

基于路径积分分子动力学与热力学积分方法的高压氢自由能计算

陈基 冯页新 李新征 王恩哥

A fully quantum description of the free-energy in high pressure hydrogen

Chen Ji Feng Ye-Xin Li Xin-Zheng Wang En-Ge

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 183101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.183101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.183101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

改善 Si_3N_4 俘获层过擦现象的第一性原理研究

First-principles study on the minimization of over-erase phenomenon in Si_3N_4 trapping layer

物理学报.2015, 64(13): 133102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.133102>

ZnSe 在外电场下的基态性质和激发特性研究

Ground state properties and excitation properties of ZnSe under different external electric fields

物理学报.2015, 64(4): 043101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.043101>

密度泛函理论研究氧空位对 HfO_2 晶格结构和电学特性影响

Effect of oxygen vacancy on lattice and electronic properties of HfO_2 by means of density function theory study

物理学报.2015, 64(3): 033101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.033101>

氢化铁的自旋极化效应及势能函数

Spin polarization and potential energy function of FeH_2

物理学报.2014, 63(21): 213101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.213101>

电荷俘获存储器的过擦现象

Research on charge trapping memory's over erase

物理学报.2014, 63(20): 203101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.203101>

专题: 计算物理的近期发展和应用

基于路径积分分子动力学与热力学积分方法的高压氢自由能计算*

陈基¹⁾ 冯页新¹⁾ 李新征^{2)†} 王恩哥¹⁾

1) (北京大学量子中心, 北京 100871)

2) (北京大学物理学院, 北京 100871)

(2015年5月15日收到; 2015年6月29日收到修改稿)

在相图研究中, 严格计算一个真实系统在特定温度、压强下的自由能是近年来该领域理论方法发展的前沿. 自Mermin提出有限温度密度泛函理论后, 在电子结构层面, 弱关联系统中人们就其在对自由能贡献的描述已相对完善, 但在原子核运动的描述上, 热运动与量子运动的非简谐项却总被忽视. 本文将路径积分分子动力学与热力学积分结合, 对300 GPa下氢晶体 $Cmca$ 结构中原子核热涨落与量子涨落对自由能的影响进行了分析. 发现在100 K核量子涨落非简谐项的贡献约为15 meV每原子, 远大于不同结构间静态焓的差别. 该研究提醒人们简谐近似在核量子效应描述中可能存在的不准确性(即使在低温下). 同时, 我们采取的方法也为人们进行自由能的准确计算提供了一个简单有效的手段.

关键词: 路径积分, 分子动力学, 热力学积分, 高压氢

PACS: 31.15.A-, 62.50.-p, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.64.183101

1 引言

在相图研究中, 不同相在特定的温度、压强下相对稳定性的严格判据是其自由能之间的竞争. 因此, 就材料模拟方法的发展而言, 如何在理论层面严格地计算出一个真实系统在一个特定的温度、压强下的自由能也成为近年来该领域理论方法发展的一个前沿. 自20世纪60年代Mermin提出有限温度下密度泛函理论以后, 在电子结构层面, 弱关联系统中人们就其对自由能贡献的描述已相对完善^[1-3]. 当不同相之间的竞争牵扯到电子结构层面non-trivial的变化时, 人们会进一步结合各种第一性原理与模型哈密顿量电子结构计算方法, 对不同相的电子结构和相变行为给出较为准确的量子描述^[4,5]. 但就原子核运动的描述而言, 目前依赖

更多的还是经典、静态的近似. 当原子核本身的热涨落以及量子涨落对系统自由能的影响不得被考虑时, 人们会采用简谐近似的方法对这部分能量进行估计^[6]. 这样的描述方法带来的一个直接的后果就是原子核在有限温度下热涨落与量子涨落的非简谐项对自由能的贡献会被完全忽视. 在由相对较重元素的原子组成的晶体体系中, 如果温度比较低, 这种忽视一般来说不会对物性描述带来很大的偏差. 但当这两个条件(元素相对比较重以及温度比较低)不满足时, 人们在计算这个真实体系的自由能时, 有限温度下热涨落和量子涨落的非简谐项对自由能的贡献可能在不同相之间自由能的竞争中发挥一定作用. 在具体材料模拟中, 一个最常见的例子就是高温高压下一些体系熔化温度的计算以及不同固态相相对稳定性的对比, 比如地心中的铁. 在这些计算中, 就需要采用热力学

* 国家自然科学基金(批准号: 11422431, 11275008, 11274012, 91021007)和中国博士后科学基金(批准号: 2014M550005)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xzli@pku.edu.cn

积分的方法结合有限温度下分子动力学或蒙特卡罗采样^[7-9],对5000 K以上温度区域内铁的各种凝聚态相包含热涨落非简谐项的自由能进行计算,这样,理论模拟的结果才会对该温度、压强区域内地心物质的结构与物性给出较为准确的描述^[10,11].目前,作为一种普适的算法,这种处理方式已经在凝聚态体系内电子结构不发生 non-trivial 改变的情况下,在有限温度、压强下到原子核构型不同的各相之间相对稳定性的描述中发挥着重要的作用.但不得不说的是,原子核的量子涨落非简谐项对这些体系自由能的贡献在绝大部分的计算中还是经常被忽略的.

作为最典型的一个例子,即使是氢这样一个由最轻的元素构成的体系,在具体相图研究中考虑原子核量子涨落对系统自由能贡献的计算也都几乎没有.而实际上,作为宇宙中最为广泛存在的一个元素,由氢构成的凝聚态体系以及与之相关的相图研究自1935年Wigner与Huntington^[12]提出金属氢的假说之后,一直是高压物理研究中一个热点^[13-19].依赖静态高压钻石砧技术,人们可以获取的压强已经达到了360 GPa^[20],但是人们对这些压强下系统具体结构的认识还很不完善.实验上,这个很好理解,达到这样的压强首先已经比较困难,同时氢原子对电子和X射线的散射截面又很小,这就使得我们在实验上利用传统手段得到晶体结构几乎不大可能.而理论上,要想知道系统真实的晶体结构,除了要对这个系统进行足够完备的结构搜寻之外^[6,21],因为真实材料都在有限温度下存在的,对这个系统的自由能的计算也就成为必须.而实际上,就这个材料有限温度下的自由能计算,绝大部分现有工作都还停留在上面讲到的简谐近似的层面.

本文将基于第一性原理电子结构计算的路径积分分子动力学与热力学积分方法结合,对200—300 GPa下氢晶体的 $Cmca$ 结构中原子简谐运动、热涨落以及量子涨落对其自由能的影响进行了系统的计算.该方法以简谐晶格作为参照体系,可通过调节路径积分分子动力学模拟中用到的系统像 (bead) 数,可以分别求出热涨落以及量子涨落对晶体自由能的改变.我们发现在100 K左右,热涨落非简谐项对系统自由能的改变几乎可以忽略,但量子涨落的非简谐项对系统能量的贡献却始终保持在15 meV每原子左右,并且这个具体的值

会随着压强的增加而变大.需要注意的是,这是一个远远大于不同晶体结构间静态能的普遍差别的能量值,因此也意味着当计算中考虑这部分量子涨落的非简谐项对不同固态项的贡献时,不同固态项之间自由能的相互竞争关系可能受到比较大的影响.这项研究为人们在相似晶体中进行准确的自由能计算提供了一个方法的选择,同时也提示我们在氢原子体系核量子效应简谐近似的描述可能不准确,类似包含原子核运动非简谐项的计算应该更加经常地被用到.

2 理论方法

2.1 路径积分分子动力学

在原子核之间的相互作用通过第一性原理电子结构计算方法产生的基础上,我们所采用的第一性原理路径积分分子动力学方法的一个最基本的思想就是利用量子力学的路径积分表述,将一个量子体系有限温度下的密度矩阵通过对温度的虚时处理投影到如下所述的一个虚构的 polymer 上面:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_P, \beta) &= \lim_{P \rightarrow \infty} \left[\prod_{j=1}^N \left(\frac{m_j P}{2\beta\pi\hbar^2} \right)^{\frac{P}{2}} \int_V \int_V \cdots \int_V \exp \left\{ -\beta \right. \right. \\ &\quad \times \sum_{i=1}^P \left[\sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m_j \omega_P^2 (\mathbf{x}_i^j - \mathbf{x}_{i-1}^j)^2 \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2P} (V(\mathbf{x}_i^1, \cdots, \mathbf{x}_i^N) + V(\mathbf{x}_{i-1}^1, \cdots, \mathbf{x}_{i-1}^N)) \right] \right\} \\ &\quad \times d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_{P-1}. \end{aligned} \quad (1)$$

在这里, P 代表的是将温度进行虚时处理时,在这个虚的时间轴上进行路径积分时将时间差分成的段数,简单地说就是路径积分的采样点数.当 P 取1时,上述密度矩阵回到其经典极限;当 P 趋近与无穷时,上述密度矩阵趋近其量子极限.实际计算中,由于采样点不可能取无穷多个,我们都会对感兴趣的物理量的统计平均值就这个参数的收敛性进行测试,以达到数值上的收敛. m_j 代表的是第 j 个原子的质量. β 等于 $1/(k_B T)$, 其中 k_B 是玻尔兹曼常数, T 是温度, ω_P 等于 $\sqrt{P}/(\beta\hbar)$. \mathbf{x}_i 代表的是在路径的第 i 个像 (叫 image, 也叫 bead) 上整个系统的原子核构型, \mathbf{x}_i^j 代表在这个构型下第 j 个原子的实际位置, 而 $V(\mathbf{x}_{i-1}^1, \cdots, \mathbf{x}_{i-1}^N)$ 代表的是这个

构型下系统原子核之间的实际相互作用势. 关于这个方法的严格推导, 请参考文献 [7] 的第七章.

在上式中, 当取 $\mathbf{x}_P = \mathbf{x}_0$ 时, 密度矩阵就演化为其对角项, 也就是这个量子体系的密度函数. 再对这个密度函数在构型空间做关于 \mathbf{x}_P 的积分, 就进一步得到这个量子体系的配分函数:

$$Z^Q = \lim_{P \rightarrow \infty} \left[\prod_{j=1}^N \left(\frac{m_j P}{2\beta\pi\hbar^2} \right)^{\frac{P}{2}} \right] \times \int_V \int_V \cdots \int_V \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^P \left[\sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m_j \omega_P^2 \times (\mathbf{x}_i^j - \mathbf{x}_{i-1}^j)^2 + \frac{1}{2P} (V(\mathbf{x}_i^1, \cdots, \mathbf{x}_i^N) + V(\mathbf{x}_{i-1}^1, \cdots, \mathbf{x}_{i-1}^N)) \right] \right\} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_P. \quad (2)$$

由统计力学基本原理, 我们所关心的系统的所有统计性质都可以从这个配分函数得到.

2.2 热力学积分

我们在这项研究中关心的是特定压强下一个氢的具体晶体相在真实的原子核之间相互作用下的自由能. 我们所采取的方法是热力学积分, 从一个已知自由能的参考系统往这个未知自由能的真实系统过渡. 具体方法如下.

对 (2) 式, 如果用 V_0 代表已知其自由能的体系的原子核之间的相互作用, 用 V_1 表示要求的真实体系中原子核之间的相互作用, 那么所取的参考的量子体系与真实的量子体系的配分函数就可以分别写成

$$Z_0^Q = \lim_{P \rightarrow \infty} \left[\prod_{j=1}^N \left(\frac{m_j P}{2\beta\pi\hbar^2} \right)^{\frac{P}{2}} \right] \times \int_V \int_V \cdots \int_V \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^P \left[\sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m_j \omega_P^2 \times (\mathbf{x}_i^j - \mathbf{x}_{i-1}^j)^2 + \frac{1}{2P} (V_0(\mathbf{x}_i^1, \cdots, \mathbf{x}_i^N) + V_0(\mathbf{x}_{i-1}^1, \cdots, \mathbf{x}_{i-1}^N)) \right] \right\} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_P \quad (3)$$

与

$$Z_1^Q = \lim_{P \rightarrow \infty} \left[\prod_{j=1}^N \left(\frac{m_j P}{2\beta\pi\hbar^2} \right)^{\frac{P}{2}} \right] \times \int_V \int_V \cdots \int_V \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^P \left[\sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m_j \omega_P^2 \right. \right.$$

$$\left. \times (\mathbf{x}_i^j - \mathbf{x}_{i-1}^j)^2 + \frac{1}{2P} (V_1(\mathbf{x}_i^1, \cdots, \mathbf{x}_i^N) + V_1(\mathbf{x}_{i-1}^1, \cdots, \mathbf{x}_{i-1}^N)) \right\} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_P, \quad (4)$$

再利用配分函数与自由能之间的关系, 参考的已知体系 (相互作用为 V_0) 与真实体系 (相互作用为 V_1) 的自由能分别为

$$F_0^Q = -\frac{1}{\beta} \ln Z_0^Q, \quad (5)$$

与

$$F_1^Q = -\frac{1}{\beta} \ln Z_1^Q. \quad (6)$$

这时, 在真实体系与参考体系中如果加入一系列中间态, 这个中间态里原子核之间的相互由

$$V_\lambda(\mathbf{x}_i^1, \cdots, \mathbf{x}_i^N) = V_0(\mathbf{x}_i^1, \cdots, \mathbf{x}_i^N) + \lambda [V_1(\mathbf{x}_i^1, \cdots, \mathbf{x}_i^N) - V_0(\mathbf{x}_i^1, \cdots, \mathbf{x}_i^N)] \quad (7)$$

描述. 那么当 $\lambda = 0$ 时, 系统就处于已知自由能的参考态, 相应的 $F_\lambda = F_0$. 而当 $\lambda = 1$ 时, 系统就处于未知自由能的真实态, 相应的 $F_\lambda = F_1$. 因此, 如果把 F_λ 看作一个 λ 的函数, 则由

$$F_1^Q - F_0^Q = \int_0^1 F'_\lambda d\lambda \quad (8)$$

可知求解这个真实体系与参考体系自由能差别的关键就落在了对 F'_λ 这个 F_λ 对 λ 的导数的计算上. 这样只要求我们从 V_λ 出发, 先求出其对应的中间系统的配分函数, 然后由这个配分函数出发写出 F_λ 的解析式. 基于这个解析式对 λ 求导, 就可以得到

$$F'_\lambda = \frac{1}{P} \left\langle \sum_{i=1}^P [V_1(\mathbf{x}_i^1, \cdots, \mathbf{x}_i^N) - V_0(\mathbf{x}_i^1, \cdots, \mathbf{x}_i^N)] \right\rangle_\lambda, \quad (9)$$

其中, 最后的下标 λ 代表在中间态模拟中需要进行的还是路径积分采样, 只不过在这个采样中原子核之间的相互作用满足 (7) 式.

这也就意味着在参考体系和真实体系中插入一系列的中间态, 对每个中间态利用 (9) 式做一个单独的路径积分分子动力学模拟, 就可以在数值上严格地求出参考系统与真实系统之间自由能的差别了. 在下面的计算中, 参考系统是简谐晶格, 对

于这样一个参考系统, 其自由能满足下式:

$$F_0 = E_0 + k_B T \int_0^\infty d\omega g(\omega) \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right], \quad (10)$$

这里, E_0 代表对晶格进行弛豫后系统的静态总能; 而右边的第二项代表的是简谐振子在有限温度下对自由能的贡献; $g(\omega)$ 是声子的态密度. 这样, 结合(8)—(10)式, 就可以求出这个真实晶体的自由能了.

需要注意的是, (10)式给出的是简谐晶格量子的自由能, 而(8)与(9)式描述的是真实晶体与这个参考的简谐晶格的偏差. 根据 P 的取值, 如果 P 取1, 通过这两个公式得到的是这个偏差中热涨落的贡献; 如果 P 取无穷大, 通过这两个公式得到的是这个偏差中热涨落与量子涨落共同的贡献; 两者的差代表的是纯量子涨落对自由能的贡献. 这样, 通过对比 P 取值不同得到的结果, 可以清晰地得到热涨落与量子涨落在实际晶体中起到的作用. 最后, 需要说明的是对于将路径积分分子动力学方法与热力学积分结合, 在我们的工作开展之前最近几年人们已经有了一些尝试, 讨论多集中在参考体系的选取以及中间态的选择上 [22,23]. 这些讨论采用比较多的是力场的模型来描述原子核之间的相互作用. 这里, 我们所采取的方式依赖于第一性原理的电子结构计算, 这样可以为更为复杂的系统提供较为准确的自由能估计. 同时, 类似从简谐晶格出发, 直接在真实体系与简谐晶格中建立中间态, 并且通过在各个中间态运行路径积分分子动力学模拟对实际材料的自由能进行计算尚未见报道. 如上所述, 我们认为这样的计算能够更为清楚地区分热涨落的非简谐项以及量子涨落的非简谐项对系统自由能的影响.

2.3 程序与计算细节

这里所有的计算都基于 VASP 程序 [24]. 该程序本身不包含路径积分分子动力学与热力学积分, 这部分功能是由我们与伦敦大学学院 Dario Alfé 教授合作添加的 [25]. 在利用(10)式对参考体系的简谐晶格进行计算时, 我们采取的程序是 PHON [26].

就计算细节而言, 电子结构计算部分基于密度泛函理论, 在描述电子间交换关联相互作用时, 采用的是广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换关联 [27]. 其他细节包括:

- 1) 电子波函数的展开是基于投影缀加波函数势和 500 eV 的能量阶段;
- 2) 200—300 GPa 下氢的相结构我们选取的是 *Cmca* 相;
- 3) 在该结构中, 每个原胞包含 12 个原子, 在进行路径积分分子动力学采样时, 使用了一个 $2 \times 2 \times 2$ 的超胞;
- 4) 同时, 因为在这个压强下 PBE 交换关联给出的电子结构已经是金属, 在进行布里渊区积分时, 对超胞采取的是一个 $4 \times 4 \times 4$ 这样一个较密的 Monkhorst-Pack 格点;
- 5) 分子动力学与路径积分分子动力学模拟的时长都大于 10 ps, 步长为 0.5 fs, 我们运行的系综是 NVT, 其中温度的取值是 100 K, 它是由 Nosé-Hoover Chain 控制的.

3 结果与讨论

我们先从 P 取不同值时 F'_λ 对 λ 的依赖关系出发开始讨论. 图 1 给出了一个统计平均在 P 取不同值时随 λ 的变化行为. 根据(8)式, 真实体系与参考体系的自由能差等于这个量在 λ 从 0 变化到 1 时统计量 F'_λ 对 λ 的积分. 当 P 取 1 时, 统计回到了经典极限. 因此, 这个积分值代表的是原子核的经典热涨落非简谐项对系统自由能的影响. 随着 P 的增加, 原子核量子涨落的非简谐项越来越多地被包含进来, 直至收敛.

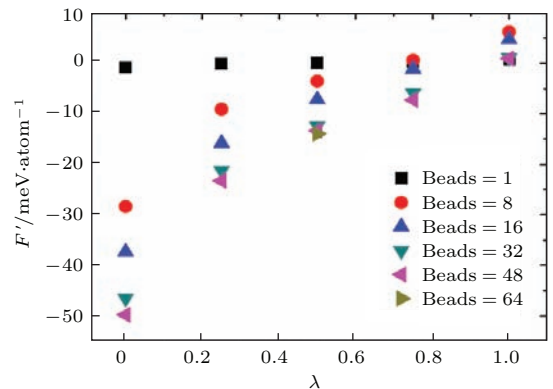


图 1 F'_λ 在不同 beads 数取值时随着 λ 的变化关系
Fig. 1. F'_λ as a function of λ with different number of beads.

在路径积分分子动力学模拟中, 计算量随着 P 也即 bead 数的增长而线性增长, 因此, 对于计算中采取的最大 bead 数, 我们只对 F'_λ 在 $\lambda = 0.5$ 时的取值进行了采样. 对于 bead 数在 1, 8, 16, 32, 48 时的 F'_λ , 都在 0 与 1 之间取足了 5 个点来分别进行路径积分分子动力学的模拟. 从图 1 显示的结果可以

看出两个显著的规律：一是在bead数(也就是 P)等于1时, F'_λ 的统计平均几乎都在0附近, 这意味着在100 K下, 热涨落的非简谐项对系统自由能的贡献会很小; 二是随着bead数的增加, F'_λ 出现一个收敛的趋势, 比如在bead数从1到8变化的时候, F'_λ 在各个点的变化都很大, 但在bead数从32增加到48时, 这个变化就都很小了.

基于以上对 F'_λ 的计算, 现在通过(8)式来讨论 P 取不同值时真实体系与参考体系的自由能差 $F_1 - F_0$, 结果在图2中显示. 由图2可以很清楚地看到bead数等于1时, 也就是系统回到经典极限的情况下, 热涨落的非简谐项对自由能的贡献很接近零. 之后, 随着bead数的增加, 非简谐的结果呈现出一系列的负值, 意味着相对于简谐近似, 考虑了非简谐项会降低系统的自由能. 由于 P 等于1时 $F_1 - F_0$ 几乎为零, 我们也可以很清晰地知道自由能的降低几乎都来自系统量子涨落的非简谐项. 在bead数取32与48时, 最终结果收敛到 ~ -16 meV每原子. 而这两个bead数取值所带来的结果, 差别在 ~ 1 meV每原子左右.

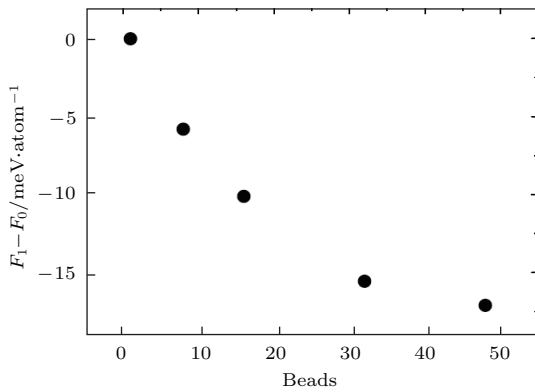


图2 自由能差 $F_1 - F_0$ 随着beads数的变化关系
Fig. 2. Free energy difference $F_1 - F_0$ as a function of beads number.

在这个认识的基础上, 再利用(10)式结合PHON程序给出的声子谱以及结构优化完的静态能, 算出简谐晶格在有限温度下的亥姆霍兹自由能. 这就是热力学积分计算中的 F_0 , 基于这个值, 将上面算出的基于32个bead的路径积分分子动力学模拟给出的 $F_1 - F_0$ 加到这个 F_0 上面去, 就得到了真实体系中的自由能. 需要说明的是, 在计算中模拟所采用的超晶胞是基于零温下静态的定压结构优化(针对静态焓)给出的参数. 也就是说 PV 项是静态的结果, 且该部分在亥姆霍兹自

由能中不考虑. F_0 包含的只是静态的内能加上有限温度下声子简谐振动对亥姆霍兹自由能的贡献. 图3给出了200—300 GPa间, 基于静态结构优化的晶胞, 在计算中通过上述方法所得到的亥姆霍兹自由能作为晶体中每个原子所占的平均体积的函数. $1.45 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ 对应的是300 GPa的情况, $1.64 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ 对应的是200 GPa的情况. 简谐晶格的自由能与标记为经典非简谐计算的自由能的差别给出的是上述讨论中(8)式取 $P = 1$ 的结果, 也就是热涨落的非简谐项对系统自由能的贡献. 标记为量子非简谐计算的自由能与简谐晶格的自由能的差别, 给出的就是(8)式取 $P = 32$ 的数值上收敛到 ~ 1 meV每原子的热涨落与量子涨落非简谐项整体对系统自由能的贡献. 因此, 标记为经典非简谐与量子非简谐结果的差别, 可以告诉我们量子涨落非简谐项对系统自由能的影响.

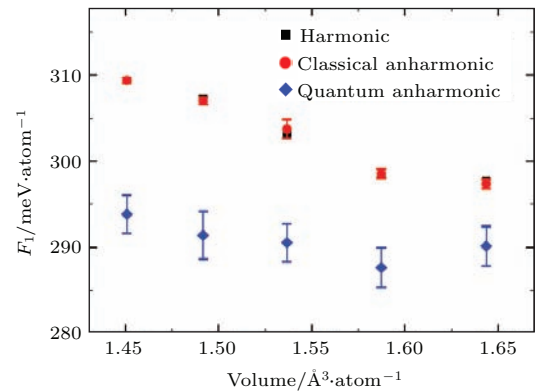


图3 自由能随着体积的变化关系
Fig. 3. Free energy as a function of volume.

通过这个对比可以看到, 在100 K下, 200—300 GPa之间热涨落的非简谐项对自由能的贡献基本都可以被忽略. 而量子涨落非简谐项对系统自由能的贡献, 大概在15 meV每原子左右, 并且随着压强的增加, 也就是图3中 x 轴的取值从 $1.64 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ 变到 $1.45 \text{ \AA}^3/\text{atom}$, 这项贡献有整体变大的趋势. 需要注意的是, 这里量子涨落非简谐项对系统自由能贡献值的大小(~ 15 meV/atom)是远远大于这个压强范围内不同晶体结构之间静态焓的差别^[6,21], 并且这个贡献会随着压强的增加而显著增加. 因此, 对这个系统进行准确的自由能的比对时, 从数值模拟的角度, 仅仅基于静态结构优化与简谐近似所算出的自由能的对比在很大程度上是不充分的. 类似考虑了原子核热涨落与量子涨

落非简谐项对系统自由能的贡献的模拟应该被更为广泛地应用.

4 结 论

本文通过基于第一性原理电子结构计算的路径积分分子动力学与热力学积分方法的结合,系统地计算了原子核本身的热涨落以及量子涨落对200—300 GPa之间晶体氢 $Cmca$ 结构的自由能的贡献.我们以简谐晶格作为参照体系,通过路径积分分子动力学采样,将参考体系与真实体系连接了起来.当温度所对应的虚时轴上路径积分采样点数(即bead数)等于1时,热力学积分给出这个真实晶体中热涨落的非简谐项对系统自由能的贡献.当bead数收敛时,热力学积分给出这个真实晶体中热涨落与量子涨落非简谐项对系统自由能的贡献.由此对比,可以很清晰地区分出有限温度下系统自由能各个部分的贡献.通过模拟,我们得到100 K下200—300 GPa之间原子核热涨落的非简谐项对系统自由能的贡献基本可以被忽略.而量子涨落对这个能量的贡献,却有15 meV每原子左右,并且这个数值会随着压强的增加而增大.这个计算告诉我们,对类似系统进行自由能比对时,仅仅基于静态结构优化与简谐近似所算出的自由能的对比从数值模拟的角度在很大程度上是不充分的.类似考虑了原子核热涨落与量子涨落非简谐项对系统自由能的贡献的模拟应该被更为广泛的应用.本文所采用的方法从数值模拟的角度也为类似计算提供了一个较为普适的选择.

感谢伦敦大学学院 Dario Alfe 教授的讨论.

参考文献

- [1] Mermin N D 1985 *Phys. Rev. A* **137** 1441
- [2] Gillan M J 1989 *J. Phys.: Condens. Matter* **1** 689

- [3] Wentzcovitch R M, Martins J L, Allen P B 1992 *Phys. Rev. B* **45** 11372
- [4] Xu G, Ming W, Yao Y, Dai X, Zhang S C, Fang Z 2008 *EPL* **82** 67002
- [5] Lee P A, Nagaosa N, Wen X G 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 17
- [6] Pickard C J, Needs R J 2007 *Nat. Phys.* **3** 473
- [7] Li X Z, Wang E G 2014 *Computer Simulations of Molecules and Condensed Matters: From Electronic Structures to Molecular Dynamics* (Beijing: Peking University Press) pp134–140
- [8] Frenkel D, Lekkerkerker H N W, Stroobants A 1988 *Nature* **332** 822
- [9] Meijer E J, Frenkel D 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 2269
- [10] Alfè D, Gillan M J, Price G D 1999 *Nature* **401** 462
- [11] Alfè D, Price G D, Gillan M J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 045123
- [12] Wigner E, Huntington H B 1935 *J. Chem. Phys.* **3** 764
- [13] Babaev E, Sudbo A, Ashcroft N W 2004 *Nature* **431** 666
- [14] Bonev S A, Schwegler E, Ogitsu T, Galli G 2004 *Nature* **431** 669
- [15] Deemyad S, Silvera I F 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 155701
- [16] Li X Z, Walker B, Probert M I J, Pickard C J, Needs R J, Michaelides A 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 085402
- [17] Chen J, Li X Z, Zhang Q F, Probert M I J, Pickard C J, Needs R J, Michaelides A, Wang E G 2013 *Nat. Commun.* **4** 2064
- [18] Mao H K, Hemley R J 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 671
- [19] McMahon J M, Morales M A, Pierleoni C, Ceperley D M 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1607
- [20] Zha C S, Liu Z X, Hemley R J 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 146402
- [21] Liu H Y, Zhu L, Cui W W, Ma Y M 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 074501
- [22] Perez A, von Lilienfeld O A 2011 *J. Chem. Theory Comput.* **7** 2358
- [23] Habershon S, Manolopoulos D E 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 224111
- [24] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [25] Feng Y X, Chen J, Alfè D, Li X Z, Wang E G 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 064506
- [26] Alfè D 2009 *Comput. Phys. Commun.* **180** 2622
- [27] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics

A fully quantum description of the free-energy in high pressure hydrogen*

Chen Ji¹⁾ Feng Ye-Xin¹⁾ Li Xin-Zheng^{2)†} Wang En-Ge¹⁾

1) (International Center for Quantum Materials, Peking University, Beijing 100871, China)

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

(Received 15 May 2015; revised manuscript received 29 June 2015)

Abstract

Hydrogen is the lightest and most abundant element in the universe. Ever since Wigner and Huntington's prediction that pressure induced metallization might happen in solid hydrogen, understanding the hydrogen phase diagram has become one of the greatest challenges in condensed matter and high pressure physics. The light mass of hydrogen means that the nuclear quantum effects could be important in describing this phase diagram under high pressures. Numerical evaluations of their contributions to the structural, vibrational, and energetic properties, however, are difficult and up to now most of the theoretical simulations still remain classical. This is particularly true for the energetic properties. When the free-energies of different phases are compared in determining the ground state structure of the system at a given pressure and temperature, most of the theoretical simulations remain classical. When nuclear quantum effects must be taken into account, one often resorts to the harmonic approximation. In the very rare case, the anharmonic contributions from the nuclear statistical effects are considered by using a combination of the thermodynamic integration and the *ab initio* molecular dynamics methods, which helps to include the classical nuclear anharmonic effects. Quantum nuclear anharmonic effects, however, are completely untouched. Here, using a self-developed combination of the thermodynamic integration and the *at initio* path-integral molecular dynamics methods, we calculated the free-energies of the high pressure hydrogen at 100 K from 200 GPa to 300 GPa. The harmonic lattice was taken as the reference and the *Cmca* phase of the solid hydrogen was chosen. When the bead number of the path-integral (P) equals one, our approach reaches the so-called classical limit. Upon increasing P until the results are converged, our approach reaches the limit when both classical and quantum nuclear anharmonic effects are included. Therefore, by comparing the free-energy of the harmonic lattice and the thermodynamic integration results at P equals one, we isolate the classical nuclear anharmonic effects. By comparing the thermodynamic integration results at P equals one and with those when they are converged with respect to P , we isolate the quantum nuclear anharmonic effects in a very clean manner. Our calculations show that the classical nuclear anharmonic contributions to the free-energy are negligible at this low temperature. Those contributions from the quantum nuclear anharmonic effects, however, are as large as ~ 15 meV per atom. This value also increases with pressure. This study presents an algorithm to quantitatively calculate the quantum contribution of the nuclear motion to free-energy beyond the often used harmonic approximation. The large numbers we got obtained also indicate that such quantum nuclear anharmonic effects are important in describing the phase diagram of hydrogen, at/above the pressures studied.

Keywords: path-integral, molecular dynamics, thermodynamic integration, high-pressure hydrogen**PACS:** 31.15.A-, 62.50.-p, 71.15.Pd**DOI:** 10.7498/aps.64.183101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11422431, 11275008, 11274012, 91021007), and the National Postdoc Research Foundation of China (Grant No. 2014M550005).

† Corresponding author. E-mail: xzli@pku.edu.cn