



## 科学研究

研究方向 (<http://kxyj/yjfx.htm>)

+

重大项目 (<http://kxyj/zdxm.htm>)

科研机构 (<http://kxyj/kyjg1.htm>)

科研成果 (<http://kxyj/kycg.htm>)

科研成果

当前位置: [首页](http://index.htm) (<http://index.htm>) >> [科学研究](http://kxyj/yjfx.htm) (<http://kxyj/yjfx.htm>) >> [科研成果](http://kxyj/kycg.htm) (<http://kxyj/kycg.htm>) >> [正文](#)

## 李新征及合作者揭示固体表面水分子二聚体漂移过程中量子隧穿新机制

发布日期：2020-07-21 浏览次数： 684

凝聚态体系是一个由多个电子和多个原子核组成的多体的量子系统。针对其进行的物性描述，不论从理论还是从计算上来讲，都是极具挑战的。在此类理论方法的发展过程中，1927年由玻恩与奥本海默提出的玻恩-奥本海默近似是具有里程碑意义的。由于电子运动比原子核运动要快，在描述电子结构的时候，人们可以把原子核的构型当作一个参数。针对一个特定的原子核构型，人们先求解电子的量子态。之后，再回过头来基于其反作用到原子核系统的势，处理原子核系统的量子态问题。这个处理背后的数学思想是变量分离近似。也就是将包含电子坐标、原子核坐标的多体波函数，近似为以电子坐标为变量、原子核坐标为参量的电子波函数，和以原子核坐标为变量的原子核波函数的乘积。

在这个近似下，如果再将原子核进一步近似为经典粒子，就构成了我们目前描述凝聚态体系的一个惯用思维范式，即球-棒模型（电子作为量子胶弥漫于原子核之间，形成化学键，用棒来描述；原子核及芯电子形成球；球与棒连接，构成凝聚态体系的一个静态构型）。从上世纪20年代开始到80年代第一性原理电子结构计算方法基本成熟（特别是在1985年Car-Parrinello分子动力学方法提出后），基于这种思维范式，人们在凝聚态体系的物性模拟中取得了极大的成功。

在球-棒模型的基础上，如凝聚态系统具有稳定的静态构型，人们可以基于简谐近似描述原子核振动的量子态，进而回归玻恩-奥本海默近似的原始思想。如稳定构型不存在，比如在非谐效应明显的体系或液体/软物质中，从上世纪80年代开始，基于路径积分的数值手段的发展也使得人们描述原子核运动的量子态成为可能。这种处理的本质是对电子、原子核这个耦合的多体系统中慢自由度（原子核自由度）的绝热处理。和这些针对核量子效应的研究平行，人们也可以基于原子核运动的经典处理，重点研究一些非绝热过程。这种处理的本质，则是对电子、原子核这个耦合的多体系统中慢自由度（原子核自由度）的经典处理。这些研究，都是超出传统球-棒模型的物性研究，也是目前物质科学研究中的前沿。其中，核量子效应对物性的影响可以通过零点能、量子隧穿等形式体现出来。以人们在理解任何晶体物性电子结构、光学性质是最常用到的能隙这个基本量为例，如使用静态原子核构型，不管电子结构层面的计算方法有多准确，人们算出来的能隙和实验观测值都是不能直接对比的。其原因很简单，就是原子核的量子浮动对静态能隙存在一个重整化，即Zero-Point Renormalization。在化学反应的理论描述中，量子隧穿也是传统基于球-棒的理论描述无法触及的。针对此类现象，人们需要使用更为准确的数值方法，比如量子力学的路径积分表述，来进行处理。

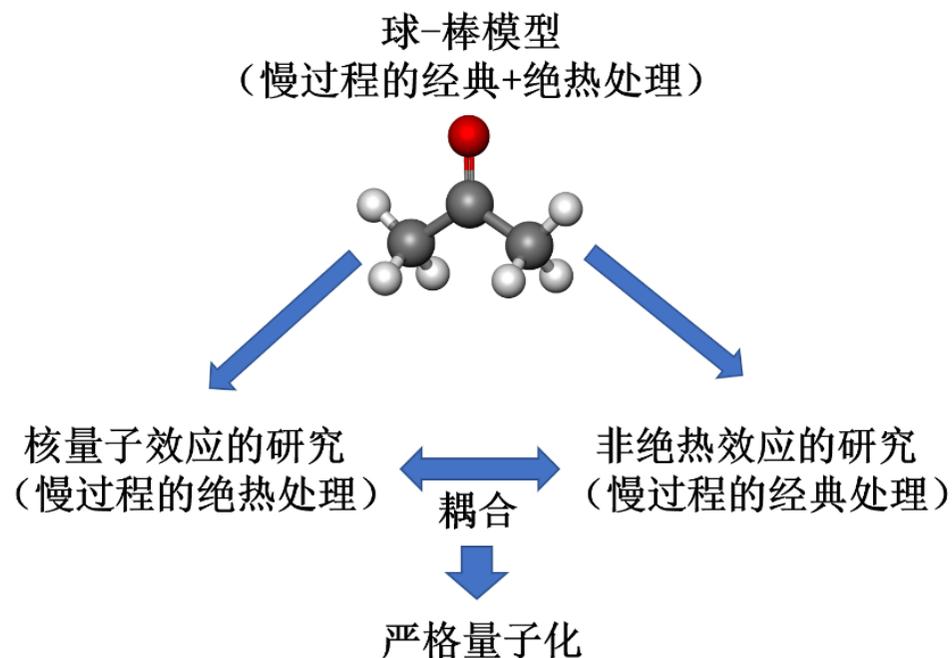


图1.凝聚态物性模拟中不同计算方法的相互关系示意图。球-棒模型是目前人们最为常用的理论描述方法。在此基础上，人们可以引入核量子效应、非绝热效应，甚至是在一些简单模型中考虑两者之间的耦合。这些都是目前物质科学研究中的前沿领域。

基于上面提到的研究思路，北京大学物理学院凝聚态所李新征课题组近期与伦敦大学学院Angelos Michaelides教授研究组、苏黎世理工大学Jeremy Richardson教授研究组合作，利用基于量子力学的路径积分表述的第一性原理瞬子 (Instanton) 计算方法，针对固体表面水分子团簇漂移过程中的核量子效应展开研究，成功揭示了低温下水的二聚体在过渡金属表面的一种新型量子隧穿主导的漂移机制。与传统的由氢元素主导的隧穿过程不同，在此隧穿发生时，氧原子这样的相对较重的原子的实空间路径也会产生一定的非局域化，进而为整个二聚体的构型变化提供合理的隧穿路径。这是一种典型的凝聚态物理领域超越传统球-棒模型的物性描述的效应，也是一种与人们普通面对的低维度动力学过程在机制层面存在很大不同的过程，为人们理解固体表面水分子在低温下的漂移提供了新的思路。

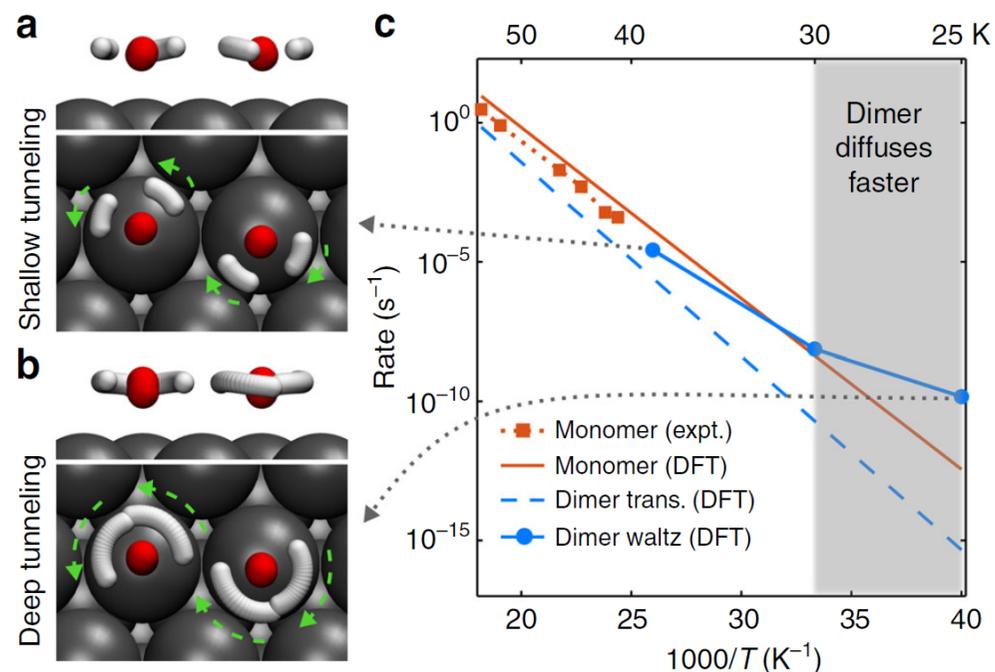


图2. a)与b)水的二聚体在不同温度下隧穿过渡态构型示意图。c)水分子与二聚体漂移速率随温度的改变。b)中显示出的深隧穿机制牵扯到氧原子的非局域化，为低温下二聚体相对于单分子具有更高的漂移速率提供了最合理的隧穿通道。

此工作为纯理论工作，相关论文近期在Nature Communications以Research Article的形式发表 (Nat. Commun. 11, 1689 (2020))，李新征为共同通讯作者。这项工作得到了国家自然科学基金委、科技部、北京大学超算中心的支持。

Copyright © 北京大学物理学院