非绝热全量子化方法研究获进展

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/23892.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

非绝热全量子化方法研究获进展。在利用分子动力学模拟计算分子和固体材料等物质的过程中，常用的方法是基于玻恩-奥本海默近似的绝热动力学方法，即把电子和原子核分开处理，并假定电子始终处于原子核构型确定的基态上进行绝热演化。这是自1927年玻恩和奥本海默在发展量子动力学理论时提出的绝热近似后主流的分子模拟方法。近年来，有研究陆续发展出一些考虑到电子的量子演化但仍基于原子核的经典点粒子近似的混合量子-经典动力学方法。在这两类主导性方法中，前者无法描述非绝热现象，而后者忽略了原子核的量子效应。在这方面，材料体系准确的描述方式是直接求解原子核-电子耦合波函数(即全量子波函数)的含时薛定谔方程。受制于量子力学波函数维度灾难带来的庞大计算量，目前直接求解的方法只能应用于几个原子的小体系，无法针对真实材料体系做基于第一性原理的计算。文献存在少数几种全量子动力学(同时考虑电子、原子核的量子演化)的近似方法，但由于庞大计算量而受限于模型体系或小体系，难以与常用的第一性原理计算方法相结合，进而描述具体材料的动力学特征。因此，提出一种计算量可控、能模拟真实材料的全量子效应的计算方法在凝聚态物理领域尤为重要。

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心表面物理国家重点实验室研究员孟胜指导博士研究生赵儒冀和博士研究生游佩桅，在非绝热全量子动力学方法方面取得重要进展。该研究提出了基于路径积分分子动力学的非绝热动力学方法(RPMD-IB)，可同时描述凝聚态物质的原子核量子效应和电子跃迁效应。该方法将路径积分分子动力学与Ehrenfest定理相结合，可准确描述原子核在运动过程中的核量子效应(即不再把原子核视为经典点粒子而用路径积分表示原子核波函数)，并可同时描述在运动过程中电子在不同能级间的激发情况(即非绝热效应)。该方法可与课题组开发的第一性原理激发态动力学模拟软件TDAP相结合，进而模拟原胞超过数百原子的真实材料体系中的非绝热量子动力学过程。

该研究将新方法与严格的量子波包动力学解进行对比，同时与领域中其他非绝热动力学方法作比较后发现，使用新方法得到的电子跃迁几率与原子核的量子分布与量子力学严格解的结果更为接近，表明新方法精确性较高。研究发现，原子核量子效应对电子激发过程具有重要影响，这是凝聚态物质全量子效应的重要体现。新方法被应用于第一性原理计算模拟，得到水分子二聚体H2O-H2O+中光激发导致的质子转移速率与实验结果相符合。该研究显示了新方法的准确性，并发现了新方法可用来模拟包含原子核量子效应和非绝热效应的真实材料的全量子动力学过程。

近期，相关研究成果发表在《物理评论快报》(Physical Review Letters) 上。研究工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金委员会和中国科学院的支持。(来源：中国科学院物理研究所)

相关论文信息：https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.130.166401

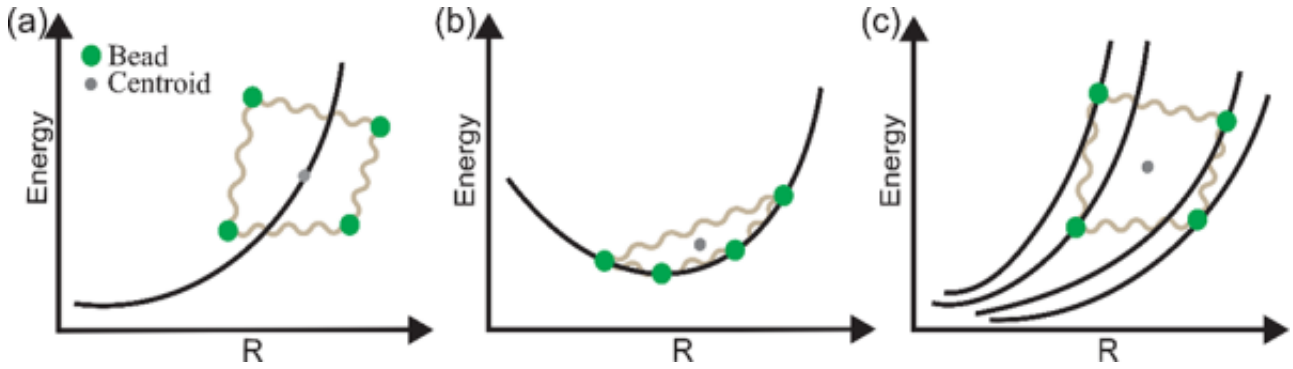


图1. 几种非绝热路径积分分子动力学方法图示。(a)RPMD-CA, (b) RPMD-BA, (c) RPMD-IB。

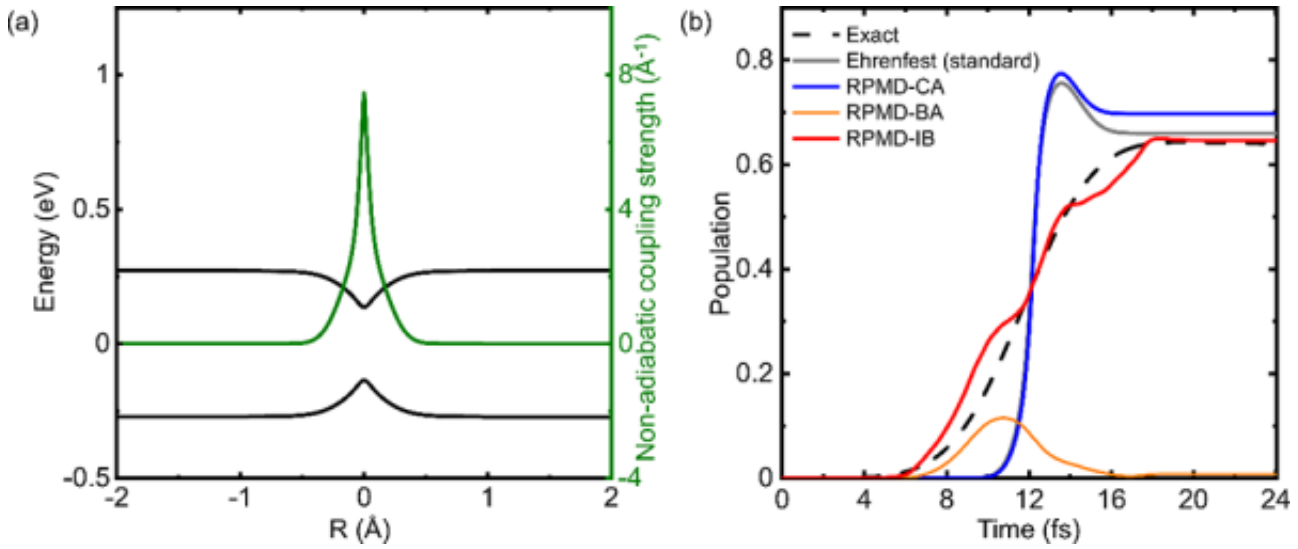


图2. 新发展的RPMD-IB方法在二能级模型中的结果。(a)二能级模型中的势能面(黑线)与非绝热耦合量(绿线)。(b)在不同方法中，电子在高能级的占据数随时间的变化。虚线为量子力学严格解。

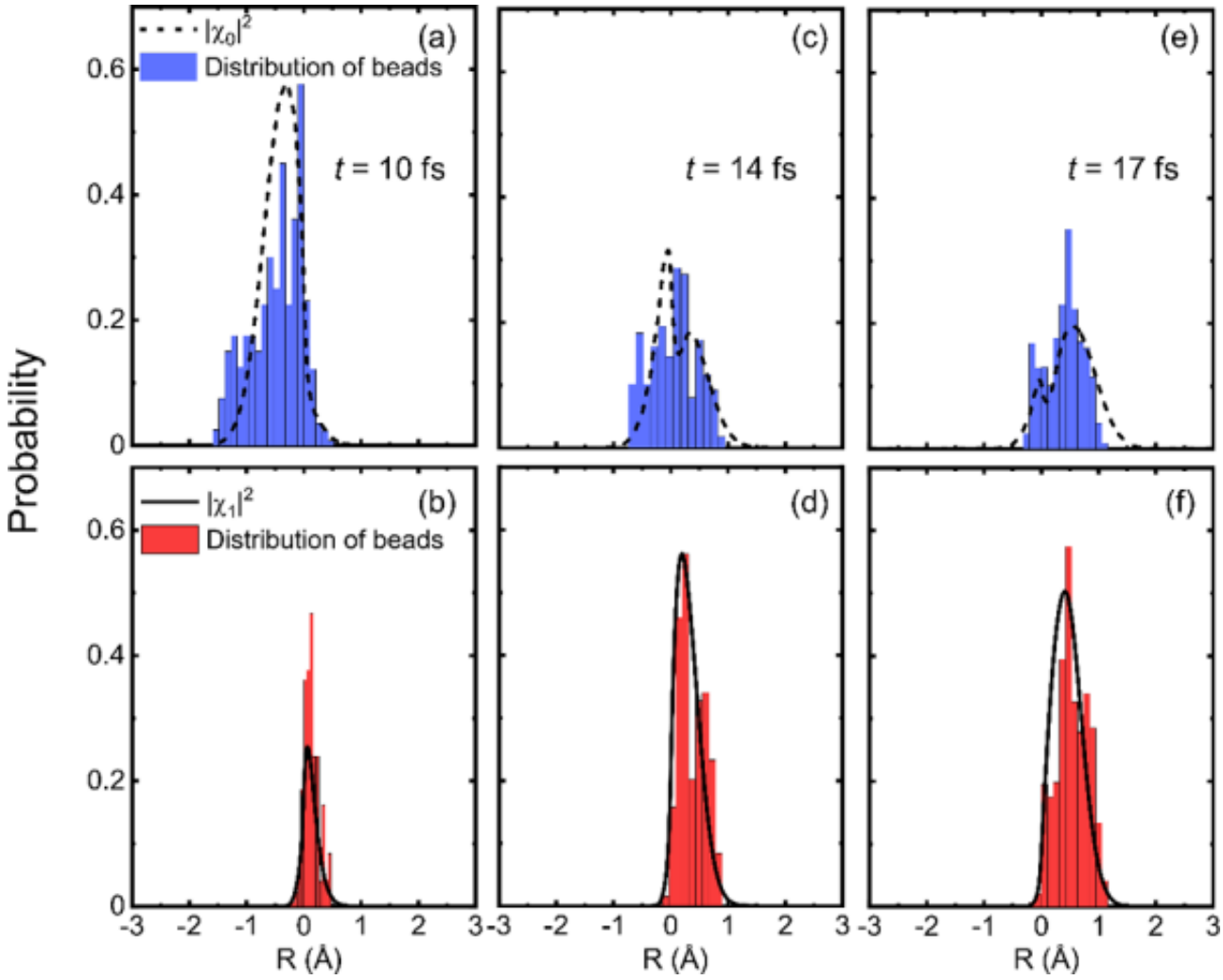


图3. 在RPMD-IB方法下，不同时刻路径积分珠子(beads)分布与原子核波包在二能级系统中的概率分布的对比。

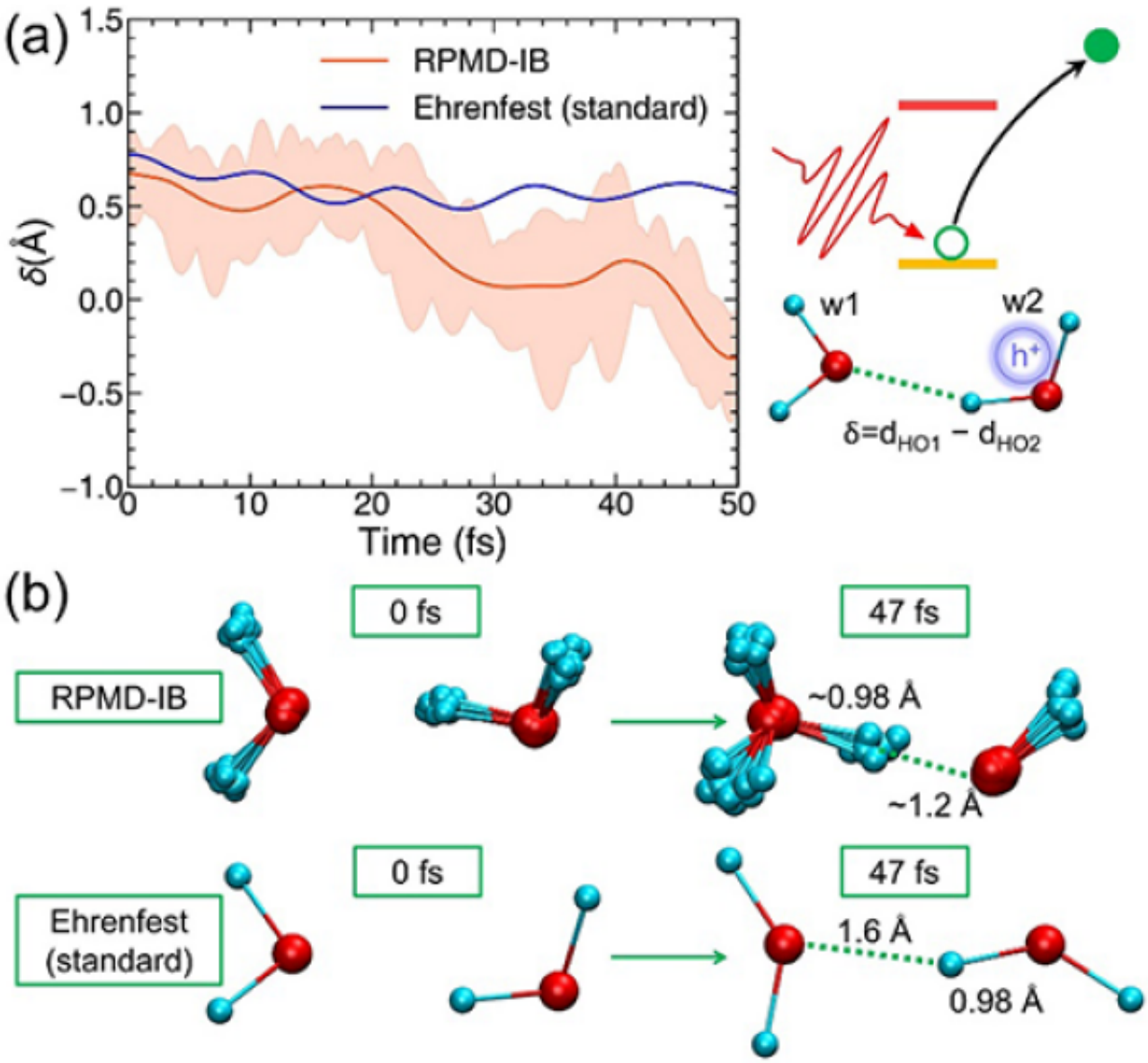


图4. RPMD-IB方法与传统Ehrenfest平均场方法模拟H2O-H2O+中质子转移过程的对比。(a)质子在水分子二聚体中位置随时间的变化，(b)不同时刻水分子二聚体空间结构对比。

作者：孟胜等 来源：《物理评论快报》

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发