



物理学院李新征课题组提出关于凝聚态体系动力学状态描述的新理论

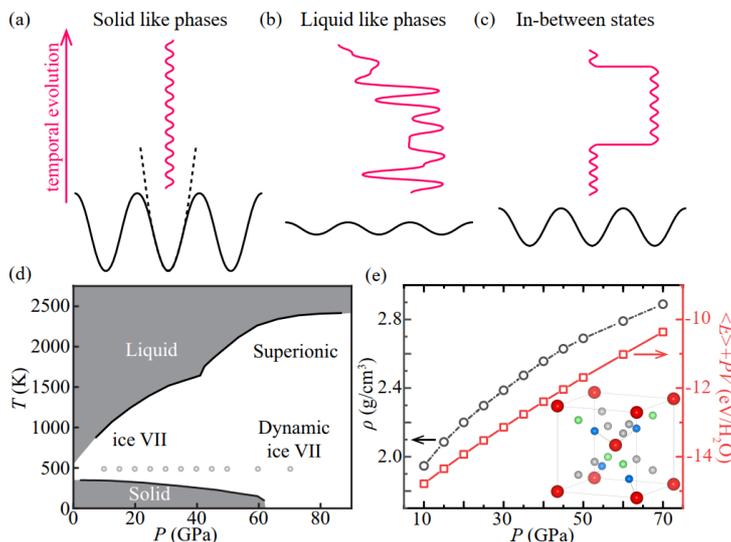
最新

2021/05/10 信息来源：物理学院
编辑：悠然 | 责编：燕元

日前，北京大学物理学院、人工微结构和介观物理国家重点实验室、轻元素先进材料研究中心、纳光电子前沿科学中心李新征课题组针对稀有事件主导的凝聚态体系动力学状态及其转变这一普遍存在却未被理论严格描述的物理现象，提出了一个新理论，从动力学场、动力学熵的角度揭示了其微观机制。

物质的运动规律与存在状态的理论描述是物理学研究的核心问题之一，其中力学是最基本、最具有第一性原理特征（指基于最基本的原理进行理论描述，与唯象方法对应）的手段。例如，热学理论虽在19世纪基本建立，针对其微观机制、具有鲜明力学特征的理论研究却一直延续至今。麦克斯韦与玻尔兹曼提出的分子微观运动基于牛顿力学的气体动理论（kinetic theory of gases）从微观层面阐明了热现象规律。20世纪初，吉布斯引入统计系综的概念，描述物质热存在状态的统计力学理论渐趋完善。人们试图据此求解实际体系的微观状态，从而获取其统计性质，然而困难重重。20世纪50年代，N. Metropolis等采用蒙特卡洛方法，在真空管计算机MANIAC I上首次完成对液体的数值模拟。随着80年代Car-Parrinello分子动力学（CPMD）与90年代玻恩-奥本海默（Born-Oppenheimer）分子动力学（BOMD）方法的发展，针对原子核在玻恩-奥本海默势能面上运动的统计描述在经典力学层面基本完善。

近年来，随着超级计算技术的发展与分子模拟数值算法效率的提高，基于BOMD模拟得到的新物态不断见诸报道。以高压冰相图的研究为例（图1），在5~70GPa区域，冰在升温变为液体前整体保持由氧原子构成的体心立方骨架，但点缀其中的质子则存在三种不同的输运行为：局域在与氧的共价键位置振动的静态冰VII（static ice VII）；大部分时间局域，偶尔会跳跃到等价位置的动态冰VII（dynamic ice VII）；在氢键网络里自由传输的超离子冰（superionic ice）；由此，体心立方区域相应地被划分为三个相。如果把观测时间推至无穷长，那么质子传输这一稀有事件甚至可以在静态冰VII中发生。这就意味着，目前多数类似基于质子输运区分物质存在状态的理论研究实际上存在一个佯谬——基于分子动力学模拟中是否看到质子传输来区分不同相完全依赖于模拟时长；在热力学极限下，静态冰VII也是动态冰VII。同时，由于动力学特征明确不同的“相”在传统的热力学量（如体积/势能）上是连续变化的（图1e），这个基于动力学性质描述的物质“存在状态”能否被定义成一个“相”，也值得探讨。



- 19 2021.05 信息预告 | 学习北京大学“博雅银龄”
- 19 2021.05 我为师生办实事 | 党委创新开展党史
- 19 2021.05 党史学习教育 | “人”——北大、建活动启动仪式暨
- 19 2021.05 “致敬时代，伴你护航”第十六举行
- 18 2021.05 北京淋巴瘤国际研

专题



针对上述问题，北京大学物理学院、人工微结构和介观物理国家重点实验室、轻元素先进材料研究中心、纳光电子前沿科学中心李新征研究员课题组近期发展了一个能够准确描述凝聚态体系动力学状态的理论。相较于传统以温度、压强为强度量，势能、体积为广延量的热状态描述，该理论以动力学场 s 为强度量，动力学事件数 K 为广延量，通过二者耦合所给出的特定动力学场下不同动力学状态的分布函数 $p(s,K) = \frac{N(K)}{N}$ 应遵循类似于玻尔兹曼分布形式的规律，即 $p(s,K) = \frac{\exp(-sK)}{Z_D}$ ，其中 $Z_D(s)$ 为动力学配分函数（图2a）；唯一的依赖条件是香农对信息熵的定义（对于特定动力学状态，可用动力学熵 s_D 描述系统所包含动力学信息的多少）。沿用高压冰体系的例子，研究发现由动力学场（获得方法在图2b给出）作为控制变量的动力学熵曲线逐渐呈突变趋势（图2c），表明这个存在动力学状态转变的临界点恰为静态冰VII与动态冰VII的分界点。将模拟结果外推至长时间极限，可得到体系的临界动力学场强度；再将其标定到压强，从而确定静态冰VII与动态冰VII在500K时的临界压强为32GPa（图2c子图）。值得注意的是，这个突变并不能由温度、压强作为控制变量的类似曲线来体现（图2d；同一温度下，动力学熵随压强呈现缓变特征）。

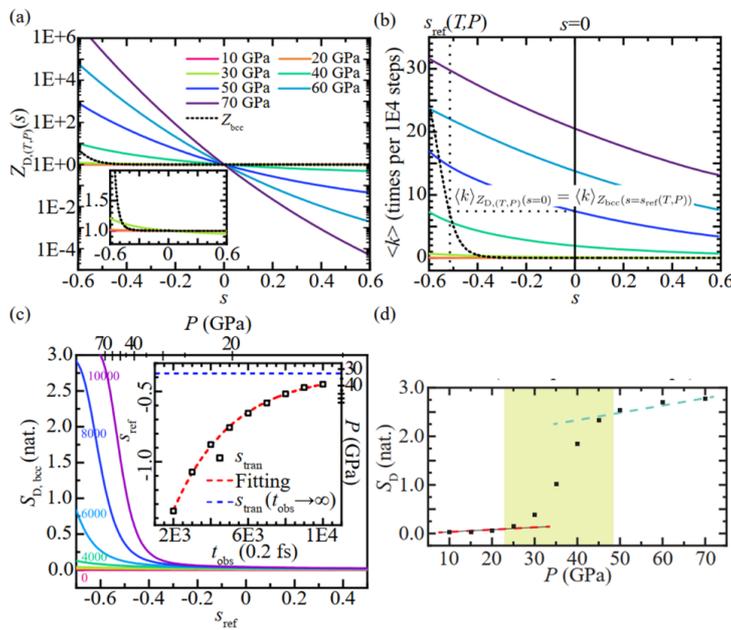


图2. (a) 动力学配分函数 $Z_D(s)$ ；(b) 各温度、压强下动力学场强度的标定方式；(c) 由动力学场控制的动力学熵 s_D 的曲线，随着模拟时长 t_{obs} 增加， s_D 逐渐呈现出从右侧近乎于零到左侧快速增长的突变，将两侧曲线外延的交点定为临界点，子图为临界点随 t_{obs} 变化的曲线；(d) 由压强控制的动力学熵 s_D 的曲线，呈现出在临界区域的缓变，该现象不会随着趋近热力学极限而消失

作为具有鲜明的第一性原理特征、基于力学原理、针对物质动力学性质进行理论描述的一项工作，其意义在于指出了目前主流的以静态、平衡结构为主要研究对象的热统计力学并不适用于稀有事件主导的动力学状态（该状态能否被定义为一个“动力学相”，以及动力学的微观解释是什么，尚待进一步研究）描述，而利用动力学场、动力学事件、动力学熵等概念，能更好地理解类似行为。

以上成果近期以“高压冰VII的动力学本性”（Dynamic nature of high-pressure ice VII）发表于《物理评论快报》【Physical Review Letters 126, 185501 (2021)】；第一作者、北京大学“博雅”博士后叶麒麟是最为主要的理论方程提出者与模拟数据分析者，李新征为通讯作者，2014级博士研究生庄琳提供BOMD模拟依赖的机器学习相互作用势并实施了前期的理论模拟。

相关工作得到国家自然科学基金、国家重点研发计划、北京市自然科学基金、中国科学院战略性先导科技专项（B类）等支持。BOMD模拟中力场训练使用了由北京大数据研究院张林峰研究员、王涵研究员、鄂维南院士等开发





转载本网文章请注明出处

学部 | 深研院 | 招生网

校报

电视台

广播台

官方微信

官方微博

版权所有 ©北京大学党委宣传部 | 地址: 北京市海淀区颐和园路5号 | 邮编: 100871

投稿须知 | 新闻热线: 010-62756381 |

