to melting. Phys. Rev. Lett. 2010, **104**:185701.
- [154] N. W. Ashcroft. Metallic Hydrogen: A High-Temperature Superconductor? Phys. Rev. Lett. 1968, **21**:1748.
- [155] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer. Theory of Superconductivity. Phys. Rev. 1957, **108**:1175.
- [156] P. Giannozzi. *et al.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. J. Phys.: Condens. Matter 2009, **21**:395502.
- [157] P. B. Allen and D. C. Dynes. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. Phys. Rev. B 1975, **12**:905.
- [158] R. Szczesniak and M. W. Jarosik. The superconducting state in metallic hydrogen under pressure at 2000 GPa. Solid State Commun. 2009, **149**:2053.
- [159] C. F. Richardson and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. 1997, **78**:118.
- [160] J. Chen *et al.* Quantum simulation of low-temperature metallic liquid hydrogen. Nature Commun. 2013, **4**:2064.
- [161] L. M. Xu *et al.* Relation between the Widom line and the dynamic crossover in systems with a liquid–liquid phase transition. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A 2005, **102**:16558.
- [162] L. M. Xu, S. V. Buldyrev, C. A. Angell, and H. E. Stanley. Thermodynamics and dynamics of the two-scale spherically symmetric Jagla ramp model of anomalous liquids. Phys. Rev. E 2006, **74**:031108.
- [163] L. M. Xu *et al.* A monatomic system with a liquid-liquid critical point and two distinct glassy states. J. Chem. Phys. 2009, **130**:054505.
- [164] L. M. Xu *et al.* Appearance of a fractional Stokes–Einstein relation in water and a structural interpretation of its onset. Nature Phys. 2009, **5**:565.
- [165] G. G. Simeoni *et al.* The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids. Nature Phys. 2010, **6**:503.
- [166] M.C. Rose and R.E. Cohen. Giant Electrocaloric Effect Around T_c . Phys. Rev. Lett. 2012, **109**:187604.

- [167] G. Sordi, P. Semon, K. Haule, A.M. S. Tremblay. c-axis resistivity, pseudogap, superconductivity, and Widom line in doped Mott insulators. *Phys. Rev. B* 2013, **87**:041101.
- [168] M. Gajdo, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmuller and F. Bechstedt. Linear optical properties in the projectoraugmented wave methodology. *Phys. Rev. B* 2006, **73**:045112.
- [169] S. Mazevet, J. D. Kress, L. A. Collins and P. Blottiau. Quantum molecular dynamics study of the electrical and optical properties of shocked liquid nitrogen. *Phys. Rev. B* 2003, **67**:054201.
- [170] R. Kubo. Statistical Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1957, **12**:570.
- [171] S. Scandolo. Liquid-liquid phase transition in compressed hydrogen from first-principles simulations. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2003, **100**:3051.
- [172] M. Y. Kiriukhin and K. D. Collins. Dynamic hydration numbers for biologically important ions. *Biophys. Chem.* 2002, **99**:155.
- [173] P. A. Thiel and T. E. Madey. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects. *Surf. Sci. Rep.* 1987, **7**:211.
- [174] V. C. Weiss and J. O. Indekeu. Effect of ion hydration on the first order transition in the sequential wetting of hexane on brine. *J. Chem. Phys.* 2003, **118**:10741.
- [175] R. Bahadur, L. M. Russell, S. Alavi, S. T. Martin and P. R. Buseck. Void-induced dissociation in molecular dynamics simulations of NaCl and water. *J. Chem. Phys.* 2006, **124**:154713.
- [176] E. M. Knipping et al. Experiments and simulations of ion-enhanced interfacial chemistry on aqueous NaCl aerosols. *Science* 2000, **288**:301.
- [177] P. Jungwirth and D. J. Tobias. Specific ion effects at the air/water interface. *Chem. Rev.* 2006, **106**:1259.
- [178] S. Folsch, A. Stock and M. Henzler. Two-dimensional water condensation on the NaCl(100) surface. *Surf. Sci.* 1992, **264**:64 (1992).

- [179] L. W. Bruch, A. Glebov, J. P. Toennies and H. Weiss. A helium atom scattering study of water adsorption on the NaCl(100) single crystal surface. *J. Chem. Phys.* 1995, **103**:5109.
- [180] S. J. Peters and G. E. Ewing. An infrared study of adsorbed H₂O on NaCl(100) under ambient conditions. *J. Phys. Chem. B* 1997, **101**:10880.
- [181] J. P. Toennies, F. Traeger, J. Vogt and H. Weiss. Low-energy electron induced restructuring of water monolayers on NaCl(100). *J. Chem. Phys.* 2004, **120**:11347.
- [182] T. Mitsui, M. K. Rose, E. Fomin, D. F. Ogletree and M. Salmeron. Water diffusion and clustering on Pd (111). *Science* 2002, **297**:1850.
- [183] K. Morgenstern and J. Nieminen. Intermolecular bond length of ice on Ag (111). *Phys. Rev. Lett.* 2002, **88**:066102.
- [184] J. Cerdá *et al.* Novel water overlayer growth on Pd (111) characterized with scanning tunneling microscopy and density functional theory. *Phys. Rev. Lett.* 2004, **93**:116101.
- [185] A. Verdaguer, G. M. Sacha, H. Bluhm and M. Salmeron. Molecular structure of water at interfaces: Wetting at the nanometer scale. *Chem. Rev.* 2006, **106**:1478.
- [186] H. J. Shin *et al.* State-selective dissociation of a single water molecule on an ultrathin MgO film. *Nature Mater.* 2010, **9**:442-447.
- [187] B. Hammer, S. Wendt and F. Besenbacher. Water adsorption on TiO₂. *Top. Catal.* 2010, **53**:423-430.
- [188] S. Nie, P. J. Feibelman, N. C. Bartelt and K. Thürmer. Pentagons and heptagons in the first water layer on Pt (111). *Phys. Rev. Lett.* 2010, **105**:026102.
- [189] H. Okuyama and I. Hamada. Hydrogen-bond imaging and engineering with a scanning tunnelling microscope. *J. Phys. D* 2011, **44**:464004.
- [190] J. Guo *et al.* Real-space imaging of interfacial water with submolecular resolution. *Nature Mater.* 2014, **13**:184.
- [191] J. M. Park, J. H. Cho and K. S. Kim. Atomic structure and energetics of adsorbed water on the NaCl(001) surface. *Phys. Rev. B* 2004, **69**:233403.
- [192] Y. Yang, S. Meng and E. G. Wang. Water adsorption on a NaCl (001) surface: A density functional theory study. *Phys. Rev. B* 2006, **74**:245409.

- [193] P. Cabrera-Sanfelix, A. Arnau, G. R. Darling and D. Sanchez-Portal. On the structure of the first hydration layer on NaCl(100): Role of hydrogen bonding. *J. Chem. Phys.* 2007, **126**:214707.
- [194] Y. Yang, S. Meng, L. F. Xu and E. G. Wang. Dissolution dynamics of NaCl nanocrystal in liquid water. *Phys. Rev. E* 2005, **72**:012602.
- [195] Y. Yang, S. Meng and E. G. Wang. A molecular dynamics study of hydration and dissolution of NaCl nanocrystal in liquid water. *J. Phys.: Condens. Matter* 2006, **18**:10165.
- [196] P. Cabrera-Sanfelix et al. Spontaneous emergence of Cl⁻ anions from NaCl(100) at low relative humidity. *J. Phys. Chem. C* 111, 8000 (2007).
- [197] L. M. Liu, M. Krack and A. Michaelides. Interfacial water: A first principles molecular dynamics study of a nanoscale water film on salt. *J. Chem. Phys.* 2009, **130**:234702.
- [198] L. M. Liu, A. Laio and A. Michaelides. Initial stages of salt crystal dissolution determined with ab initio molecular dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, **13**:13162.
- [199] K. Lauwaet *et al.* Resolving all atoms of an alkali halide via nanomodulation of the thin NaCl film surface using the Au(111) reconstruction. *Phys. Rev. B* 2012, **85**:245440.
- [200] W. Ho. Single-molecule chemistry. *J. Chem. Phys.* 2002, **117**:11033-11061.
- [201] J. I. Martínez, E. Abad, C. González, F. Flores and J. Ortega. Improvement of Scanning Tunneling Microscopy Resolution with H-Sensitized Tips. *Phys. Rev. Lett.* 2012, **108**:246102 (2012).
- [202] J. K. Nørskov. Chemisorption on metal surfaces. *Rep. Prog. Phys.* 1990, **53**:1253-1295.
- [203] M. L. Perrin et al. Large tunable image-charge effects in single-molecule junctions. *Nature Nanotech.* 2013, **8**:282-287 (2013).
- [204] P. J. Feibelman. The first wetting layer on a solid. *Phys. Today* 2010, **63**:34.
- [205] S. Nie, N. C. Bartelt and K. Thürmer. Evolution of proton order during ice-film growth: An analysis of island shapes. *Phys. Rev. B* 2011, **84**:035420.

- [206] M. Benoit, D. Marx and M. Parrinello. Tunneling and zero-point motion in high-pressure ice. *Nature* 1998, **392**:258.
- [207] E. Freier, S. Wolf and K. Gerwert. Proton transfer via a transient linear water-molecule chain in a membrane protein. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2011, **108**:11435.
- [208] G. Henkelman, B. P. Uberuaga and H. Jónsson. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.* 2000, **113**:9901.
- [209] D. F. Brougham, R. Caciuffo and A. J. Horsewill. Coordinated proton tunnelling in a cyclic network of four hydrogen bonds in the solid state. *Nature* 1999, **371**:241.
- [210] L. E. Bove, S. Klotz, A. Paciaroni and F. Sacchetti. Anomalous Proton Dynamics in Ice at Low Temperatures. 2009, **103**:165901.
- [211] Y. R. Shen and V. Ostroverkhov. Sum-frequency vibrational spectroscopy on water interfaces: Polar orientation of water molecules at interfaces. *Chem. Rev.* 2006, **106**:1140-1154.
- [212] K. Motobayashia, C. Matsumoto, Y. Kim and M. Kawai. Vibrational study of water dimers on Pt(1 1 1) using a scanning tunneling microscope. *Surf. Sci.* 2008, **602**:3136.
- [213] J. J. Max and C. Chapados. Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. III. H₂O and D₂O spectra from 6000 to 0 cm⁻¹. *J. Chem. Phys.* 2009, **131**:184505.
- [214] C. S. Tian and Y. R. Shen. Structure and Charging of Hydrophobic Material/Water Interfaces Studied by Phase-Sensitive Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2009, **106**:15148.
- [215] R. Lemus. Vibrational excitations in H₂O in the framework of a local model. *J. Mol. Spectrosc.* 2004, **225**:73-92.
- [216] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho. Single-Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy. *Science* 1998, **180**:1732.
- [217] I. V. Stiopkin. Hydrogen bonding at the water surface revealed by isotopic dilution spectroscopy. 2011, **474**:102.

- [218] C.S. Tian and Y.R. Shen. Isotopic Dilution Study of the Water/Vapor Interface by Phase-Sensitive Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy. *J Am. Chem. Soc.* 2009, **131**:2790.
- [219] Y. Nagata, R. E. Pool, E. H. G. Backus and M. Bonn. Nuclear Quantum Effects Affect Bond Orientation of Water at the Water-Vapor Interface. *Phys. Rev. Lett.* 2012, **109**:226101.
- [220] A. R. Ubbelohde and K. J. Gallagher. Acid-base effects in hydrogen bonds in crystals. *Acta Crystallogr.* 1955, **8**:71–83.
- [221] E. Matsushita and T. Matsubara. Note on isotope effect in hydrogen bonded crystals. *Prog. Theor. Phys.* 1982, **67**:1–19.
- [222] A. C. Legon and D. J. Millen. Systematic effect of D substitution on hydrogen-bond lengths in gas-phase dimers B...HX and a model for its interpretation. *Chem. Phys. Lett.* 1988, **147**:484–489.
- [223] S. Iijima Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991, **354**:56-58.
- [224] G. Hummer, J. C. Rasaiah and J. P. Noworyta. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature* 2001, **414**:188.
- [225] J. Chen, X. Z. Li, Q. F. Zhang, A. Michaelides and E. G. Wang. Nature of proton transport in a water-filled carbon nanotube and in liquid water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, **15**:6344.
- [226] T. J. F. Day, U. W. Schmitt and G. A. Voth, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**:12027-12028.
- [227] G. F. Wei, Y. H. Fang and Z. P. Liu. First Principles Tafel Kinetics for Resolving Key Parameters in Optimizing Oxygen Electrocatalytic Reduction Catalyst *J. Phys. Chem. C.* 2012, **116**:12696.
- [228] T. C. Berkelbach, H. S. Lee and M. E. Tuckerman. Concerted Hydrogen-Bond Dynamics in the Transport Mechanism of the Hydrated Proton: A First-Principles Molecular Dynamics Study. *Phys. Rev. Lett.* 2009, **103**:238302.
- [229] O. Markovitch, H. N. Chen, S. Izvekov, F. Paesani, G. A. Voth and N. Agmon. Special Pair Dance and Partner Selection: Elementary Steps in Proton Transport in Liquid Water. *J. Phys. Chem. B* 2008, **112**:9456-9466.

- [230] E. S. Stoyanov, I. V. Stoyanova, F. S. Tham and C. A. Reed. H_{aq}^+ Structures in Proton Wires inside Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**:17540-17541.
- [231] J. Morales and K. Singer. Path Integral Simulation of the Free-energy of (Lennard-Jones) Neon. *Mol. Phys.* 1991, **73**:873.
- [232] S. Habershon and D. E. Manolopoulos. Thermodynamics integration from classical to quantum mechanics. *J. Chem. Phys.* 2011, **135**:224111.
- [233] A. Pérez and O. A. von Lilienfeld. Path Integral Computation of Quantum Free Energy Differences Due to Alchemical Transformations Involving Mass and Potential. *J. Chem. Theory Comput.* 2011, **7**:2358.
- [234] A. V. Iogansen. Direct proportionality of the hydrogen bonding energy and the intensification of the stretching $\nu(XH)$ vibration in infrared spectra. *Spectrochimica Acta Part A* 1999, **55**:1585.
- [235] M. Rozenberg, A. Loewenschuss and Y. Marcus. An empirical correlation between stretching vibration redshift and hydrogen bond length. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000, **2**:2699-2702.
- [236] M. Rozenberg, G. Shoham, I. Revab and R. Faustob. A correlation between the proton stretching vibration red shift and the hydrogen bond length in polycrystalline amino acids and peptides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, **7**:2376.
- [237] G. Kresse, J. Furthmüller and J. Hafner. Ab initio Force Constant Approach to Phonon Dispersion Relations of Diamond and Graphite. *Europhys. Lett.* 1995, **32**:729.
- [238] D. Alfe. PHON: A program to calculate phonons using the small displacement method. *Comput. Phys. Commun.* 2009, **180**:2622.
- [239] S. Baroni, P. Giannozzi and A. Testa. Green's-function approach to linear response in solids. *Phys. Rev. Lett.* 1987, **58**:1861.
- [240] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone and S. Baroni. Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Phys. Rev. B* 1991, **43**:7231.
- [241] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso and P. Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.* 2001, **73**:515.

- [242] J. Klimeš, D. R. Bowler and A. Michaelides. Understanding the role of ions and water molecules in the NaCl dissolution process. *J. Chem. Phys.* 2013, **139**:234702
- [243] J. Chen et al. An unconventional bilayer ice structure on a NaCl(001) film. *Nature Commun.* 2014, **5**:4056.
- [244] C. Drechsel-Grau and D. Marx. Quantum Simulation of Collective Proton Tunneling in Hexagonal Ice Crystals. *Phys. Rev. Lett.* 2014, **112**:148302 (2014).
- [245] L. I. Trakhtenberg and V. L. Klochikhin. Effect of pressure and temperature on the H-atom tunneling in solid phase chemical reactions. The acridiner/fluorene system. *Chem. Phys.* 1998, **232**:175-187.
- [246] E. J. Spahr et al. Proton Tunneling: A Decay Channel of the O-H Stretch Mode in KTaO₃. *Phys. Rev. Lett.* 2009, **102**:077506.

发表文章列表

- [1] **陈基**, 孙兆茹, 张千帆, 王恩哥, “物理学中的全量子化效应与新的探索”, 物理, 2010, 40 卷, 321 页。
- [2] **J. Chen**, X. Z. Li, Q. F. Zhang, A. Michaelides and E. G. Wang, Nature of proton transport in a water-filled carbon nanotube and in liquid water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, **15**:6344.
- [3] **J. Chen**, X. Z. Li, Q. F. Zhang, M. I.J. Probert, C. J. Pickard, R. J. Needs, A. Michaelides and E. G. Wang, Quantum simulation of low-temperature metallic liquid hydrogen. *Nature Commun.* 2013, **4**:2064.
- [4] J. Guo*, X. Z. Meng*, **J. Chen***, J. B. Peng, J. M. Sheng, X. Z. Li, L. M. Xu, J. R. Shi, E. G. Wang, Y. Jiang, Real-space imaging of interfacial water with submolecular resolution. *Nature Mater.* 2014, **13**:184. (* equal contribution)
- [5] **J. Chen***, J. Guo*, X. Z. Meng*, J. B. Peng, J. M. Sheng, L. M. Xu, Y. Jiang, X. Z. Li and E. G. Wang, An unconventional bilayer ice structure on a NaCl(001) film. *Nature Commun.* 2014, **5**:4056. (* equal contribution)
- [6] **J. Chen**, X. G. Ren, X. Z. Li, D. Alfe and E. G. Wang, On the room-temperature phase diagram of high pressure hydrogen: an ab initio molecular dynamics perspective and a diffusion Monte-Carlo study. (**Submitted**)
- [7] **J. Chen**, X. Z. Li, A. Bergara and E. G. Wang, Nuclear quantum effects to stabilize simple cubic calcium under pressure, (**Submitted**).
- [8] R. Z. Li, **J. Chen**, X. Z. Li, E. G. Wang and L. M. Xu, Rationalizing the liquidliquid phase transition in high pressure hydrogen using the concept the Widom line. (**Submitted**)
- [9] **J. Chen**, X. Z. Li, D. Alfe and E. G. Wang, First principles calculation of the quantum anharmonic free energy with path integral method. (**To be submitted**)
- [10] J. Jung, **J. Chen**, P. Rinke, X. Z. Li, E. G. Wang and M. Scheffler, A first-principle study of biphenyl: from electronic structures to thermal and quantum nuclear effects. (**To be submitted**)

致谢

这篇博士学位论文涵盖了我在过去几年中完成的大部分科研工作及在此过程中学到的研究方法。时光冉冉，随着这篇论文的完成，五年的博士生活也已近尾声。在这五年中的生活、学习和工作过程中，老师们的悉心指导以及同学、朋友们的无私帮助都让我受益匪浅。在本论文即将完成之际，谨此向给与我指导和帮助各位表达我诚挚的感谢和崇高的敬意。

首先我要特别感谢我的导师王恩哥院士。感谢他在过去的五年中对我的悉心指导和无微不至的关心。他执着的科研热情、严谨的科研态度和高效的工作效率都感染和激励着我们每一个人。王老师是一名杰出的物理学家，他有着敏锐的物理直觉和对科学研究发展的深刻理解，他总是能够一针见血的看到问题的本质，给出令人茅塞顿开的独特见解。王老师的鼓励与支持使我能够克服科研道路中的一个又一个的困难。在此我再次感谢王老师在这几年中对我的栽培和帮助，衷心的祝愿王老师身体健康，工作顺利。

我还要特别感谢李新征副教授，李老师是我博士学位论文的共同指导老师。李老师从科研选题、结果讨论到文章撰写都对我给与了全方位的支持与帮助。这篇论文中所涉及的所有工作的完成都离不开李老师的具体指导。李老师凡事亲力亲为、一丝不苟的工作风格是我学习的榜样。我的每一篇科研论文都是在李老师一遍遍的修改之下逐步完善的。

我还要感谢很多其他的老师、同学、朋友和合作者。江颖副教授敏锐的物理直觉和洞察力给了我很多启发，与他的合作与讨论让我的工作更加的完善。徐莉梅副教授和冯济副教授在平时也都给予了我很多的关心和指导，我从他们那里学到了很多知识和科研的方法。同样感谢英国伦敦大学学院的 Angelos Michaelides 教授、Dario Alfe 教授、Chris Pickard 教授和剑桥大学的 Richard Needs 教授对我工作以及论文撰写过程中的指导和帮助。感谢张千帆副教授提供计算源代码供学习和使用。感谢冯页新、安炜、袁颖在论文修改过程中的帮助。感谢组里的李晓、孙兆茹、赵冲、杨是曠、孙刚、李任重、申化泽、王睿等在平时的学习中提供的意见与帮助。还要感谢中国科学院物理研究所的白雪冬研究员、王文龙研究员、

刘双高级工程师、潘鼎、万文辉、刘磊、赵尚骞、王立芬等在我刚迈入研究生阶段时提供的指导与帮助。

最后我还要特别感谢我的家人。感谢父母的养育之恩，他们辛勤的工作给我创造了良好的生活环境，让我能安心学习。感谢我亲爱的妻子对我的理解与支持，她是我最坚强的后盾。同时也很感谢岳父岳母对我的理解和支持。还有我可爱的儿子让我的生活充满了欢乐与幸福。我的家人们永远是我前进最大的动力，谨以此文献给他们。

陈 基

二零一四年四月一日于北京

北京大学学位论文原创性声明和授权使用说明

原创性声明

本人郑重声明： 所呈交的学位论文，是在本人导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品或成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律结果由本人承担。

论文作者签名： 日期： 年 月 日

学位论文使用授权说明

（必须装订在提交学校图书馆的印刷本）

本人完全了解北京大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，即：

- 按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版本；
- 学校有权保存学位论文的印刷本和电子版本，并提供目录检索和阅览服务，在校园网上提供服务；
- 学校可以采用影印、缩印、数字化或其他复制手段保存论文；
- 因某种特殊原因需要延迟发布学位论文电子版，授权学校一年两年三年以后，在校园网上全文发布

（保密论文在解密后遵守此规定）

论文作者签名： 导师签名：
日期： 年 月 日