

我国高压物理领域

唯一专业期刊

高压物理学报

CHINESE JOURNAL OF HIGH
PRESSURE PHYSICS

氦

2018

中国物理学会
高压物理专业委员会 主办

高 压 物 理 学 报

GAOYA WULI XUEBAO

1987 年 9 月创刊
2018 年主题专刊
· 氢 ·

目 次

氢氘物态方程研究进展	
..... 刘海风, 张弓木, 张其黎, 宋红州, 李 琮, 赵艳红, 孙 博, 宋海峰	
氢的高压奇异结构与金属化	耿华运, 孙 毅
氧族氢化物的压致金属化与奇异超导电性	孙 莹, 钟 鑫, 吕 健, 马琰铭
《高压物理学报》2018 年主题专刊名录	《高压物理学报》编辑部
论文引用信息	封 三



官方网站: www.gywlxb.cn

官方邮箱: gaoya@caep.cn

联系电话: 0816-2490042

氢氘物态方程研究进展*

刘海风, 张弓木, 张其黎, 宋红州, 李 琼, 赵艳红, 孙 博, 宋海峰

(北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100094)

摘要: 针对近二十多年的氢氘物态方程理论研究工作进行了综述分析, 结合本课题组改进的自由能模型、直接量子蒙特卡洛和量子分子动力学方法的模拟结果, 对多个研究小组采用不同方法获得的氢氘宽区物态方程数据进行了定量评估分析。结果表明: 在当前理论框架下, 仅基于第一原理数值模拟得到的氢氘物态方程能够描述的热力学相空间有限; 多模型集成的H-REOS.3数据库在 10^5 K以下温度与数值模拟结果的相对差别较大, 且数据稀少, 二者均不能满足工程应用需求。建议采用基于半经验模型的宽区域物态方程研究方法, 即结合高精度的实验研究、数值模拟和解析模型, 构建满足工程应用需求的氢氘宽区实用物态方程。

关键词: 氢; 氘; 物态方程; 自由能模型; 量子蒙特卡洛; 量子分子动力学

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

氢是自然界最丰富的元素, 及其同位素的物态方程在天体物理^[1-2]、惯性约束聚变(Inertial Confinement Fusion, ICF)^[3-6]、国际热核实验堆(International Thermonuclear Experimental Reactor, ITER)^[7-9]等工程物理设计中具有非常重要的应用价值。氢又是元素周期表中最简单的元素, 只包含一个核外电子, 适于发展和检验现代凝聚态理论和数值模拟方法^[10-13]。一个多世纪以来, 科学家们利用多种理论和实验方法, 对氢氘的物态方程及其他相关性质进行了持续的研究^[14-20], 特别是近二十年来, 关于物态方程的半经验解析理论、先进数值模拟和实验研究工作都取得了明显进展^[11-12]。

实验方面, 包括静态、动态和动静耦合加载3类。早期的静态实验基于活塞圆筒等装置, 主要研究压强、体积和温度(p - V - T)关系、声速及熔化特性, 压力较低^[21-22]。1996年以来, 毛河光课题组在欧洲X射线同步辐射装置(European Synchrotron Radiation Facility, ESRF)上开展了氢氘的静态加载衍射实验, 测量了固体氢在室温压缩至120 GPa的等温压缩线, 还研究了固体氢压缩至285 GPa的振动谱和电子性质^[23-25]。Datchi等^[26]、Gregoryanz等^[27]测量了氢的高压熔化曲线。动态实验中, 利用气炮^[28-29]、Z箍缩^[30]、化爆球面汇聚冲击^[31-35]和高强度激光^[36-38]加载, 在实验样品中产生强冲击, 通过测量冲击波速度、波后粒子速度, 利用冲击波间断面的质量、动量和能量守恒方程, 可得到雨贡纽状态的压强和密度。通常得到初始状态为常态的待测样品的冲击雨贡纽压强及密度数据, 也可以通过预先压缩或加热样品、利用阻抗更高或更低的标准砧样品等方法测量更宽热力学区域的状态数据。Nellis等^[28]利用气炮加载技术获得了液氘(至21 GPa)、液氢(至10 GPa)的一次冲击压缩数据, 以及液氘二次冲击压缩(至76 GPa)数据。Knudson等^[12,30]利用磁驱动飞片测量了液氘21~176 GPa压力范围内的冲击雨贡纽数据, 分别给出了利用Al和石英做标准材料的结果。Boriskov等^[32-34]、Grishechkin等^[35]利用球面汇聚压缩测量了固体、液体和气体氘60~121 GPa的一次冲击雨贡纽数据。激光冲击压缩方面: Da Silva等^[36]利用Nova激光加载实验给出了液氘在25 GPa的1个和在70~210 GPa的5个冲击压缩点; Hicks等^[37]利用激光加载给出了液氘45~220 GPa的一次冲击压缩数据, 结果表明, 压力低于100 GPa

* 收稿日期: 2018-06-21; 修回日期: 2018-07-19

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术基金(990105); 国家自然科学基金青年项目(11604018); 国家自然科学基金重点项(10135010); 科学挑战计划(TZ2016001)

作者简介: 刘海风(1968—), 女, 硕士, 研究员, 长期从事物态方程理论研究. E-mail: liu_haifeng@iapcm.ac.cn

时一次冲击压缩比小于4.2,压力在100~220 GPa之间时极限压缩比最大达5.0;Sano等^[38]测量了液氢冲击加载至55 GPa的雨贡组数据并获得了温度数据,结果与SESAME理论模型^[39]一致。除了主雨贡组外,动态冲击压缩实验还可以联合静态加压或加热技术,改变样品初始状态,获得不同于通常初始状态的冲击压缩特性,或对样品施加多次冲击加载或柱面汇聚加载,获得准等熵压缩数据。Loubeyre等^[40]利用动-静态联合实验,即利用金刚石压砧(Diamond Anvil Cell, DAC)装置预先压缩氢样品,然后用激光加载测量氢的冲击压缩特性。Weir等^[29]利用样品和窗口间的冲击波多次反射,测量了液氢的多次冲击压缩数据。Boriskov等^[41-44]利用爆磁压缩装置测量了氢气的准等熵数据。国内陈其峰等^[45]利用二级轻气炮加载方式测量了氢气混合物的状态方程等。可信的状态方程数据测量对冲击波速度的测量精度提出了很高的要求,同时数据分析也需要基于多种假设,如样品初始状态为常态或状态量能被准确测量、冲击波后物质处在平衡态、样品仅受到一维压缩且沿径向密度均匀等,相比较而言,对于以上假设主雨贡组的测量更易满足,偏离雨贡组实验分析需要考虑更复杂的实验因素。

上述实验研究提供了较为丰富的状态方程数据。但是,由于ICF等工程物理过程中,氘氚经历的热力学范围非常广,涉及的物质状态包括固、液、气及等离子体状态^[46-48],在不同的状态下,物质基本组成成分复杂,包括分子、原子、分子离子、原子离子及电子。在温度从临界温度到上亿摄氏度、密度从临界密度到几千克每立方厘米的热力学相空间内,离子的关联相互作用有强有弱,电子的存在形式包括从束缚到自由及众多中间状态。实际工程可用的宽区理论物态方程研究极其困难,需要结合实验数据,通过一定的理论框架进行合理延拓,对于不具备解析理论基础或解析理论准确度不够的热力学区域,也发展了定量的数值模拟方法,得到了大量的理论数据,但这些理论物态方程的准确度如何仍没有明确的判断,造成了工程设计中关于物态方程选取的困惑,也成为写作本文的主要动力。

本文针对近二十多年的氢气物态方程理论研究工作进行了综述分析,结合课题组改进的自由能模型、直接量子蒙特卡洛(Direct Path-Integral Monte Carlo, DPIMC)和量子分子动力学(First-Principles Molecular Dynamics, FPMD;或 Quantum Molecular Dynamics, QMD)方法的模拟结果,对不同方法获得的大量物态方程数据进行定量评估分析。最后建议采用多模型优化集成的技术路线,结合高精度的实验研究、数值模拟和解析模型,构建满足工程应用要求的氢气宽区实用物态方程。

1 氢气物态方程理论研究

ICF靶丸压缩过程中,氘氚经历的温度、密度范围覆盖了从低温低密度到高温高密度的宽广热力学区域,不同的温度、密度区域对应不同的物理问题,因而需要采用不同的物理模型和理论方法。通常而言,理想气体模型适用于密度足够低且温度适中的区域;当温度降低时,气体分子的量子性逐渐表现出来,此区域要用量子理想气体模型,其物态方程也具有简明的解析形式。当密度不太高、温度升高时,会发生分子离解和原子电离,常称此为温致离化,该区域的粒子组分和物态方程要用萨哈(Saha)理论计算。当温度不太高、密度增大时,需要考虑粒子之间的相互作用,如:对于由分子组成的气体和液体,粒子之间为短程相互作用,可用某种函数描述相互作用势,然后采用多种形式的级数展开(如分子集团积分展开方法)计算物态方程,也可以直接采用经验物态方程(如范德瓦尔斯方程);对于稠密气体和液体,常用液体变分微扰理论。当温度不太高、密度增大时,也会发生分子离解和原子电离,即所谓压致离化。在温度或密度极高的区域,温致离化或压致离化彻底完成,称为完全离化区。完全离化区的低密度部分可用理想气体模型,高密度部分可用托马斯费米(Thomas-Fermi, TF)及其修正模型,也可用以量子多体理论和蒙特卡洛模拟为基础的完全电离等离子体模型。对于某些温度和密度区域,通常同时存在温致离化和压致离化,系统成分包括分子、原子、各级离子和电子,常用的模型可分为两类:一类基于化学图景(the chemical picture),视物质的基本构成粒子为分子、原子、离子和公有化电子;另一类基于物理图景(the physical picture),视物质的基本构成粒子为电子和原子核。基于化学图景的模型与传统的Saha、液体微扰论类似,在其原有基础上,增加系统的离子组分种类,扩展自由能的表述方式,构成广义的化学模型或自由能模型,本文通称此类模型为自由能模型^[49-51]。基于物理图景的模型从求解电子和

核构成的多体系统哈密顿方程出发,电子和离子之间通过库仑势相互作用,用量子理论描述原子和分子的形成,通过大规模的数值模拟获得系统的性质,常用的方法包括 QMD 方法^[52]和量子蒙特卡洛(Quantum Monte Carlo, QMC)方法^[53]。

关于极端条件下氢和氘的性质研究情况,McMahon 等^[11]作了详细综述。为便于理解后面的物态方程定量分析结果,本文从自由能模型、量子分子动力学模拟、量子蒙特卡洛模拟、实用宽区域理论模型 4 个方面进行概要介绍。

1.1 自由能模型

当温度、密度足够高时,原子完全离化,等离子体模型和屏蔽库仑势模型可以较好地描述等离子体性质。对部分离化区域,可假定系统由一组确定的化学组分构成,组分之间的相互作用近似表示为某种解析形式,其参数可以利用某些特定实验数据或第一原理结果确定;同时假定系统配分函数包括内部(振动转动和电子激发)和外部(质心相互作用)自由度,直接写出系统的自由能,通过求解自由能极小值确定系统组分,并计算系统的其他热力学量。Silvera 等^[54]最早用这类模型计算低密度氢的物态方程,系统仅含氢分子,氢分子相互作用采用 SG(Silvera-Goldman)势。为使这个模型可用于更宽的温度和压力区域,Ross 等^[55]、Juranek 等^[56-57]开展了更细致的组分或相互作用势等的改进工作,给出了适用于不同区域的物态方程数据;Ross 等^[55]采用软化短程相互作用的势函数,复现了更高压力下的实验数据;Juranek 等^[56]采用液体变分微扰理论研究了氢分子的离解平衡;Juranek 等^[57]采用化学模型研究了氢分子的离解和电离。国内刘海风等^[58]基于理想混合模型^[59]计算了氢氘的低压雨贡纽和等温线;陈其峰等^[60]利用自洽变分液体微扰模型,研究了氢在密度 $0.01 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ 、温度 $2000 \sim 10000 \text{ K}$ 范围内的离解度和物态方程。

最近,李琼等^[51,61-62]根据化学模型思想建立了改进的自由能模型,对氢的宽区域物态方程进行了系统研究,详细模型将另文总结,这里仅介绍梗概。该模型中,氢在部分离化区被视为 H_2 、 H 、 H^+ 和 e 的混合物,粒子组分由热力学第二定律——自由能函数取极小值决定。混合物的自由能包含各种粒子的平动能、相互作用能和内部运动能量。相互作用能进一步分为 3 部分:中性粒子(H_2 、 H)之间的范德瓦尔斯相互作用能、带电粒子(H^+ 、 e)之间的库仑相互作用能、中性粒子与带电粒子之间的电偶极化相互作用能。平动能部分按如下方式计算:“重粒子” H_2 、 H 、 H^+ 遵循麦克斯韦-玻耳兹曼统计,电子 e 遵循费米-狄拉克统计。中性粒子(H_2 、 H)之间的范德瓦尔斯相互作用势用 EXP-6 势函数描述。对于多组元混合物,可采用混合硬球变分液体微扰理论处理,也可基于等效单组元近似采用单纯硬球变分液体微扰理论处理。等效单组元近似把多组元混合物视为一种等效组元的纯净物,等效组元的相互作用势与混合组分相关。库仑相互作用能采用完全电离等离子体模型的 Pade 近似多项式^[63]计算。带电粒子的库仑势导致中性粒子发生电偶极化,采用维里展开计算电偶极化相互作用能^[50]。内部运动能量包含氢分子的振动转动能和氢原子内部的电子运动能量。李琼考虑了振动的非谐效应、转动的形变效应以及振动和转动的耦合效应,应用 SESAME^[39]提供的数值拟合公式计算分子的转动振动自由能。此外,还分析了相互作用势、电子能量截断等多种因素对物态方程数据的影响。改进模型对体系的自由能作了更细致、准确的描述,大大拓宽了自由能模型适用的温度、密度范围。并且自由能模型需要的计算量相对较小,可清楚地给出各成分对物态方程的贡献,在宽区域物态方程的构建中将发挥重要作用。

1.2 量子分子动力学模拟

实际材料体系的主要物理性质本质上都取决于电子结构,而电子结构由其波函数确定。薛定谔方程提供了对多电子系统微观粒子运动的统一描述

$$\mathbf{H}\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) \quad (1)$$

式中: $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$ 为体系的波函数, $\mathbf{r},\mathbf{R}$ 分别代表所有电子和原子核的坐标, $\mathbf{H}$ 为体系的哈密顿量。通过求解薛定谔方程,获得系统的波函数,就可以得到系统的其他物理量。体系的哈密顿量由 3 部分组成,分别是电子能量 $\mathbf{H}_\text{e}$ 、原子核能量 $\mathbf{H}_\text{N}$ 、电子与核的相互作用能 $\mathbf{H}_{\text{e-N}}$,即

$$\begin{aligned} H = & H_e + H_N + H_{e-N} = \\ & - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{R_j}^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} V_N(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}) - \sum_{i,j} V_{e-N}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) \end{aligned} \quad (2)$$

真实材料是包含阿伏伽德罗常数量级电子和原子核的多粒子系统,其系统哈密顿量非常复杂,无法直接求解薛定谔方程,必须采取一些近似和简化处理,首先通过波恩-奥本海默绝热近似(Born-Oppenheimer approximation,BO)^[64]将原子核和电子的运动分开,将研究对象抽象为具有平移周期对称的理想体系,再通过哈特利-福克自洽场^[65-66]方法将多电子问题简化为单电子问题,然后通过密度泛函理论^[67-69](Density Functional Theory,DFT)实现求解。

单电子基态自洽 Kohn-Sham(KS)方程^[69-70]形式上类似于 Schrödinger 方程,包含了所有的多体效应

$$E_{KS}[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla} \psi_i(\mathbf{r})|^2 + \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + E_H[n] + E_{NN} + E_{xc}[n] \quad (3)$$

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4)$$

式中: $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ 是无相互作用系统电子密度, $\psi_i(\mathbf{r})$ 是无相互作用系统 Hamiltonian 的本征态, E_H 是 Hartree 能, E_{NN} 是核-核相互作用能, $E_{xc}[n]$ 是交换关联能。在 KS 形式中,所有多体效应都包含在交换关联泛函 $E_{xc}[n]$ 中,将求解基态电荷密度的多电子系统问题在形式上用描述单电子运动的等效 KS 方程组代替,即相互作用多体系统的基态问题在形式上严格地转化为有效势场中运动的独立粒子基态问题,有效势场由系统中所有电子贡献自洽决定。

在 KS 方程中,交换关联泛函 $E_{xc}[n]$ 没有明确的形式,近似主要集中在交换关联项,交换关联泛函的准确性决定了密度泛函理论的精度。最常见、最简单有效的近似是局域密度近似(Local Density Approximation,LDA)^[71-73] 及其基础上改进的广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation,GGA)^[74-75]。GGA 包含密度梯度展开的能量泛函,有很多不同的表述形式,目前使用最广泛的 GGA 泛函有 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)^[75] 形式,以及 Perdew-Wang(PW91)^[76-77]、PBE96^[75] 等。

基于 LDA、GGA 近似的密度泛函理论构成了目前最流行的电子结构计算方案,但针对氢氘分子、原子的转变问题,改进的泛函(如非局域交换关联函数 vdW-DF1^[78]、vdW-DF2^[79]) 的模拟给出了与实验更一致的结果。

交换-关联泛函形式确定后就完全定义了能量泛函,KS 方程给出了与 Hartree-Fock 方程相似的单电子方程,求解该方程要选择一组合适的完备集基函数将本征函数展开,即把 KS 方程表示为矩阵形式,求矩阵的本征值和本征矢。选取合适的基函数在自洽过程中非常重要。原则上基函数应包含完备基中所有的基矢,但当基函数个数很大时,久期方程维度太高,计算量很大,所以需尽可能包含少的基函数。根据不同的研究对象,有很多基函数选择方法,如赝势平面波(Pseudopotential Plane-Wave)法^[80-81]、原子轨道线性组合(Linear Combination of Atomic Orbitals,LCAO)^[82]、正交平面波(Orthogonalized Plane Wave,OPW)法^[83]、缀加平面波(Augmented Plane Wave,APW)法^[84]、线性缀加平面波(Linearized Augmented Plane Wave,LAPW)法^[85]、Muffin-Tin 轨道线性组合方法(Linear Muffin-Tin Orbital Method,LMTO)^[86] 等。

对周期边界条件,平面波基矢是很自然的选择,它表示扩展的、非局域态,是最简单的正交完备基。根据 Bloch 定理,单电子波函数可以用平面波展开

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (5)$$

式中: $\mathbf{G}$ 是原胞的倒格矢,求和遍及所有 $|\mathbf{G}|^2/2 < E_{\text{cutoff}}$ 的倒格矢; E_{cutoff} 是截断能,原则上构成完备集需要无穷多个平面波,但具有较小动能 $|\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2/2$ 的平面波系数 $c_i(\mathbf{K} + \mathbf{G})$ 比具有较大动能的平面波系数大,因此可以只用小于某一能量 E_{cutoff} 的平面波作为基进行展开。 E_{cutoff} 越小,计算量越小,但截断所引起

的误差越大,因而需要增加 E_{cutoff} 直到收敛, E_{cutoff} 的选择取决于赝势以及电子态的性质。交换-关联能很容易在实空间网格中计算,而动能和库仑能在倒空间求和,在求解过程中,需要通过快速傅里叶变换 (Fast Fourier Transform, FFT) 在实空间和倒空间计算。

固体能带计算实际求解 KS 方程时,在原子核附近,芯态电子的轨道有很强的局域性,振荡剧烈,如采用平面波作为基矢来描述,则需要非常大的基组,将给计算带来很大的困难。在绝大多数条件下,芯态电子不参与成键,固体的热力学和化学性质主要由费米能级附近的价态电子决定。价电子在材料的特性上扮演极重要的角色,参与了电荷转移及成键,基于此,在计算中将芯态电子和原子核当作离子实整体考虑,其对价电子的作用由一个等效势描述,通常将该有效势称为赝势,利用赝势得到的本征能量与真实本征值一致,波函数在离子实外与真实波函数一致,在离子实内缓慢变化。赝势包含了核的库仑吸引和芯电子的屏蔽效应,是重整化的关于价态的电子-核相互作用势。在同样的计算精度下,赝势的总能计算减少了平面波基数目,效率比全电子方法高得多。

赝势的导出不是唯一的,目前有很多种类的赝势,它们具有不同水平的可移植性及复杂性。最常用的赝势是 Hamann 提出的模守恒赝势^[87-88]、Vanderbilt 提出的超软赝势^[89-91]以及投影缀加波 (Projector Augmented Wave, PAW)^[92-93]方法。模守恒赝势所对应的波函数在芯区以外 ($r > r_c$) 和真实波函数的形状及幅度相同,所谓模守恒是通过保证芯区 ($r < r_c$) 内赝波函数和真实波函数模平方求积分一致而实现的,模守恒赝势可用于不同的化学环境,移植性较好,但由于定域性较强,需要平面波能量截断很高。Vanderbilt 提出的超软赝势^[89-91]放弃了模守恒条件,芯区赝波函数十分光滑,根据广义的正交条件,可以采用尽可能小的平面波截断能,Vanderbilt 超软赝势降低了计算量,在实际中应用广泛。

PAW 方法^[92-93]包含了赝势和全电子方法的优点,计算量却没有明显增加,其基本思想是把以原子为中心的缀加球分成两部分,分别对待离原子核较近和较远的波函数:离原子核远的波函数由于其变化平缓,PAW 方法不做改变;把原子核周围近距离的波函数变换到一个赝 Hilbert 空间中,在这个赝空间处理波函数,再转换回原空间。这样就在赝 Hilbert 空间建立了赝波函数的 KS 方法,得到基态。缀加平面波方法也有很多近似处理,如冻结芯电子、分波截断等。在实际高压物性研究应用中,产生的 PAW 数据要保持缀加球半径足够小,不能重叠,需要的平面波截断能也随着半径的减小而增大。

经典分子动力学忽略了电子的运动,没有考虑量子效应,只考虑了原子核的运动。原子核的运动遵从牛顿第二定律,相互作用力一般来自经验势函数,而经验势函数的获取一般都来自实验值,当温度、压强超出实验范围较远时,经验势就变得不可靠。第一原理分子动力学从电子波函数出发,采用 Hellmann-Feynman^[94-96]定理获得离子间的相互作用力,离子运动仍然遵循牛顿第二定律,理论上可实现较宽热力学区域的物性模拟。

1985 年,Car 和 Parrinello^[97]成功地将分子动力学和 DFT 有机地结合起来,提出了第一原理分子动力学方法,即 Car-Parrinello 分子动力学 (Car-Parrinello Molecular Dynamics, CPMD),扩展了第一原理计算方法模拟的领域。CPMD 采用 BO 近似,电子 KS 轨道和离子的动力学同时进行,用拉格朗日 (Lagrangian) 函数定义动力学与势能曲面有关,而势能曲面不但是离子位置的函数,还是电子自由度的函数 $E_{\text{KS}} = E_{\text{KS}}(\mathbf{R}, \{\psi_i\})$,用 Lagrangian 乘以保证 KS 轨道的正交性,可写为

$$L = \sum_{i=1}^{N_e} \mu \int d\mathbf{r} |\dot{\psi}_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_{I=1}^{N_n} \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E^{\text{KS}}(\psi, \mathbf{R}) + \sum_{ij} \Lambda_{ij} [\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}] \quad (6)$$

式中: M_I 、 R_I 、 $\dot{\mathbf{R}}_I$ 分别为离子质量、坐标和速度, ψ_i 是电子波函数, E^{KS} 为对应离子位置 R_I 时系统的 Kohn-Sham 能量, μ 是赋予电子自由度的虚质量。由此得到电子轨道和离子位置的运动方程

$$\mu \ddot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) = -\hat{H}_{\text{KS}} \psi_i(\mathbf{r}, t) + \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k(\mathbf{r}, t) \quad (7)$$

$$M_I \ddot{\mathbf{R}} = \mathbf{F}_I^{\text{KS}} = -\partial E^{\text{KS}} / \partial \mathbf{R}_I \quad (8)$$

利用使 KS 能量泛函极小的电子轨道开始模拟,离子位置和电子轨道在模拟中同时演化。调节虚质量使电子子系统尽量接近 BO 能量曲面,同时离子保持在物理温度 T 。要成功地应用该方法,在整个模拟

过程中电子自由度都应该在 BO 能量曲面附近振荡。这只有在如下条件下才能做到:电子和离子自由度之间没有能量流动,或者能流足够小使得在电子的热效应变得明显前可以进行足够长时间的模拟。要满足轨道随离子绝热移动,不发生能量转移,两个子系统的功率谱必须在频率范围内没有重叠。在有电子能隙的系统,仔细调节电子轨道的虚质量可以做到这一点。

另一种最简单、最直接的方法是波恩-奥本海默分子动力学(Born Oppenheimer Molecular Dynamics, BOMD)^[98]。BOMD 方法中,系统的拉格朗日函数为

$$\ell_{\text{BO}}[\mathbf{R}_I, \dot{\mathbf{R}}_I] = \sum_{I=1}^{N_n} \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - \min_{\{\psi_i\}} E^{\text{KS}}[\{\psi_i\}, \mathbf{R}_I] \quad (9)$$

离子运动方程仍为(8)式,但由于计算中考虑了温度效应,实际用于变分的系统能量不是(3)式中的 E^{KS} ,而是基于 Mermin 函数的有限温度密度泛函自由能^[99]

$$F[n(r), f_i, \mu] = E[n(r)] - \sigma[f_i] + \mu \left[\sum_i f_i - N_e \right] \quad (10)$$

式中: f_i 是电子占据数; μ 是电子化学势; $\sigma = k_B T$, k_B 是 Boltzmann 常数; $s[f_i]$ 是无相互作用系统的电子熵; N_e 为总电子数。BOMD 方法在分子动力学的每一步都进行完全收敛的 DFT 计算,通过求解有限温度能量泛函极小时的轨道和电子密度,根据 Hellman-Feynman(HF)计算离子受力。BOMD 模拟要求完全收敛的 DFT 计算,非常耗费机时,但随着快速高效的 DFT 算法的发展,BOMD 逐渐比 CPMD 使用得更广泛,因为它更容易控制,且不容易出错。

根据这两种不同的第一原理分子动力学物理方案,多个研究团体发展了多种计算程序,如常见的 VASP^[100-103](维也纳科技大学开发的第一原理模拟程序)、ABINIT^[104]、JEEP(CPMD 方法)^[105]、QBOX^[106]等程序。这些程序从根本上来讲都是基于第一性原理的数值模拟程序,但由于实现数值计算的方法不同,应用程序时关于计算体系或超原胞大小的选择、 K 点取样、电子波函数的平面波基矢截断能量、计算时间、交换关联函数等选择不同,可能导致计算的物态方程有明显差别。

由于计算机硬件的限制,基于量子分子动力学的数值模拟工作在 2000 年后才得到深入开展,此方法用于氢及氦的物态方程模拟工作非常多,详见 2.1 节。

在电子结构的自洽计算中,QMD 方法需要求解与单粒子轨道相关的 KS 方程,随着温度的升高,需要计算的轨道数目迅速增加,导致计算量大大增加,无轨道分子动力学方法(Orbits Free Molecular Dynamics, OFMD)^[107-109]可用于高温区的计算。但由于 OFMD 方法中动能项通过 TF 或其修正模型表示为密度的泛函,物理实质是 TF 及其修正模型的数值化,同时考虑了离子的关联,因此模拟精度与 TF 等模型处在同一水平,后面的数据评估中不再关注该方法的模拟结果。

1.3 量子蒙特卡洛模拟

量子多体系统在有限温度下的物理量期望值可表示为

$$\langle \hat{O} \rangle_\rho = Z^{-1} \langle \hat{O} \hat{\rho} \rangle = Z^{-1} \int d\mathbf{R} d\mathbf{r} d\mathbf{R}' d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{R}, \mathbf{r}; \mathbf{R}', \mathbf{r}'; \beta) \langle \mathbf{R}', \mathbf{r}' | \hat{O} | \mathbf{R}, \mathbf{r} \rangle \quad (11)$$

式中: $\beta = 1/k_B T$, T 是温度, Z 是配分函数

$$Z = \int d\mathbf{R} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{R}, \mathbf{r}; \mathbf{R}', \mathbf{r}'; \beta) \quad (12)$$

$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{r}; \mathbf{R}', \mathbf{r}'; \beta)$ 是给定系综下在实空间表象的密度矩阵

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{r}; \mathbf{R}', \mathbf{r}'; \beta) = \langle \mathbf{R}, \mathbf{r} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{R}', \mathbf{r}' \rangle \quad (13)$$

根据 $\exp[-(\beta_1 + \beta_2) \hat{H}] = \exp(-\beta_1 \hat{H}) \exp(-\beta_2 \hat{H})$, 可将(12)式写成路径积分的形式

$$Z = \int \prod_{t=0}^{M-1} d\mathbf{R}' d\mathbf{r}' \langle \mathbf{R}', \mathbf{r}' | e^{-\tau \hat{H}} | \mathbf{R}^{t+1}, \mathbf{r}^{t+1} \rangle \quad (14)$$

式中: $\tau = \beta/M$ 。对可分辨粒子,沿 t 方向应满足周期边界条件: $\mathbf{R}^0 = \mathbf{R}^M, \mathbf{r}^0 = \mathbf{r}^M$ 。对满足 Bose 或 Fermi 统计的不可分辨粒子,还要考虑粒子之间的交换对称性。Ceperley^[110]利用 Trotter 分解公式^[111]将密度

矩阵表示为如下形式

$$\rho(\mathbf{R}^0, \mathbf{r}^0; \mathbf{R}^0, \mathbf{r}^0; \beta) = \frac{1}{N!} \sum_P (\pm 1)^P \int_{\mathbf{R}^0 \rightarrow P\mathbf{R}^0} d\mathbf{X} e^{-S(\mathbf{X})} \quad (15)$$

式中: S 表示路径的作用量, $\mathbf{X} = \{\mathbf{R}^0, \mathbf{r}^0, \dots, \mathbf{R}^M, \mathbf{r}^M\}$ 代表路径, 包含 $3M(N_e + N_n)$ 个变量, N_e 和 N_n 分别表示电子和原子核数; P 表示粒子之间的交换, 公式中对所有的交换求和, 对满足 Bose 统计的交换取“+”号, 满足 Fermi 统计的交换取“-”号。

对电子和原子核组成的系统, 配分函数形式可表示为^[11]

$$Z = \oint D\mathbf{R} \exp \left[- \int_0^\beta dt T_n(\mathbf{R}^t) \right] Z_{\text{el}}(\mathbf{X}_n(t), [\mathbf{X}_n]) \quad (16)$$

$$Z_{\text{el}}(\mathbf{X}_n(t), [\mathbf{X}_n]) = \oint D\mathbf{r} \exp \left[- \int_0^\beta dt S_{\text{el}}(\mathbf{R}^t, \mathbf{r}^t) \right] \quad (17)$$

式中: $\oint D\mathbf{R} (\oint D\mathbf{r})$ 是对所有路径求泛函积分的缩写, $\mathbf{X}_n$ 表示路径 $\mathbf{X}$ 的原子核坐标, T_n 表示原子核的动能, Z_{el} 是路径中原子核坐标的函数。

对 Bose 子(取“+”号)或 Boltzmann 粒子(没有粒子之间的交换求和), (15)式是正定的, 其配分函数与由 $(N_e + N_n)M$ 个满足 Boltzmann 分布的粒子组成的经典系统相同, 粒子之间通过有效的经典“势” $k_B TS(\mathbf{X})$ 相互作用。对电子系统, 由于交换反对称性, (15)式有正有负, 配分函数的积分计算由于正负相消而变得复杂, 这就是所谓的“负符号”问题。实际路径积分计算方案中, 衍生了多种计算方法。常用的方法有 3 类^[11]: 第 1 类是非零温系统的路径积分蒙特卡洛方法, 包括约束路径积分(Restricted Path-Integral Monte Carlo, RPIMC)和直接费米路径积分蒙特卡洛(Direct Path-Integral Monte Carlo, DPIMC)方法; 第 2 类采用波恩奥本海默近似, 将电子和核的运动分离, 采用 MC 方法处理有限温度核的运动, 采用零温基态 QMC 方法处理电子运动, 发展了耦合电子-离子蒙特卡洛(Coupled Electron-Ion Monte Carlo, CEIMC)方法; 第 3 类主要针对零温费米子系统, 波函数为基的方法包括变分蒙特卡洛(Variational Monte Carlo, VMC)、爬虫蒙特卡洛(Reptation Monte Carlo, RMC)、扩散蒙特卡洛(Diffusion Monte Carlo, DMC)方法。

为了解决“负符号”问题, Ceperley^[110]发展了 RPIMC 方法: 在路径上引入参考点 $\mathbf{R}^*$, 以确定密度矩阵相对于 $\mathbf{R}^*$ 的节点 $\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}^*, t) = 0$, 在计算中只对避开节点的路径进行积分, 即: 在 $0 < t \leq \beta$, $\rho(\mathbf{R}(t), \mathbf{R}^*, t) \neq 0$ 。通过约束

$$\rho_F(\mathbf{R}_\beta, \mathbf{R}^*, \beta) = \int d\mathbf{R}_0 \rho_F(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}^*, 0) \oint_{\mathbf{R}_0 \rightarrow \mathbf{R}_\beta \in Y(\mathbf{R}^*)} d\mathbf{R}_t e^{-S[\mathbf{R}_t]} \quad (18)$$

所有积分的路径对配分函数的贡献都是正值。原则上, 如果在约束条件中用到的密度矩阵是准确的, 则符号问题能得到真正的解决; 但实际上, 准确的密度矩阵是未知的, 通常只能采用某种近似。最简单的近似是采用单粒子密度矩阵的行列式

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) = \begin{vmatrix} \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1; \beta) & \cdots & \rho_1(\mathbf{r}_N, \mathbf{r}'_1; \beta) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_N; \beta) & \cdots & \rho_1(\mathbf{r}_N, \mathbf{r}'_N; \beta) \end{vmatrix} \quad (19)$$

单粒子密度矩阵可采用自由粒子密度矩阵或超越自由粒子的密度矩阵。要注意的是, 在这些方法中, 试探密度矩阵仅用于对节点的约束, 而在路径积分作用量的计算中则要考虑完整的相互作用势。RPIMC 方法已经用于对氢(氘)的物性研究^[11, 112-115]。

Filinov 等^[116-118]发展了 DPIMC 方法。对于由 N_e 个电子和 N_n 个质子组成的二元混合系统, 其配分函数 Z 可表示为如下形式

$$Z(N_e, N_n, V, \beta) = \frac{Q(N_e, N_n, V, \beta)}{N_e! N_n!} \quad (20)$$

$$Q(N_e, N_n, V, \beta) = \sum_{\sigma} \int_V dq dr \rho(q, r, \sigma, \beta) \quad (21)$$

式中: $q = \{q_1, \dots, q_{N_n}\}$ 和 $r = \{r_1, \dots, r_{N_e}\}$ 分别表示质子和电子的坐标; $\sigma = \{\sigma_1, \dots, \sigma_{N_e}\}$ 表示电子的自旋态。

密度矩阵可近似表示为

$$\sum_{\sigma} \rho(q, r, \sigma, \beta) = \frac{1}{\lambda_n^{3N_n} \lambda_{\Delta}^{3N_e}} \sum_{s=0}^{N_e} \rho_s(q, [r], \beta) \quad (22)$$

$$\rho_s(q, [r], \beta) = \frac{C_{N_e}^s}{2^{N_e}} \exp\{-\beta U(q, [r], \beta)\} \prod_{l=1}^n \prod_{k=1}^{N_e} \phi'_{kk} \det |\Psi_{ab}^{n,1}|_s \quad (23)$$

电子的交换效应包含在(23)式最后的行列式中, 因此密度矩阵有正有负, 其绝对值用于 MC 的抽样计算, 而符号则用于对物理量的计算中。Filinov 等^[116-118]利用该方法对氢(氘)的热力学性质进行了大量的计算。张其黎等^[119]采用类似的方法研究了氢的物态方程。

除了路径积分方法外, Pierleoni 和 Ceperley^[120-121]发展了可用于有限温度模拟的 CEIMC 方法。利用 BO 近似可将(16)式表示为

$$Z_{\text{BO}} = \sum_q \oint \mathbf{D}\mathbf{R} \exp\left\{-\int_0^{\beta} dt [T_n(\mathbf{R}(t)) + E_q(\mathbf{R}(t))]\right\} \quad (24)$$

$$\hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Phi_q(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_q(\mathbf{R}) \Phi_q(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (25)$$

如果温度足够低, (24)式中可忽略激发电子能级, 得到标准的 BO 近似形式, 即离子在由电子基态能量 $E_0(\mathbf{R})$ 定义的势能面上运动。在高温下, 必须对所有的电子能态求和, Cao 等^[122]将配分函数写成如下形式

$$Z_{\text{FEBO}} = \oint \mathbf{D}\mathbf{R} \exp\left\{-\int_0^{\beta} dt [T(\mathbf{R}) + F_{\text{el}}(\mathbf{R}(t))]\right\} \quad (26)$$

(26)式被称为自由能 BO 近似(FEBO)。在 BO 近似下, 将问题分解为两部分: 电子部分完全包含在求势能面的问题中, 可以由 QMC 方法求解; 一旦求出势能面, 则离子问题可由路径积分(量子离子)或经典(经典离子)MC 方法求解。

在 CEIMC 方法中, 离子在有限温度下利用 Metropolis MC 算法求解, 接受概率为

$$A(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') = \min[1, \exp(-\beta \Delta E_{\text{BO}})] \quad (27)$$

式中: $\mathbf{R}$ 表示一组离子坐标; $\Delta E_{\text{BO}} = E_{\text{BO}}(\mathbf{R}') - E_{\text{BO}}(\mathbf{R})$, 表示离子坐标改变后电子能量的变化。电子则采用基态 QMC 方法在零温下求解。最简单的基态 QMC 方法是 VMC^[123-124], VMC 方法虽然不能得到足够精确的解, 但可以为投影方法提供优化的试探波函数。在此基础上, 可以采用 DMC^[125]或基态路径积分 MC(Ground State Path-Integral, GSPIMC)^[121]等投影方法进行更精确的计算。CEIMC 方法已经用于对氢(氘)的研究^[121, 126-128]。

不同的 MC 方法适用的热力学区域也不同。另外计算体系和模拟时间的不同也会导致模拟结果的差异, 即所谓的收敛性。QMC 方法用于氢氘物态方程的研究结果详见 2.2 节。

1.4 实用宽区域理论模型

为有效计算氢及同位素氘在较宽温度、压力区域的热力学性质并解决实际问题, 需要较细致地考虑氢的离解、电离和绝缘体到金属的转变。解析模型可定性分析解决这些问题, 但定量数据与精度较高的实验结果仍不一致。尽管当前数值模拟技术已有长足发展, 氢的离解、电离和绝缘体到金属的转变仍是尚未解决的科学难题^[129]。实用宽区域物态方程多采用半经验模型: 按不同热力学区域的相结构进行建模并分别计算不同相的物态方程; 基于化学图景, 计算离化和电离系统的性质; 利用实验数据进行定标; 对化学组分不是很明确的区域, 采用基于物理图景的 QMD 和 QMC 模拟获得理论数据; 综合理论、实验和数值模拟结果, 形成多模型集成的理论框架, 理论框架的思想与金属材料的研究有类似之处^[39, 47]。

相比较而言, 涉及热力学区域较宽的代表性理论数据主要有 3 个。其一是 SESAME 数据, Kerley^[130]给出的最早的数据是 1972 年版本, 期间也发展了其他版本, 据文献^[39], 2003 年版本沿袭了早期的化学模型理论框架, 改进了液体微扰论、分子振动和转动、离化平衡处理方法, 采用现代密度泛函理论数值模拟结果和新的实验数据进行了定标, 氘物态方程数据库的密度范围为 $0 \sim 100 \text{ g/cm}^3$, 温度范围为 $5 \sim$

10^8 K, 可用于 ICF 或其他工程设计, 只对有限学术团体公开。其二是基于多模型集成的 H-REOS. 3 数据库(以下简称 REOS)物态方程数据, Becker 等^[48]给出了 REOS 物态方程数据表的理论模型示意图(见原文图 1), 在离子强耦合和电子强简并的低温高密度和高温低密度区域, 采用了 QMD 和 QMC 模拟数据, 适用密度范围为 $3.0 \times 10^{-8} \sim 1.8 \times 10^3$ g/cm³, 温度范围为 $60 \sim 10^7$ K, 仅有氢的公开数据, 主要目的是用于天体物理研究。从公开发表的资料看, REOS 物态方程在部分区域给出的能量关系明显有问题。其三是 SCvH 数据, 主要由 Saumon 等^[131]、Ebeling^[132]发展的化学模型计算大部分区域数据, 同时结合 TF 模型, 利用插值方法得到宽区域物态方程数据库, 密度范围为 $10^{-6} \sim 3000$ g/cm³, 温度范围为 $100 \sim 10^7$ K, 有公开数据, 主要被用于天体物理(褐矮星、巨行星)模型研究。

2 氢氘的理论物态方程评估

2.1 数据概况及评估思想

目前, QMD 和 QMC 数值模拟是处理复杂多体系统最有效的方法, 能得到很多实验无法测量区域(特别是离子强耦合和电子简并区域)的数据, 是本文数据评估的基础。具体情况概述如下。

Da Silva 等^[133]利用 Nova 激光加载实验获得氘的雨贡纽数据, 其中: 低压 25 GPa 的结果与气炮实验^[28]及 SESAME^[39]、QEOS^[134]等理论模型的结果一致; 70~210 GPa 高压数据明显偏软; 150 GPa 压力下的最大压缩密度 $\rho_{\max} > 6\rho_0$, 压缩比明显比理论预言结果大 50%。为了从理论上认识液氘一次冲击压缩的极限压缩比是否能达到 6, 同时又受限于 QMD 模拟对计算机能力的要求, Lenosky 等^[135]首先给出了采用紧束缚近似的第一原理分子动力学模拟结果。随后 Galli 等^[136]、Bagnier 等^[137]、Lenosky 等^[138]、Gygi 等^[139]、Desjarlais^[140]、Bonev 等^[141]、Danel 等^[142]、Karasiev 等^[143-144]、Knudson 等^[12, 145]陆续给出了氘的物态方程 QMD 计算结果, Collins 等^[146]、Holst 等^[147]、Morales 等^[126]、Caillabet 等^[148]给出了氢的物态方程计算结果, 刘海风等^[149-150]计算了部分关心区域氘的物态方程, 王聪等^[151]发表了利用 QMD 和 OFMD 模拟的更宽区域的氢物态方程。这些研究表明, 高温高压下, 径向分布函数分析显示液氘系统确实存在分子离解, 瞬时电荷密度等高线分析显示液体中存在原子、分子和多原子的分子团, 电子态密度分析显示随着温度或密度的增加, 液氘由分子绝缘体、半导体到金属流体转变。除 Gygi 等^[139]采用 CPMD 方法的模拟结果外, 其他 QMD 模拟得到的一次冲击压缩极限压缩比在 4.5 附近。上述数值模拟工作采用了不同的模拟程序, QMD 方案也不尽相同, 表 1 详细列出了代表性工作的时间、第一作者、参考文献、方法、程序、机构和研究的温度、密度范围。

PIMC 方法也已经广泛用于对氢(氘)的物性研究。1994 年 Pierleoni 等^[152]用 RPIMC 方法研究了高温高密度区($r_s = 0.5, 1.0, 1.61, 2.0$; $T > 5000$ K; 其中 r_s 是以 Bohr 半径为单位的离子球半径)氢等离子体的物态方程, 验证了简并参数大于 0.4 时 Ichimaru 解析物态方程的准确性, 观测到低温低密度区分子的形成。1996 年 Magro 等^[112]用 RPIMC 方法研究了热稠密区($r_s = 1.75, 1.86, 2.0, 2.2$; $T > 5000$ K)氢分子的离解问题, 定性支持化学模型的分子离解和原子离化过程。2000 年至 2001 年, Militzer 等^[113-114]发展了变分密度矩阵节点近似, 研究了氘密度分别为 0.674 和 0.838 g/cm³、温度 10^5 K $\leq T \leq 10^6$ K 的物态方程, 评估了尺寸效应、积分时间步的影响, 并计算了冲击雨贡纽, 研究了低中密度(9.83×10^{-4} g/cm³ $\leq \rho \leq 0.153$ g/cm³, 5000 K $\leq T \leq 250000$ K)氢等离子体的热力学性质, 分析了影响数值模拟的密度矩阵的准确性、分立时间误差、物态方程模拟结果的尺寸效应等, 给出了与化学模型的定量比较。2011 年胡素兴等^[46]利用 RPIMC 方法计算了用于 ICF 模拟的氘的物态方程数据库(0.002 g/cm³ $\leq \rho \leq 1596$ g/cm³, 1.35 eV $\leq T \leq 5.5$ keV)。

2000 年以来, Filinov 等^[116-118, 153-155]利用 DPIMC 方法对氢(氘)的热力学性质进行了计算, 结合数值模拟结果, 分析了特定温度和密度条件下离子和电子分布函数的变化特征, 说明了可能存在氢等离子体相变, 并对不同模型计算的热力学数据进行了交叉验证。张其黎等^[119, 150]利用 DPIMC 方法研究了氢的物态方程。

表 1 氢氘物态方程的 QMD 模拟工作
Table 1 Works of QMD simulation for equation of state of hydrogen and deuterium

Isotope	Time	First author	Ref.	Method	Code	Organization	Temperature /K	Density/ (g • cm ⁻³)
D	1997	T. J. Lenosky	[135]	TBMD		LANL	3 000–31 250	0.58–1.47
D	2000	G. Galli	[136]	CPMD	GP code	LLNL	10 000	0.67–1.0
D	2000	S. Bagnier	[137]	BOMD	VASP	CEA	The effect of the local-spin-density-approximation functional	
D	2000	T. J. Lenosky	[138]	BOMD	VASP	LLNL, LANL	2 000–31 500	0.506–0.851
D	2002	F. Gygi	[139]	CPMD	GP code	LLNL	The compressibility is determined by shock-induced electronic excitations	
D	2003	M. P. Desjarlais	[140]	BOMD	VASP	SNL	3 800–50 105	0.553–1.756
D	2004	S. A. Bonev	[141]	CPMD	GP code	LLNL	20–19 860	0.171–0.779
D	2004	H. F. Liu	[149]	BOMD	VASP	IAPCM	1 000–10 000	0.506–1.0
D	2016	J. F. Danel	[142]	QMD, OFWMD	ABINIT, VAAQP	CEA	11 604–116 045	0.2–20
D	2016	V. V. Karasiev	[143]	QMD, OFMD	PROFESS@Q- ESPRESSO, ABINIT	University of Florida	2 000–250 000	0.2–10, No data list
D	2017	M. D. Knudson	[12]	QMD	VASP, Diff Exc	SNL, Washington State University		
H	2001	L. A. Collins	[146]	BOMD	VASP	LANL, LLNL	5 000–30 000	0.334–0.525
H	2008	B. Holst	[147]	BOMD	VASP	Institut für Physik, SNL	500–20 000	0.5–5.0
H	2010	M. A. Morales	[126]	BOMD, QMC	QBOX, CEIMC	University of Illinois, University of L'Aquila	2 000–10 000	0.724–2.329
H	2011	L. Caillabet	[148]	QMD, CEIMC	PIMC, QMD, CEIMC	CEA	–116 045	0.2–5
H	2013	C. Wang	[151]	QMD, OFMD	ABINIT	IAPCM	1.564×10 ⁴ – 5.004441×10 ⁷	9.82×10 ⁻³ – 1.347×10 ³

2004 年,Pierleoni 等^[121] 利用 CEIMC 方法研究了稠密金属氢(密度 1.56~5.27 g/cm³, 温度 300~10 000 K)的热力学性质;2010 年,Morales 等^[126] 计算了金属氢的物态方程(0.724~2.329 g/cm³, 2 000~10 000 K);2015 年,Tubman 等^[127] 研究了沿 Hugoniot 曲线氘的分子-原子相变行为;李名锐等^[128] 利用 CEIMC 方法对液氘的一次冲击压缩特性进行了模拟。表 2 详细列出了 QMC 数值代表性工作的时间、第一作者、参考文献、方法、程序、机构和研究的温度、密度范围。

根据 1.2 和 1.3 节的介绍,数值模拟方法本身和模拟预设参数等均会影响模拟结果。因此,本文首先对已公开发表的表 1 和表 2 中大量的模拟数据进行对比分析,在 2.1 节和 2.2 节给出采用 QMD 和 QMC 数值模拟方法得到的物态方程的定量评估结果,结合对数值模拟结果的分析认识,在 2.3 节给出对几个典型宽区域模型物态方程与模拟数据相对差别的定量评估分析,最后得出对宽区域物态方程的定量可靠性的判断。

表 1 和表 2 的模拟数据大部分是一些离散的状态点,也有一些适用范围相对窄的解析拟合物态方程。如 Holst2008^[147]、Morales2010^[126]、Caillabet 的多相物态方程 MP2011^[148],其中:Holst2008 物态方程直接

表 2 氢氘物态方程的 QMC 数值模拟

Table 2 Works of QMC simulation for equation of state of hydrogen and deuterium

Isotope	Time	First author	Ref.	Method	Organization	Temperature/K	Density/ (g · cm ⁻³)
D	2000	B. Militzer	[114]	PIMC (VDM)	University of Illinois at Urbana-Champaign	10 ⁵ –10 ⁶	0.674, 0.838
D	2004	V. Bezukrovniy	[155]	DPIMC	Universität Greifswald, Domstrasse,Germany; Russian Academy of Science	15 625–1 000 000	0.674, 0.838, 1.097
D	2011	S. X. Hu	[46]	RPIMC	University of Rochester, University of California	15 665–63 822 000	0.002–1 596
H	2001 2003	V. S. Filinov	[117] [116]	DPIMC	Russian Academy of Sciences	31 250–10 ⁶	0.419
H	2001	B. Militzer	[114]	RPIMC	LLNL,University of Illinois at Urbana-Champaign	5 000–250 000	9.833×10 ⁻⁴ – 0.153
H	2004	C. Pierleoni	[121]	CEIMC	Universita' of L'Aquila,Via Vetoio, University of Illinois at Urbana-Champaign,Université Pierre et Marie Curie	300–10 000	5.267, 2.697, 1.561
H	2010	M. A. Morales	[126]	CEIMC	University of Illinois at Urbana-Champaign,University of L'Aquila,Italy	2 000–10 000	0.724–2.329
H	2011	L. Caillabet	[148]	QMD, CEIMC	CEA	116 045	0.2–5
H	2015	Q. L. Zhang	[150]	DPIMC	IAPCM	116 045	0.98×10 ⁻³ – 1 346.1

由 QMD 数值模拟结果采用多项式拟合得到,适用密度范围 0.5~5.0 g/cm³、温度范围 500~20 000 K; Morales2010 物态方程由 CEMC 的数值模拟结果拟合多项式得到,适用密度范围 0.7~2.4 g/cm³、温度范围 2 000~10 000 K;MP2011 物态方程利用了第一原理分子动力学和耦合量子蒙特卡洛模拟结果,同时考虑了固相和液相结构的不同建模及物理极限,适用密度范围 0.2~5.0 g/cm³、温度高至 116 045 K。这些解析物态方程的共同特点是可以在拟合偏差范围内复现氢的数值模拟结果,可作为比较准确的模拟数据使用。在评估宽区物态方程时,常常缺少系统的数值模拟结果,利用这些解析物态方程可直接计算状态量,从而避免了由图形读取数据造成的偏差,或因数据点少而不能获得系统规律的问题。

为了做定量比较,尽量选取包含明确的计算细节描述和状态量的文献数据。文献[148]指出氢氘物态方程可通过标度关系

$$\rho_{\text{H}} = (1.008/2.014)\rho_{\text{D}}$$

(28)

互推,但未见有严格证明。化学模型中关于氢氘振动和转动项之间并不能通过标度变换得到,同时数值模拟与核质量也有关系。因此本文对于具体数据点的应用尽可能忠实于文献,氢氘有所区别。仅在应用 Holst2008、MP2011 这两个物态方程评估氘的 PIMC 模拟数据时,采用该关系由氢的物态方程得到氘的物态方程。

2.2 氢氘物态方程 QMD 模拟数据评估分析

Lenosky 等^[138]根据 QMD 模拟结果给出了氘的物态方程拟合函数结果,Holst 等^[147]给出了氢物态方程的拟合结果 Holst2008,考虑到 Lenosky 的物态方程适用范围比较窄,选择 Holst2008 计算氢物态方程,利用(28)式的标度关系计算氘的物态方程,并与表 1 中其他采用 QMD 方法模拟计算的氘物态方

程结果进行对比,结果如图1所示。由于各文献关于能量零点的选取不尽相同,这部分没有给出关于能量的比较结果。

由图1可见,在Holst2008物态方程适用的密度 $0.5\sim 5.0\text{ g/cm}^3$ (对氘, $1.0\sim 10.0\text{ g/cm}^3$)、温度 $500\sim 20\,000\text{ K}$ 范围内,Galli等^[136]、Desjarlais^[140]和Danel等^[142]给出的物态方程的压强相对偏差较小,除个别点外,均小于10%。Danel采用QMD方法模拟了氘密度高达 20 g/cm^3 、温度高达 20 eV ($1\text{ eV}=11\,604.5\text{ K}$)的物态方程,其高密度区的计算结果与Holst2008数据的相对偏差小于4%,说明Holst2008物态方程略作外推也还比较准确。相对偏差比较大的是Bonev和Lenosky的计算数据。Bonev等^[141]计算结果的相对偏差最高可达35%。Bonev和Galli的计算采用了相同的GP(JEEP)程序,Galli严格考察了计算体系等的收敛性,其结果与Holst2008的相对偏差小于1%,由此我们判断Bonev为了做更大量的计算,选择的计算参数造成了比较大的偏差。图1表明,温度 $2\,000\text{ K}$ 附近,Lenosky计算的压强与Holst2008物态方程的相对偏差均大于50%,其他几个温度的相对偏差均小于30%,大部分在20%以内。由于Holst和Lenosky均使用VASP程序,2000 K附近标度关系的影响也不会太大,这个对比结果非常令人诧异,好在Knudson等^[12]在2017年已明确指出Lenosky等^[138]计算的压强并不收敛,可能是造成相对差异大的主要原因。图1中Liu2004^[149]是作者2004年的计算结果,对比可见压强的相对偏差约在10%以内,与作者当时选取了合适的收敛条件是一致的。

同样地,以Holst2008的氢物态方程为标准,我们对比分析了Collins^[146]、Morales等^[126]和王聪等^[151]计算给出的氢的物态方程,结果如图2所示。可见虽然作者不同,采用的模拟程序也不尽相同,但计算得到的氢物态方程在温度 $1\,000\sim 30\,000\text{ K}$ 、密度 $0.3\sim 5.0\text{ g/cm}^3$ 范围内的相对偏差仍然比较小,约在10%以内,这与模拟者本身对泛函、收敛条件等的把握是有关的。

以DFT为基础的QMD模拟方法中,电子的交换关联是通过近似方法处理的,关于氢的交换关联泛函的研究工作很多^[69-79]。交换关联势的选取对物态方程计算结果的影响值得考虑。Knudson等^[12]研究了不同密度泛函计算的氘的主雨贡组曲线,发现在极限压缩度附近有微小的差别,在其附件材料中给出了基于不同泛函计算的氘的雨贡组物态方程数据,这些数据与Holst2008物态方程的相对偏差如图3所示。可见:取相同PBE泛函时,计算结果的相对偏差在5%以内;optB86b泛函的计算结果与PBE泛函类似;vdW-DF1和vdW-DF2两个泛函与PBE的计算结果在温度 10^4 K 以内、密度 $0.50\sim 0.65\text{ g/cm}^3$,即偏离极限压缩比4.5(密度 0.75 g/cm^3)时,相对偏差最高可达28%,相对偏差随密度、温度的升高而降低。基于PBE泛函的QMD模拟得到的氘在 20 GPa 附近的雨贡组压力比气炮实验结果偏低^[138,141],vdW泛函可能更好地考虑了氢分子的性质,与实验结果更接近^[12],这与图3的理论数据偏差情况是一致的,但目前缺乏基于vdW泛函的更宽热力学区域的数据。

上述QMD方法中用到的交换关联泛函与温度无关,Karasiev等^[143]采用QMD方法,选取有限温度局域密度泛函Karasiev-Sjostrom-Dufty-Trickey(KSDT)^[144]和传统基态密度泛函LDA XC(Perdew-Zunger(PZ))两个不同的交换关联势,计算了氘物态方程,结果表明在研究的温度(低于 $2\times 10^5\text{ K}$)、密度($0.2\sim 10.0\text{ g/cm}^3$)范围内,不同交换关联势对压力的影响约为4%和6%,同时发现氢的主雨贡组对显含温度的密度泛函不敏感。

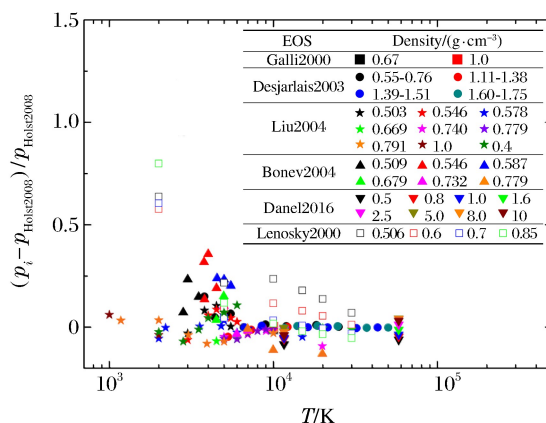


图1 QMD模拟氘物态方程的压强相对偏差
(下标*i*分别指代Galli2000、Desjarlais2003、Liu2004、Bonev2004、Danel2016、Lenosky2000,以下类似)

Fig. 1 Relative differences of pressure from QMD simulation for deuterium (The subscript *i* represents Galli2000, Desjarlais2003, Liu2004, Bonev2004, Danel2016, Lenosky2000, respectively. Similarly hereinafter.)

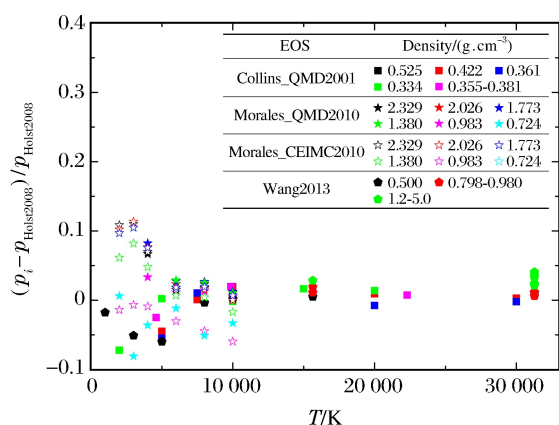


图 2 QMD 模拟氢物态方程的压强相对偏差

Fig. 2 Relative differences of pressure from QMD simulation for hydrogen

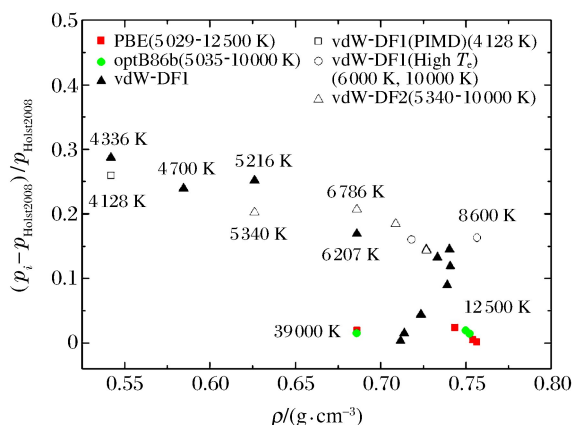


图 3 不同泛函计算的氘物态方程压强相对差别

Fig. 3 Relative differences of pressure from QMD simulation for deuterium in different exchange-correlation analysis

2.3 氢氘物态方程 QMC 模拟数据评估分析

由于负符号问题, QMC 方法多被用于研究高温物态方程, Holst2008 物态方程的适用范围已不够用于这些物态方程的评估。选取 MP2011 为基准, 适用于密度范围 $0.2 \sim 5.0 \text{ g/cm}^3$ (对氘, $0.4 \sim 10.0 \text{ g/cm}^3$)、温度高达 $116\,045 \text{ K}$ 。图 4 给出了胡素兴等^[46]、Filinov 等^[117]、Militzer 等^[115] 计算的氘物态方程数据的相对偏差分析。图 4 表明, 在 $10\,000 \text{ K}$ 时, Militzer 采用 RPIMC 的计算结果相对偏差可达 50% 左右, 随着温度升高, 其相对偏差缩小到 10% 以内。在 $15\,625 \text{ K}$ 时, Filinov 采用 DPIMC 的计算结果相对偏差可达 92% , 温度高于 $60\,000 \text{ K}$ 时, 该相对偏差下降到 10% 以内。温度低于 $60\,000 \text{ K}$ 时, 胡素兴采用 RPIMC 的计算结果相对偏差可高达 30% 。张其黎基于 DPIMC 的研究表明, 在大部分区域压强与胡素兴 RPIMC 结果的偏差在 10% 以内, 温度较低时有部分偏差超过 20% ; 同时指出了 RPIMC 两个压强数据点的错误。在离解和电离区, DPIMC 压强位于 TF 和 TFC 模型之间, 在离解区与 RPIMC 的相对偏差达到 15% , 在电离区两者一致。在低密度区, DPIMC 的内能与 RPIMC 的内能接近, 小于 QMD 和 IG 模型; 在高密度区, DPIMC 的压强位于 TFC 和 IG 模型之间, 内能则略小于 IG 模型。PIMC 模拟结果在低温下表现出明显的分散性, 原因有两个。一是为了解决负符号问题, Militzer、胡素兴采用了变分密度矩阵节点近似, 该方法利用固定节点近似避免了负符号问题, 但引入了两个不可控因素: (1) 固定节点限制了对电子交换的准确描述, (2) 节点本身是近似的。二是在量子效应比较明显的区域, 这些因素对模拟结果会有较大的影响。胡素兴模拟的最低密度为 0.506 g/cm^3 , 最高密度为 10.0 g/cm^3 , 在温度高于 MP2011 适用范围的 $116\,045 \text{ K}$ 区域, 其模拟结果与 MP2011 的相对偏差约在 10% 以内, 原因是 Caillabet 在做 MP2011 物态方程时, 考虑了高压高温极限条件, 因此具有较好的外推性能。

Morales 等^[126] 和 Pierleoni 等^[121] 利用 CEIMC、Filinov 等^[117] 利用 DPIMC 方法计算了氢的物态方程, 图 5 给出了其结果与 MP2011 物态方程的相对偏差。由图 5 可见, DPIMC 方法计算的氢的物态方程在温度 $31\,250 \text{ K}$ 时, 相对偏差高达 44% , 与前面氘的情况类似。Morales 计算结果的个别点的相对偏差大于 10% , 其他在 10% 以内。Pierleoni 在两个低密度 1.561 和 2.697 g/cm^3 下的计算结果相对偏差小于 10% , 在高密度 5.267 g/cm^3 、温度低于 $10\,000 \text{ K}$ 时, 6 个点的压强相对偏差均大于 35% 。Morales 和 Pierleoni 的模拟中关于零温电子基态的处理方法不同, 分别采用了 RMC、VMC 方法, 二者计算的物态方程在 $10\,000 \text{ K}$ 以下、密度较低时结果基本一致。图 1 显示 Holst2008 在高密度 $5 \sim 10 \text{ g/cm}^3$ 、数万开尔文附近的外推结果与 QMD 模拟结果一致, 在此密度、温度范围内, MP2011 与 Holst2008 物态方程接近, 也就是说 MP2011 物态方程具有较高的置信度, 图 5 中高密度 5.267 g/cm^3 下 Pierleoni 等^[121] 基于 VMC 计算的物态方程结果与 MP2011 物态方程的偏离是难以理解的。

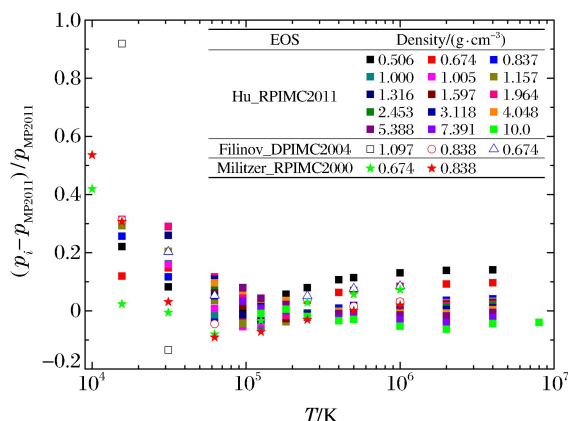


图4 PIMC模拟氘物态方程的压强相对偏差

Fig. 4 Relative differences of pressure from PIMC simulation for deuterium

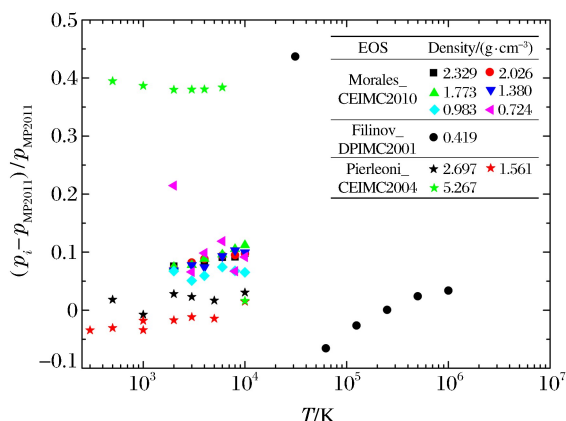


图5 PIMC模拟氢物态方程的压强相对偏差

Fig. 5 Relative differences of pressure from PIMC simulation for hydrogen

第一性原理计算常被认为是求解过程没有可调经验参数的方法。2.1节与2.2节的比较及1.1节和1.2节的方法介绍表明,由于实现第一性原理计算的理论方案仍有不可避免的近似,以及程序使用者对物理方法的理解和初始设置参数的选择不同,需要仔细判断计算结果的可靠性。

2.4 氢物态方程 QMC 模拟数据评估分析

REOS^[48]是目前可以获得的适用温度、密度区域最宽的氢的物态方程。本节结合 MP2011 物态方程^[148]、QMC^[46]和 DFT(QMD+OFMD)^[151]模拟结果及改进的自由能模型对其进行定量分析。

前两节已对多个研究小组采用 QMD 和 QMC 数值模拟方法得到的氢物态方程压强数据进行了系统、定量的对比分析,结果表明 MP2011 物态方程与大多数采用 QMD 和 QMC 的数值模拟结果一致。进一步比较了 Holst2008、Morales2010 和 MP2011 物态方程的能量,发现 MP2011 物态方程计算的能量与 Holst2008 的能量偏差在分子离解区域高于 15%,某些状态点的相对差异高达几百倍以上,但与 Morales2010 给出的能量的相对偏差小于 5%,表明 MP2011 物态方程能较好地拟合 CEIMC 模拟得到的分子离解区的能量关系。

在 MP2011 物态方程适用的温度密度范围内,图 6 给出了 MP2011 与 REOS 的定量比较。图 6 表明:压强相对偏差在大部分区域小于 10%,在两个蓝色区域为 10%~15%之间;在 10⁴ K 以内、密度 1~3 g/cm³ 的能量相对偏差也在 10%以内,没有出现类似 Holst2008 物态方程所呈现的明显的分子离解导致的能量变化特征;低密度、10⁵ K 温度附近的能量相对偏差变化剧烈,变化区域随着密度的增大温度逐渐降低,结合 PIMC 方法模拟得到的分布函数及自由能模型分析,此区域的能量变化关系源自原子电离。

胡素兴等^[46]采用 RPIMC 方法系统计算了氘的物态方程,本文采用标度关系由其计算氢的数据,并与 REOS 物态方程进行定量比较,结果见图 7。由于 RPIMC 和 REOS 采用了不同的能量零点,能量的比较结果在相对差异上加 0.5 得到。由图 7 可见:在 $T > 10^5$ K 的大部分区域,二者基本一致,压强和能量相对偏差在 2%以内; $T \leq 10^5$ K, REOS 与 RPIMC 模拟结果的能量相对差异在个别区域可高达 20%以上;在温度 10⁴ K、密度 1 g/cm³ 附近,RPIMC 模拟压强及能量的相对偏差在 10%~20%之间。高温高密度的深蓝色区域的差异是因 REOS 数据范围(最高密度、温度分别为 1.8×10^3 g/cm³ 和 1.0×10^7 K)较窄,外插引起的偏差所致。

王聪等^[151]的 DFT 模拟结果和 REOS 采用了不同的能量零点,将 DFT 能量减去 15.502 eV/atom 进行对比。图 8 给出了 DFT 模拟结果与 REOS 的定量比较,可见:在温度 $T > 10^5$ K 的大部分区域,压强相对偏差在 2%以内;在温度 10⁵ K 附近及以下,压强的相对偏差在 2%~8%之间;在 $T > 10^5$ K 的区域,能量的相对偏差在低密度处大多小于 2%;在高密度及高温的大部分区域,能量相对偏差在 2%~8%

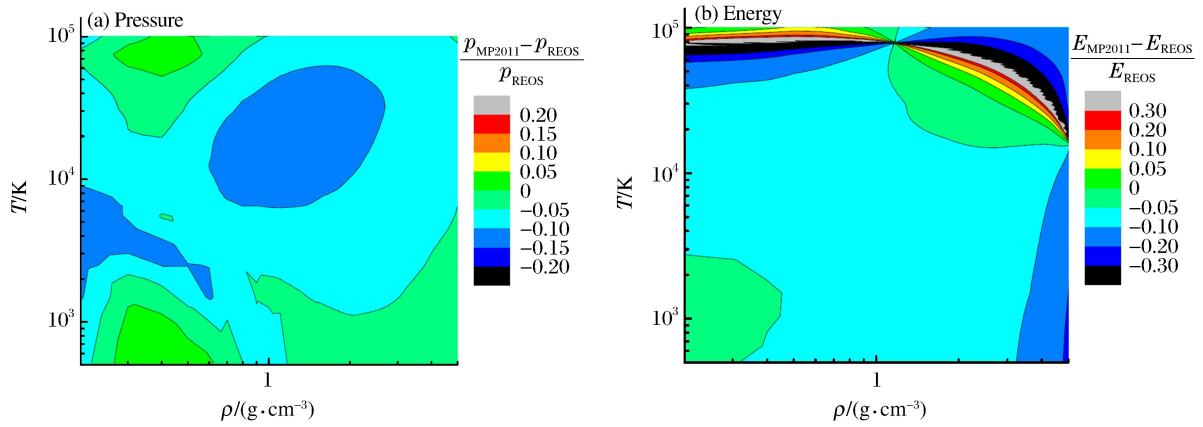
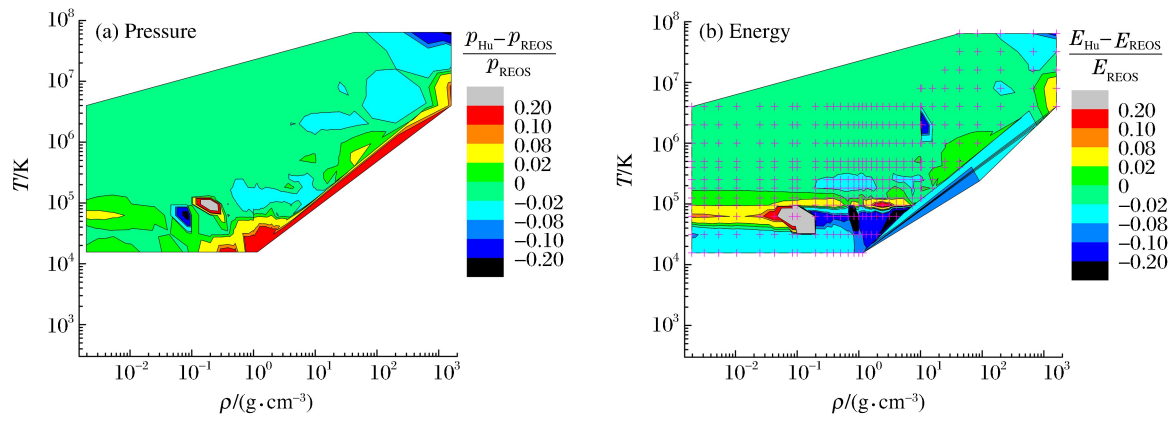
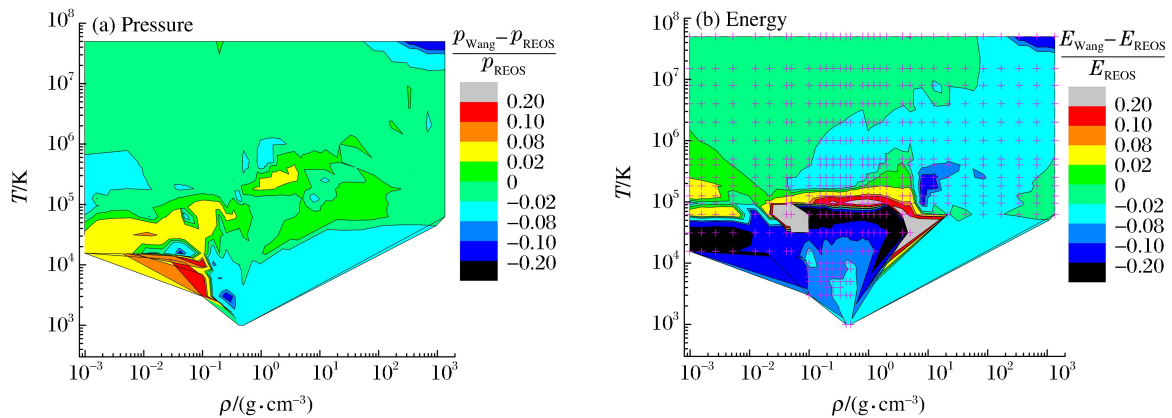


图 6 氢的 MP2011 与 REOS 物态方程的相对偏差

Fig. 6 Relative differences of equation of state for hydrogen between MP2011 and REOS

图 7 RPIMC 模拟的氘物态方程与 REOS 物态方程的相对偏差(图 7(b)中
粉色“+”号表示 PIMC 模拟数据点对应的温度、密度状态)Fig. 7 Relative differences of equation of state for deuterium between RPIMC and REOS
(The pink pluses in Fig. 7(b) are the points' corresponding states in PIMC)图 8 DFT 模拟的氢物态方程与 REOS 物态方程的相对偏差(图 8(b)中
粉色“+”号表示 DFT 模拟数据点对应的温度、密度状态)Fig. 8 Relative differences of equation of state for hydrogen between DFT and REOS
(The pink pluses in Fig. 8(b) are the points' corresponding states in DFT)

之间。这和上面 RPIMC 的比较结果不同,分析是由于 DFT 模拟采用了 QMD 和 OFMD 两种模拟方法,二者能量零点并不相同所致。在温度 10^5 K 附近及以下,部分区域能量的相对偏差高达 20% 以上。同样地,高温高密度的深蓝色区域的差异是因 REOS 数据外插所致。

基于改进的自由能模型,结合插值方法,也得到了氢的宽区域物态方程。计算结果与 REOS 的对比如图 9 所示。Becker 等^[48]给出了 REOS 物态方程数据表的理论模型示意(见原文图 1),结合图 9 相对偏差的分布情况可见,改进的自由能模型可统一代替 FVT、SCvH、CP 模型,在这些模型适用的区域,与 REOS 压强及能量的相对偏差最大约为 8%,大部分区域的差别在 2% 以内。REOS 采用 DFT-MD 构建密度 $0.1 \sim 100 \text{ g/cm}^3$ 、温度低于 10^5 K 区域的物态方程,改进的自由能模型采用 Pade 近似描述等离子体的库仑相互作用,计算给出的 $10 \sim 100 \text{ g/cm}^3$ 区域的计算结果与 REOS 结果基本一致,即与 QMD 一致,相对偏差小于 2%。

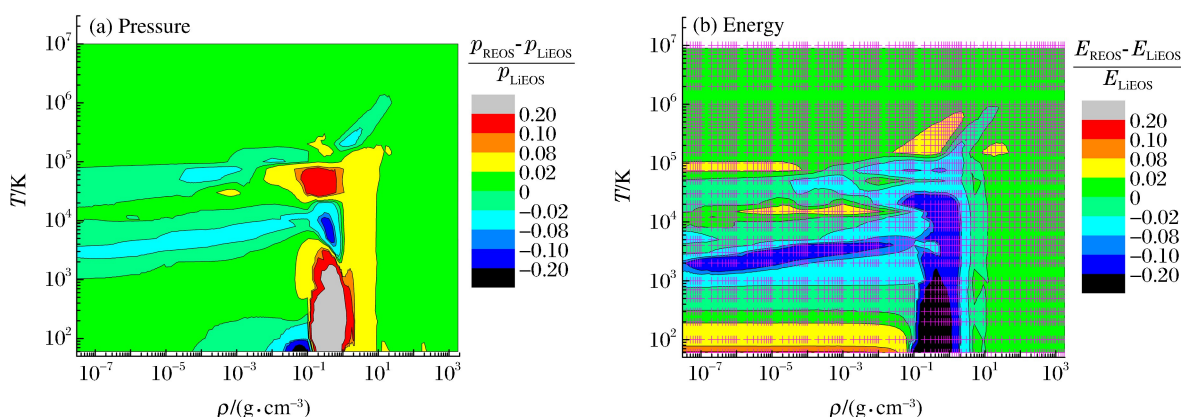


图 9 改进的自由能模型计算的氢物态方程(LiEOS)与 REOS 物态方程的相对偏差

(图 9(b)中粉色“+”号表示 REOS 数据对应的温度、密度状态点)

Fig. 9 Relative differences of equation of state for deuterium between modified free energy model (LiEOS) and REOS

(The pink pluses in Fig. 9(b) are the points' corresponding the states in REOS)

2.5 氢氘理论物态方程评估结果讨论

针对 QMD、QMC 数值模拟方法和自由能模型用于氢氘物态方程研究中的普遍性问题,文献[11]已有较多点评,这里将结合 2.2 节~2.4 节的定量评估结果,进一步做具体讨论。

QMD 和 QMC 数值方法将电子和核当作基本粒子,它们之间通过库仑势相互作用,用量子理论描述原子和分子的形成及其统计性质,通过大规模的数值模拟确定材料的性质,理论上而言,这两种方法是严格精确的。

实际应用层面,QMD 方法用于氢氘的物态方程模拟,也获得了一些很好的结果^[136,140,142,147,149,151],但也存在一些固有的缺陷。首先,QMD 模拟中电子的描述基于 DFT,其中交换关联泛函是最不确定因素^[11-12,71-79],需要通过实验和其他更严格的方法验证其准确性,对于氢氘而言,为获得相空间中不同热力学状态的准确描述,需要多个交换关联函数,如对低压(冲击加载低于 20 GPa)区域,vdW 泛函比 PBE 泛函计算的压强高约 20% 以上,如图 3 低密度区所示,与实验结果的对比表明 vdW 泛函比 PBE 描述更准确。其次,常用的基于轨道方法的 BOMD 方法在电子结构的自洽计算中,需要求解与单粒子轨道相关的 KS 方程,随着温度的升高,需要计算的轨道数目迅速增加,导致计算量大大增加,因此,轨道方法并不适合很高温下的氢氘物态方程模拟。王聪等^[151]为解决这个问题,在高温高密度区采用无轨道的 OFMD 方法作为补充,获得了图 8(b)“+”号所示温度、密度状态点的物态方程,但又引入了新的问题,即 OFMD 和 QMD 能量零点不统一,由此带来的能量系统差别在 2%~8% 之间。另外,因为交换关联泛函的近似、氢高压结构的复杂和不确定性,QMD 方法模拟氢的金属化、等离子体相变(PPT)等问

题仍是开放的课题^[129,156],这些问题的进一步深入研究对构建氢的宽区域多相物态方程是十分重要的。

QMC 方法用于模拟电子-离子系统时,电子和离子都用路径积分描述,可自动处理质子的零点运动,理论上可以不采用 BO 近似,由于不存在单粒子近似,因此对电子交换关联的描述是准确的。与 QMD 方法相比,其最大的优点是可以准确处理分子的离解,MP2011^[148]、Holst2008^[147]和 CEIMC^[126]3 个物态方程的能量对比表明,分子离解的准确描述引起的能量变化在 10% 以上。RPIMC^[46]用于氘的物态方程模拟,在高温高密度区获得了理想的结果,如图 9(b)“+”号所示温度 $T > 10^5$ K 区域的物态方程。但在 $T < 10^5$ K 区域,RPIMC^[46,115]、DPIMC^[117]及 CEIMC^[121,126]模拟结果仍存在较大差异,如图 4、图 5 所示,影响主要来源于费米符号问题,即交换的反对称性导致积分的正负项相互抵消。为解决这个问题,上述 3 个蒙特卡洛方法分别引入新的近似,但这些近似方法对计算精度的影响有多大,仍是一个开放的课题。另外,由于质子和电子质量相差 3 个量级,在相空间的运动路径相差甚远,因此电子、离子的全蒙特卡洛模拟存在统计抽样困难,准确的计算对计算资源的要求非常高。

改进自由能模型很好地给出了氢物态方程的低密度、高温和高密度极限计算结果,如图 9 所示。另一方面,自由能模型将分子和原子作为系统的基本成分,实际上是把电子和离子的束缚态作了近似处理,在特定的温度、密度下,原子和分子的寿命随温度、密度的增加衰减得很快,且电子和离子的平均距离变得与键长可以比拟,因此原子和分子的定义将变得不清楚,这类方法的准确性需要通过其他独立的数值模拟方法进行检验。在低密度($9.833 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3 < \rho < 0.153 \text{ g/cm}^3$)、高温($5000 \text{ K} < T < 250000 \text{ K}$)^[114]和高温($T > 10^5 \text{ K}$)^[21]区域,RPIMC^[46]模拟结果检验了基于自由能模型计算的氢物态方程。QMD 计算检验了温度 $T < 10^5 \text{ K}$ 、密度 $10 \sim 100 \text{ g/cm}^3$ ^[48]区域自由能模型的计算结果。

REOS 的氢物态方程与 RPIMC、QMD 和改进自由能模型的结果对比见图 7~图 9。分析认为 REOS 数据存在如下问题:高温高密度区域数据范围不够,可导致外插偏差;温度 $10^3 \sim 10^5 \text{ K}$ 之间能量变化有明显差异,涉及分子离解和原子离化,需要采用统一理论框架重新处理;温度 $10^3 \sim 10^4 \text{ K}$ 之间、密度 1.0 g/cm^3 左右需采用更准确的 QMD 数据重新定标;低密度区能量计算不合理。另外,REOS 只有氢的物态方程,从改进的自由能模型看,分子的振动和转动对物态方程的贡献不满足(28)式的标度变换关系。氢和氘的宽区物态方程需要分别构建。

上述对比分析结果为采用多分区和多模型优化集成方式构建氢氘宽区域物态方程奠定了理论和数据基础,由于篇幅关系,关于氢氘宽区域物态方程的构建和验证将结合改进的自由能模型另文讨论。

3 结 论

根据对多个研究组不同时期的 QMD、QMC 和自由能模型计算的氢氘物态方程进行定量分析评估,得到如下结论。

(1) 第一原理是计算物态方程的重要工具,考虑到模拟方法的理论基础,密度在零点几到几克每立方厘米时,QMD 适用于温度从几千到几十万开尔文的区域,QMC 适用于温度高于几万开尔文,CEIMC 适用于几百到万开尔文,具体适用温度随密度而变化。结合多种数值模拟方法,如果能承受昂贵的计算机,理论上可得到氢氘的宽区域物态方程。

(2) 实际操作方面,受限于目前的计算机硬件及模拟能力,仍然只能采用各种不同层次的近似,对有限的热力学相空间进行模拟研究。在模拟初始参数控制较好的情况下,得到的结果有些与实验一致,有些与实验仍有较大的差别。特别是在实验不确定度较小时,其可为理论方法提供更好的检验。

(3) 目前,基于第一原理数值模拟得到的氢、氘物态方程只能描述有限的热力学相空间,同时,由于不可避免的物理或数值近似,还无法替代半经验模型的宽区域物态方程。基于多模型集成的 REOS 数据库,在 10^5 K 以下与模拟结果的相对偏差仍比较大,数据点不够密,最高温度仅到 10^7 K ,由 REOS 数据库不能直接得到氘的数据库。氢、氘物态方程均不能满足工程应用。需采用多模型优化集成的技术路线,充分发挥解析模型和数值模拟的优点,结合高精度的实验研究,分别构建数据库形式的氢、氘宽区物态方程。

参考文献:

- [1] HUBBARB W B. Interiors of the giant planets [J]. *Science*, 1981, 214(4517): 145-149.
- [2] STEVENSON D J. Interiors of the giant planets [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1982, 10(1): 257-295.
- [3] MCCRORY R L, MEYERHOFER D D, BETTI R, et al. Progress in direct-drive inertial confinement fusion [J]. *Physics of Plasmas*, 2008, 15(5): 055503.
- [4] MEYERHOFER D D, MCCRORY R L, BETTI R, et al. High-performance inertial confinement fusion target implosions on OMEGA [J]. *Nuclear Fusion*, 2011, 51(5): 053010.
- [5] LINDL J D. Development of the indirect-drive approach to inertial confinement fusion and the target physics basis for ignition and gain [J]. *Physics of Plasmas*, 1995, 2(11): 3933-4024.
- [6] HU S X, GONCHAROV V N, BOEHLY T R, et al. Impact of first-principles properties of deuterium-tritium on inertial confinement fusion target designs [J]. *Physics of Plasmas*, 2015, 22(5): 056304.
- [7] NOH J, FULGUERAS A M, SEBASTIAN L J, et al. Estimation of thermodynamic properties of hydrogen isotopes and modeling of hydrogen isotope systems using Aspen Plus simulator [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 46: 1-8.
- [8] LEACHMAN J W, JACOBSEN R T, PENONCELLO S G, et al. Fundamental equations of state for parahydrogen, normal hydrogen, and orthohydrogen [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2009, 38(3): 721-748.
- [9] RICHARDSON A, LEACHMAN J W, LEMMON E W. Fundamental equation of state for deuterium [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2014, 43(1): 013103.
- [10] AZADI S, FOULKES W M C. Fate of density functional theory in the study of high-pressure solid hydrogen [J]. *Physical Review B*, 2013, 88(1): 014115.
- [11] MCMAHON J M, MORALES M A, PIERLEONI C, et al. The properties of hydrogen and helium under extreme conditions [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2012, 84(4): 1607-1653.
- [12] KNUDSON M D, DESJARLAIS M P. High-precision shock wave measurements of deuterium: evaluation of exchange correlation functionals at the molecular-to-atomic transition [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 118(3): 035501.
- [13] NATOLI V V, MARTIN R M, CEPERLEY D M. Crystal structure of atomic hydrogen [J]. *Physical Review Letters*, 1993, 70(13): 1952-1955.
- [14] SILVERA F. The solid molecular hydrogens in the condensed phase: fundamentals and static properties [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1980, 52(2): 393-452.
- [15] MAO H K, HEMLEY R J. Ultrahigh-pressure transitions in solid hydrogen [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1994, 66(2): 671-692.
- [16] MAKSIMOV E G, SHILOV Y I. Hydrogen at high pressure [J]. *Physics Uspekhi*, 1999, 42(11): 1121-1138.
- [17] REDMER R, RÖPKE G. Progress in the theory of dense strongly coupled plasmas [J]. *Contributions to Plasma Physics*, 2010, 50(10): 970-985.
- [18] GRYAZNOV V K, IOSILEVSKIY I L. Thermodynamic properties of hydrogen plasma to megabars [J]. *Contributions to Plasma Physics*, 2016, 56(3/4): 352-360.
- [19] MAO H K, CHEN B, CHEN J H, et al. Recent advances in high-pressure science and technology [J]. *Matter and Radiation at Extremes*, 2016, 1(1): 59-75.
- [20] GARBEROGLIO G, JANKOWSKI P, SZALEWICZ K, et al. Second virial coefficients of H₂ and its isotopologues from a six-dimensional potential [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 137(15): 154308.
- [21] SOUERS P C. Hydrogen properties for fusion energy [M]. Los Angeles: University of California Press, 1986.
- [22] SAKODA N, SHINDO K, SHINZATO K, et al. Review of the thermodynamic properties of hydrogen based on existing equations of state [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2010, 31(2): 276-296.
- [23] LOUBEYRE P, LETOULLEC R, HÄUSERMANN D, et al. X-ray diffraction and equation of state of hydrogen at megabar pressures [J]. *Nature*, 1996, 383(6602): 702-704.
- [24] HEMLEY R J, MAO H K, GONCHAROV A F, et al. Synchrotron infrared spectroscopy to 0.15 eV of H₂ and

- D₂ at megabar pressures [J]. Physical Review Letters, 1996, 76: 1667.
- [25] GONCHAROV A F, GREGORYANZ E, HEMLEY R J, et al. Spectroscopic studies of the vibrational and electronic properties of solid hydrogen to 285 GPa [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2001, 98(25): 14234-14237.
- [26] DATCHI F, LOUBEYRE P, LETOULLEC R. Extended and accurate determination of the melting curves of argon, helium, ice(H₂O), and hydrogen(H₂) [J]. Physical Review B, 2000, 61(10): 6535-6546.
- [27] GREGORYANZ E, GONCHAROV A F, MATSUSHI K, et al. Raman spectroscopy of hot dense hydrogen [J]. Physical Review Letters, 2003, 90(17): 175701.
- [28] NELLIS W J, MITCHELL A C, VAN THIEL M, et al. Equation-of-state data for molecular hydrogen and deuterium at shock pressures in the range 2-76 GPa(20-760 kbar) [J]. The Journal of Chemical Physics, 1983, 79(3): 1480-1486.
- [29] WEIR S T, MITCHELL A C, NELLIS W J. Metallization of fluid molecular hydrogen at 140 GPa(1.4 Mbar) [J]. Physical Review Letters, 1996, 76(11): 1860-1863.
- [30] KNUDSON M D, HANSON D L, BAILEY J E, et al. Principal Hugoniot, reverberating wave, and mechanical reshock measurements of liquid deuterium to 400 GPa using plate impact techniques [J]. Physical Review B, 2004, 69(14): 144209.
- [31] TRUNIN R F, URLIN V D, MEDVEDEV A B. Dynamic compression of hydrogen isotopes at megabar pressures [J]. Physics-Uspekhi, 2010, 53(6): 577-593.
- [32] BELOV S I, BORISKOV G V, BYKOV A I, et al. Shock compression of solid deuterium [J]. Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters, 2002, 76(7): 433-435.
- [33] BORISKOV G V, BYKOV A I, IL'KAEV R I, et al. Shock-wave compression of solid deuterium at a pressure of 120 GPa [J]. Doklady Physics, 2003, 48(10): 553-555.
- [34] BORISKOV G V, BYKOV A I, IL'KAEV R I. Shock compression of liquid deuterium up to 109 GPa [J]. Physical Review B, 2005, 71: 092104.
- [35] GRISHECHKIN S K, GRUZDEV S K, GRYAZNOV V K, et al. Experimental measurements of the compressibility, temperature, and light absorption in dense shock-compressed gaseous deuterium [J]. Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters, 2004, 80(6): 398-404.
- [36] DA SILVA L B, CELLIERIS P, COLLINS G W, et al. Absolute equation of state measurements on shocked liquid deuterium up to 200 GPa(2 Mbar) [J]. Physical Review Letters, 1997, 78(3): 483-486.
- [37] HICKS D G, BOEGLY T R, CELLIERIS P M, et al. Laser-driven single shock compression of fluid deuterium from 45 to 220 GPa [J]. Physical Review B, 2009, 79(1): 014112.
- [38] SANO T, OZAKI N, SAKAIYA T, et al. Laser-shock compression and Hugoniot measurements of liquid hydrogen to 55 GPa [J]. Physical Review B, 2011, 83(5): 054117.
- [39] KERLEY G I. Equation of state for hydrogen and deuterium; SAND2003-3613 [R]. Sandia National Laboratories, 2003.
- [40] LOUBEYRE P, BRYGOO S, EGGERT J, et al. Extended data set for the equation of state of warm dense hydrogen isotopes [J]. Physical Review B, 2012, 86(14): 144115.
- [41] BORISKOV G V, BYKOV A I. Isentropic compression of substances using ultra-high magnetic field; zero isotherms of protium and deuterium the pressure range up to ~5 Mbar [J]. Contributions to Plasma Physics, 2011, 51(4): 339-348.
- [42] EGOV N I, BORISKOV G V, BYKOV A I, et al. Use of pulsed radiography for investigation of equations of state of substances at megabar pressures [J]. Contributions to Plasma Physics, 2011, 51(4): 333-338.
- [43] MOCHALOVA M A, IL'KAEVA R I, FORTOV V E, et al. Quasi isentropic compressibility of deuterium and helium at pressures of 1 500-5 000 GPa [J]. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2014, 119(1): 146-161.
- [44] FORTOV V E, IL'KAEV R I, ARININ V A, et al. Phase transition in a strongly nonideal deuterium plasma generated by quasi-isentropic compression at megabar pressures [J]. Physical Review Letters, 2007, 99(18): 185001.
- [45] GU Y J, CHEN Q F, ZHENG J, et al. The equation of state, shock-induced molecule dissociation, and transparency loss

- for multi-compressed dense gaseous $H_2 + D_2$ mixtures [J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(1): 013513.
- [46] HU S X, MILITZER B, GONCHAROV V N, et al. First-principles equation-of-state table of deuterium for inertial confinement fusion applications [J]. Physical Review B, 2011, 84(22): 224109.
- [47] LIU H F, SONG H F, ZHANG Q L, et al. Validation for equation of state in wide regime: copper as prototype [J]. Matter and Radiation at Extremes, 2016, 1(2): 123-131.
- [48] BECKER A, LORENZEN W, FORTNEY J J, et al. *Ab initio* equations of state for hydrogen(H-REOS, 3) and helium(He-REOS, 3) and their implications for the interior of brown dwarfs [J]. The Astrophysical Journal Supplement Series, 2014, 215(2): 1-21.
- [49] SAUMON D, CHABRIER G. Fluid hydrogen at high density: pressure dissociation [J]. Physical Review A, 1991, 44: 5122-5141.
- [50] SAUMON D, CHABRIER G. Fluid hydrogen at high density: pressure ionization [J]. Physical Review A, 1992, 46: 2084-2100.
- [51] LI Q, LIU H F, ZHANG G M. The thermodynamical instability induced by pressure ionization in fluid Helium [J]. Physics of Plasmas, 2016, 23(11): 112709.
- [52] MARX D, HUTTER J. *Ab initio* molecular dynamics: basic theory and advanced methods [M]. Cambridge, England: Cambridge University Press, 2009.
- [53] FOULKES W M C, MITAS L, NEEDS R J, et al. Quantum Monte Carlo simulations of solids [J]. Reviews of Modern Physics, 2001, 73(1): 33-83.
- [54] SILVERA I F, GOLDMAN V V. The isotropic intermolecular potential for H_2 and D_2 in the solid and gas phases [J]. The Journal of Chemical Physics, 1978, 69(9): 4209-4213.
- [55] ROSS M, REE F H, YOUNG D A. The equation of state of molecular hydrogen at very high density [J]. The Journal of Chemical Physics, 1983, 79(3): 1487-1494.
- [56] JURANEK H, REDMER R. Self-consistent fluid variational theory for pressure dissociation in dense hydrogen [J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 112(8): 3780-3786.
- [57] JURANEK H, SCHWARZ V, REDMER R. Equation-of-state for hydrogen and helium in the chemical picture [J]. Journal of Physics A: Mathematical and General, 2003, 36(22): 6181-6185.
- [58] LIU H F, LIU W S, ZHANG W X, et al. Equations of state of H_2 and D_2 [J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2002, 14(44): 11401-11404.
- [59] ROSS M. Linear-mixing model for shock-compressed liquid deuterium [J]. Physical Review B, 1998, 58(2): 669-677.
- [60] CHEN Q F, CAI L C, CHEN D Q, et al. Pressure dissociation of dense hydrogen [J]. Chinese Physics, 2005, 14(10): 2077-2082.
- [61] LI Q, LIU H F, ZHANG G M, et al. Response to “Comment on ‘The thermodynamical instability induced by pressure ionization in fluid helium’” [J]. Physics of Plasmas, 2017, 24(6): 064702.
- [62] 李琼, 刘海风, 张弓木, 等. 模拟退火算法在化学自由能模型中的应用 [J]. 计算物理, 2018. Doi: 10. 19596/jswl.cnki. 1001-246x. 2018-7853.
- [63] STOLZMANN W, BLÖCKER T. Thermodynamical properties of stellar matter I. equation of state for stellar interiors [J]. Astronomy and Astrophysics, 1996, 314: 1024-1040.
- [64] BORN M, OPPENHEIMER J R. Zur Quantentheorie der Molekeln [J]. Annalen der Physik, 1927, 84(20): 457-484.
- [65] HARTREE D R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. some results and discussion [J]. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1928, 24(1): 111-132.
- [66] FOCK V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems [J]. Zeitschrift für Physik, 1930, 61(1/2): 126-148.
- [67] Martin R M. Electronic structure: basic theory and practical methods [M]. Cambridge, England: Cambridge University Press, 2004.
- [68] 谢希德, 陆栋. 固体能带理论 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 1998.
- [69] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Physical Review, 1965, 140(4A): A1133.

- [70] KOHN W. Nobel lecture electronic structure of matter-wave functions and density functionals [J]. Reviews of Modern Physics, 1998, 71(5): 1253-1266.
- [71] HERMA F, VAN DYKE J P, ORTENBURGER I B. Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems [J]. Physical Review Letters, 1969, 22(16): 807-811.
- [72] LABANOWSKI J L, ANDZELM J W. Density functional methods in chemistry [M]. New York: Springer Verlag, 1991.
- [73] JUAN Y M, KAXIRAS E. Application of gradient corrections to density functional theory for atoms and solids [J]. Physical Review B, 1993, 48(20): 14944.
- [74] LANGRETH D C, PERDEW J P. Theory of nonuniform electronic systems. I. analysis of the gradient approximation and a generalization that works [J]. Physical Review B, 1980, 21(12): 5469-5493.
- [75] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [76] PERDEW J P, WANG Y. Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy [J]. Physical Review B, 1992, 45(23): 13244.
- [77] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. Physical Review B, 1992, 46(11): 6671-6687.
- [78] DION M, RYDBERG H, SCHRÖDER E, et al. Van der Waals density functional for general geometries [J]. Physical Review Letters, 2004, 92(24): 246401.
- [79] LEE K, MURRAY E D, KONG L, et al. Higher-accuracy van der Waals density functional [J]. Physical Review B, 2010, 82(8): 081101.
- [80] IHM J, ZUNGER A, COHEN M L. Momentum-space formalism for the total energy of solids [J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1979, 12(21): 4409-4422.
- [81] PAYNE M C, TETER M P, AHAN D C, et al. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients [J]. Reviews of Modern Physics, 1992, 64(4): 1045-1097.
- [82] SLATER J C, KOSTER G F. Simplified LCAO method for the periodic potential problem [J]. Physical Review, 1954, 94(6): 1498-1524.
- [83] HERRING C, HILL A G. The theoretical constitution of metallic beryllium [J]. Physical Review, 1940, 58(2): 132-162.
- [84] HERMAN F, KILLMAN S. Atomic structure calculation [M]. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall Inc., 1963.
- [85] ANDERSON O K. Linear methods in band theory [J]. Physical Review B, 1975, 12(8): 3060-3083.
- [86] SKIVER H L. The LMTO method [M]. Heidelberg: Springer-Verlag, 1984.
- [87] HAMANN D R, SCHLUTER M, Chiang C. Norm-conserving pseudopotentials [J]. Physical Review Letters, 1979, 43(20): 1494-1497.
- [88] BAICHELET G B, HAMANN D R, SCHLUTER M. Pseudopotentials that work: from H to Pu [J]. Physical Review B, 1982, 26(8): 4199-4228.
- [89] BLOCH P E. Projector augmented wave method [J]. Physical Review B, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [90] HOLZWARTH N A W, TACKETT A R, MATTHEWS G E. A projector augmented wave (PAW) code for electronic structure calculations. Part I: atompaw for generating atom-centered functions. computer physics communications [J]. Computer Physics Communications, 2001, 135(3): 329-347.
- [91] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. Physical Review B, 1990, 41(11): 7892-7895.
- [92] LAASONEN K, CAR R, LEE C, et al. Implementation of ultrasoft pseudopotentials in *ab initio* molecular dynamics [J]. Physical Review B, 1991, 43(8): 6796-6799.
- [93] KRESSE G, HAFNER J. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements [J]. Journal of Physics Condensed Matter, 1994, 6(40): 8245-8257.
- [94] HELLMANN H. Einführung in die Quantumchemie [M]. Leipzig: Franz Duetsche, 1937.
- [95] FEYNMAN R P. Forces in molecules [J]. Physical Review, 1939, 56(4): 340-343.
- [96] MARTIN R M. Electronic structure basic theory and practical methods [J]. Cambridge University Press, 2004.

- [97] CAR R, PARRINELLO M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory [J]. Physical Review Letters, 1985, 55(22): 2471-2474.
- [98] MARX D, HUTTE J. Modern methods and algorithms of quantum chemistry [J]. NIC Series, 2000, 1: 301-449.
- [99] MERMIN N D. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas [J]. Physical Review, 1965, 137(5A): A1441-A1443.
- [100] KRESSE G, HAFNER J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals [J]. Physical Review B, 1993, 48(17): 13115-13118.
- [101] GONZE X, BEUKEN J M, CARACAS R, et al. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project [J]. Computational Materials Science, 2002, 25(3): 478-492.
- [102] GONZE X, RIGNANESE G M, VERSTRAETE M, et al. A brief introduction to the ABINIT software package [J]. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 2005, 220(5/6): 558-562.
- [103] GONZE X, AMADON B, ANGLADE P M, et al. ABINIT: first-principles approach to material and nanosystem properties [J]. Computer Physics Communications, 2009, 180(12): 2582-2615.
- [104] ABINIT [CP/OL]. (2018-06-10)[2018-06-21]. <http://www.abinit.org>.
- [105] GYGI F. The first-principles MD code JEEP1. 6. 6 [R]. Lawrence Livermore National Laboratory, 1999-2001.
- [106] QBOX [CP/OL]. (2018-07-16)[2018-06-21]. <http://qboxcode.org>.
- [107] LAMBERT F, CLÉROUIN J, MAZEVET S. Structural and dynamical properties of hot dense matter by a thomas-fermi-dirac molecular-dynamics [J]. Europhysics Letters, 2006, 75(5): 681-687.
- [108] MAZEVET S, LAMBERT F, BOTTIN F, et al. *Ab-initio* molecular-dynamics simulations of dense boron plasmas up to the semiclassical Thomas-Fermi regime [J]. Physical Review E, 2007, 2007, 75: 056404.
- [109] LAMBERT F, CLÉROUIN J, DANIEL J F, et al. Direct verification of mixing rules in the hot and dense regime [J]. Physical Review E, 2008, 77: 026402.
- [110] CEPERLEY D M. Path-integral calculations of normal liquid ^3He [J]. Physical Review Letters, 1992, 69(2): 331-334.
- [111] TROTTER H. On the product of semi-groups of operators [J]. Proceedings of the American Mathematical Society, 1959, 10(4): 545-551.
- [112] MAGRO W R, CEPERLEY D M, PIERLEONI C, et al. Molecular dissociation in hot, dense hydrogen [J]. Physical Review Letters, 1996, 76(8): 1240-1243.
- [113] MILITZER B, CEPERLEY D M. Path integral monte carlo calculation of the deuterium hugoniot [J]. Physical Review Letters, 2000, 85(9): 1890-1893.
- [114] MILITZER B, CEPERLEY D M. Path integral Monte Carlo simulation of the low-density hydrogen plasma [J]. Physical Review, 2001, 63(2): 066404.
- [115] MILITZER B, CEPERLEY D M, KRESS J D, et al. Calculation of a deuterium double shock hugoniot from *ab initio* simulations [J]. Physical Review Letters, 2001, 87(27): 275502.
- [116] FILINOV V S, BONITZ M, LEVASHOV P R, et al. Plasma phase transition in hydrogen and electron-hole plasmas [J]. Contributions to Plasma Physics, 2003, 43(5/6): 290-294.
- [117] FILINOV V S, BONITZ M, EBELING W, et al. Thermodynamics of hot dense H-plasmas: path integral Monte Carlo simulations and analytical approximations [J]. Plasma Physics & Controlled Fusion, 2001, 43(6): 743-759.
- [118] FILINOV V S, LEVASHOV P R, BONITZ M, et al. Calculation of the shock Hugoniot of deuterium at pressures above 1 Mbar by the path-integral Monte Carlo method [J]. Plasma Physics Reports, 2005, 31(8): 700-704.
- [119] 张其黎, 刘海风, 李琼, 等. 氢状态方程的路径积分蒙特卡洛研究 [J]. 计算物理, 2018. Doi: 10.19596/jswl.cnki.1001-246x.2018-7855.
- [120] PIERLEONI C, CEPERLEY D M. The coupled electron-ion Monte Carlo method [J]. Lecture Notes in Physics, 2006, 703(1): 641-683.
- [121] PIERLEONI C, CEPERLEY D M, HOLZMANN M. Coupled electron-ion Monte Carlo calculations of dense metallic hydrogen [J]. Physical Review Letters, 2004, 93(14): 146402.
- [122] CAO J, BERNE B J. A Born-Oppenheimer approximation for path integrals with an application to electron solvation in polarizable fluids [J]. The Journal of Chemical Physics, 1993, 99(4): 2902-2916.

- [123] MCMILLAN W L. Ground state of liquid He^4 [J]. *Physical Review*, 1965, 138(2A): 442-451.
- [124] CEPERLEY D M, CHESTER G V, KALOS M H. Monte Carlo simulation of a many-fermion study [J]. *Physical Review B*, 1977, 16(16): 3081-3099.
- [125] FOULKES W M C, MITAS L, NEEDS R J, et al. Quantum Monte Carlo simulations of solids [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2001, 73(1): 33-83.
- [126] MORALES M A, PIERLEONI C, CEPERLEY D M. Equation of state of metallic hydrogen from coupled electron-ion Monte Carlo simulations [J]. *Physical Review E*, 2010, 81(1): 021202.
- [127] TUBMAN N M, LIBERATORE E, PIERLEONI C, et al. Molecular-atomic transition along the deuterium Hugoniot curve with coupled electron-ion Monte Carlo simulations [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115(4): 45301.
- [128] 李名锐, 周刚, 李志康, 等. 液氘单次冲击压缩的 QMC 模拟研究 [J]. *高压物理学报*, 2015, 29(1): 1-8.
LI M R, ZHOU G, LI Z K, et al. Single shock compression of fluid deuterium by QMC simulation [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2015, 29(1): 1-8.
- [129] 耿华运, 孙毅. 氢的高压奇异结构与金属化 [J]. *高压物理学报*, 2018, 32(2): 020101.
GENG H Y, SUN Y. On the novel structure and metallization of hydrogen under high pressure [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2018, 32(2): 020101.
- [130] KERLEY G I. A theoretical equation of state for deuterium: No. LA-4776 [R]. Los Alamos, New Mexico: Los Alamos Scientific Laboratory, 1972.
- [131] SAUMON D, CHABRIER G, VAN HORN H M. An equation of state for low-mass stars and giant planets [J]. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 1995, 99: 713-741.
- [132] EBELING W. Coulomb interaction and ionization equilibrium in partially ionized plasmas [J]. *Physica*, 1969, 43(2): 293-306.
- [133] DA SILVA L B, CELLIERIS P, COLLINS G W, et al. Absolute equation of state measurements on shocked liquid deuterium up to 200 GPa (2 Mbar) [J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(78): 483-486.
- [134] YOUNG D A, COREY E M. A new global equation of state model for hot dense matter [J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 78(6): 3748-3755.
- [135] LENOSKY T J, KRESS J D, COLLINS L A. Molecular-dynamics modeling of the Hugoniot of shocked liquid deuterium [J]. *Physical Review B*, 1997, 56(9): 5164-5169.
- [136] GALLI G, HOOD R Q, HAZI A U, et al. *Ab initio* simulations of compressed liquid deuterium [J]. *Physical Review B*, 2000, 61(2): 909-912.
- [137] BAGNIER S, BLOTTIAU P, CLÉROUIN J. Local-spin-density-approximation molecular-dynamics simulations of dense deuterium [J]. *Physical Review E*, 2001, 63(1): 015301.
- [138] LENOSKY T J, BICKHAM S R, KRESS J D, et al. Density-functional calculations of the Hugoniot of shocked liquid deuterium [J]. *Physical Review B*, 2000, 61(1): 1-4.
- [139] GYGI F, GALLI G. Electronic excitations and the compressibility of deuterium [J]. *Physical Review B*, 2002, 65(22): 392-397.
- [140] DESJARLAIS M P. Density-functional calculations of the liquid deuterium Hugoniot, reshock, and reverberation timing [J]. *Physical Review B*, 2003, 68(6): 575-580.
- [141] BONEV S A, MILITZER B, GALLI G. *Ab initio* simulations of dense liquid deuterium; comparison with gas-gun shock-wave experiments [J]. *Physical Review B*, 2004, 69(1): 1985-1988.
- [142] DANIEL J F, KAZANDJIAN L, PIRON R. Equation of state of warm dense deuterium and its isotopes from density-functional theory molecular dynamics [J]. *Physical Review E*, 2016, 93(4): 043210.
- [143] KARASIEV V V, CALDERAIN L, TRICKEY S B. Importance of finite-temperature exchange correlation for warm dense matter calculations [J]. *Physical Review E*, 2016, 93(6): 063207.
- [144] KARASIEV V V, CHAKRABORTY D, SHUKRUTO O A, et al. Nonempirical generalized gradient approximation free-energy functional for orbital-free simulations [J]. *Physical Review B*, 2013, 88(16): 161108.
- [145] KNUDSON M D, DESJARLAIS M P, BECKER A, et al. Direct observation of an abrupt insulator-to-metal transition in dense liquid deuterium [J]. *Science*, 2015, 348(6242): 1455.

- [146] COLLINS L A, BICKHAM S R, KRESS J D. Dynamical and optical properties of warm dense hydrogen [J]. Physical Review B, 2001, 63(18):184110.
- [147] HOLST B, REDMER R, DESJARLAIS M. Thermophysical properties of warm dense hydrogen using quantum molecular dynamics simulations [J]. Physical Review B, 2008, 77(18):184201.
- [148] CAILLABET L, MAZEVET S, LOUBEYRE P. Multiphase equation of state of hydrogen from *ab initio* calculations in the range 0.2 to 5 g/cc up to 10 eV [J]. Physical Review B, 2011, 83:094101.
- [149] 刘海风, 张弓木. 液氘第一原理分子动力学模拟与实用物态方程(内部报告) [R]. 2004.
- [150] 张其黎, 张弓木, 赵艳红, 等. 氘、氦及其混合物状态方程第一原理研究 [J]. 物理学报, 2015, 64(9):094702. ZHANG Q L, ZHANG G M, ZHAO Y H, et al. Study of the equation of states for deuterium, helium, and their mixture [J]. Acta Physica Sinica, 2015, 64(9):094702.
- [151] WANG C, ZHANG P. Wide range equation of state for fluid hydrogen from density function theory [J]. Physics of Plasmas, 2013, 20(9):092703.
- [152] PIERLEONI C, CEPERLEY D M, BERNU B, et al. Equation of state of the hydrogen plasma by path intergral monte carlo simulation [J]. Physical Review Letters, 1994, 73(16):2145-2149.
- [153] FILINOV V S, FORTOV V E, BONITZ M, et al. Pair distribution functions of dense partially ionized hydrogen [J]. Physics Letters A, 2000, 274(5):228-235.
- [154] FILINOV V S, FORTOV V E, BONITZ M, et al. Fermionic path integral Monte Carlo results for the uniform electron gas at finite temperature [J]. Physical Review E, 2015, 91(3):033108.
- [155] BEZKROVNIY V, FILINOV V S, KREMP D, et al. Monte Carlo results for the hydrogen Hugoniot [J]. Physical Review E, 2004, 70:057401.
- [156] RILLO G, MORALES M A, CEPERLEY D M, et al. Coupled electron-ion Monte Carlo simulation of hydrogen molecular crystals [J]. Journal of Chemical Physics, 2018, 148(10):102314.

Progress on Equation of State of Hydrogen and Deuterium

LIU Haifeng, ZHANG Gongmu, ZHANG Qili, SONG Hongzhou, LI Qiong,
ZHAO Yanhong, SUN Bo, SONG Haifeng

(Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100094, China)

Abstract: This paper reviews the research on the equation of state (EOS) for hydrogen and deuterium in the last twenty years. A quantitative analysis of the wide-range EOS for hydrogen and deuterium is given by combining the modified chemical free energy model and the modern computational techniques such as Quantum Molecular Dynamic (QMD) and Quantum Monte Carlo (QMC). It is demonstrated that the wide-range EOS obtained from *ab initio* calculations only covers a limited region of density-temperature space, and the H-REOS. 3 database, which is obtained by integrating different models, exhibits disagreement with the modern computational results below the temperature of 10^5 K and its data points distribution is not dense enough. EOS of deuterium is not transformed from the H-REOS. 3. Therefore, both the *ab initio* calculation and the H-REOS. 3 are not sufficient for the engineering application, and it is necessary to construct a wide range EOS database for hydrogen and its isotopes, which combines the high-precision experiments, the modern computational techniques, and the analytical or semi-analytical models.

Keywords: hydrogen; deuterium; equation of state; free energy model; quantum Monte Carlo (QMC); quantum molecular dynamics (QMD)

氢的高压奇异结构与金属化^{*}

耿华运, 孙毅

(中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理重点实验室, 四川 绵阳 621999)

摘要:在极端压缩状态下, 氢呈现出丰富的物理及化学变化, 其结构与相图揭示了凝聚态物质高压行为的典型特征, 在天体物理和新材料研究中有重要应用。本文简要回顾了金属氢概念的提出, 以及直至最近几年的研究进展, 分析总结了高密度氢研究中的一些核心问题和发展态势。利用密度泛函理论计算和状态方程模型分析, 综合探讨了氢在高压下复杂的原子结构、分子氢离解区域附近的复杂行为、金属氢的亚稳定性和可回收性, 以及“DAC+冲击”加载方法在金属氢研究中的优势与不足等问题。结果表明: 通过快速或缓慢的压力释放回收金属氢的高压相到常压是几乎不可能的; 高压下氢的复杂行为给实验和理论研究带来了巨大挑战, 特别是离解区域附近理论与理论、实验与实验、以及理论与实验之间的结果都存在巨大差异, 暗示当前通用的实验测试方法和常用的多电子理论计算方法还存在很大的改进空间。

关键词: 金属氢; 结构与相图; 量子固体和液体; 高压

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

物质在原子层次及以上的行为与其电子结构紧密相关, 其中电子的跃迁及状态变化使物质展现出奇特而多变的特性。对物质行为及其电子性质的研究涵盖了物质科学的大部分内容, 是物理、化学和材料科学的重要研究领域之一, 其重要性和意义不言而喻。对物质施加压力可以改变原子间距, 从而引起电子结构的改变, 是调控物质物理和化学性质的常用手段。常压下, 在元素周期表上铜系金属钪^[1]等超重元素的性质是最复杂的。这些元素的核外电子不仅数量众多、构型复杂, 而且存在多种相互作用的竞争耦合, 因此它们具有复杂的物理和化学性质并不让人意外^[2]。出人意料的是, 在高压下有些原本结构较简单的元素也会呈现出十分复杂的新奇行为。譬如, 高压下锂和钠等简单金属的价电子会在晶格间隙位局域化并导致金属到绝缘体的转变, 这与它们常压下的近自由电子行为是完全相悖的^[3-4]。在这些反常元素中, 最特别的是氢, 它的高压电子行为在类似卤素的非金属性与类似碱金属的金属性之间徘徊, 呈现出复杂的奇异结构和高压相变, 与其孤立原子最简单的核外电子构型形成强烈的对比^[5-6]。然而, 如何精确描述氢的复杂高压行为仍然是我们当前所面临的一个巨大理论挑战, 尽管我们有了描述微观粒子基本运动的量子力学方程, 但运用该方程完全描述哪怕最简单的氢元素体系仍然任重道远^[7-9]。这反映了多粒子量子体系中相互作用的耦合和关联效应的重要, 以及我们对其理解的不足, 更揭示了高密度氢作为一个典型多体量子体系的重要基础作用。

氢的高压研究可以追溯至1935年Wigner和Huntington^[10]关于氢金属化的讨论。原则上, 任何绝缘材料在足够高的压力下都会金属化, 氢也不例外^[11]。这是因为压缩增强了原子间电子的相互耦合, 从而导致电子轨道变形、交叠和能级(能带)展宽, 而足够宽的能带将闭合任何可能的带隙, 从而发生金属化相变。金属是日常生活中的常见材料, 其主要特征在于良好的导电、导热性能和力学延展性, 金属

^{*} 收稿日期: 2017-11-14; 修回日期: 2017-11-24

基金项目: 国家自然科学基金(11672274, 11274281); 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院“NSAF”联合基金(U1730248); 中国工程物理研究院发展基金(2012A0101001, 2015B0101005); 冲击波物理与爆轰物理重点实验室基金(6142A03010101)

作者简介: 耿华运, 副研究员, 主要从事凝聚态物理研究. E-mail: s102genghy@caep.cn

氢也具有金属的这些共同特性。如果仅从这个角度看,金属化的氢并没有多少奇特之处。然而这是单纯从电子相互作用角度得到的朴素观点,氢的一个十分重要的物理特征被忽略了。氢核(即质子)的质量很小,有很强的量子特性,且与电子的运动存在强烈的相互耦合。1968年,Ashcroft等^[12-13]据此预言金属氢将具有非常高的、甚至超过室温的超导转变温度。这是氢在高压下蕴含的一个独特并具有重要应用前景的性质。2004年,Ashcroft及其合作者进一步将氢体系推广到质子-电子二元量子系统,并预言如果高密度的金属氢是液态的,则它将同时具有超流和超导双重宏观量子效应^[14]。这些金属氢特有的奇异物理性质吸引了大量的理论和实验研究,推动了金属氢相关基础科学与技术研究的发展^[12-27]。

鉴于高密度氢在高压物理研究中的基础性地位,以及其潜在的重大应用价值,本文回顾了高密度氢研究中的核心问题以及最新研究进展,综合探讨了氢奇异的高压结构及金属化实现途径等问题。全文组织结构如下:第1节主要介绍最近几年关于氢高压新奇结构的研究进展;第2节讨论氢的离解以及伴随发生的金属化现象;第3节讨论金属氢在低压下的亚稳定性和可回收性;第4节简要介绍并分析实验获取高密度氢的可能途径;最后,第5节探讨未来高密度氢研究的发展趋势,并总结全文。

1 氢的高压奇异结构

在高密度氢的研究中,一个令人困惑的现象是其金属化压力的理论估计值随着研究的深入不断地被修正,且修正后的金属化压力越来越高^[6,10,28-36]。其部分根源在于早期研究中对高密度氢的基态结构认识不足。初期研究普遍假定金属状态的氢应该与常规金属类似,具有体心立方结构或密堆结构。Wigner等^[10]最初假定金属氢是体心立方结构,从而得到大约25 GPa的金属化压力。其后将近60年的时间里这一观点一直占据主流^[28-31]。近年来人们逐渐发现,高密度氢的基态更倾向于低对称的分子或原子结构,因而导致其金属化压力相比高对称性的立方或六角密堆等结构有较大的修正^[32-36]。此外,Wigner以及同时期大多数的计算均建立在较简单的理论模型近似之上,近30年来密度泛函等第一原理方法的大规模普及^[6,35-36]大大提高了理论计算精度,也是导致预测的氢金属化压力值大幅变化的原因之一^[34-37]。可见,要获得对氢金属化压力的正确认识,采用精确可靠的理论方法获得正确的高压基态结构成为首要研究内容。

在国内,苟清泉等^[38-39]根据原子在高压下的状态和相互作用的变化,对金属氢的可能结构和高压合成进行过大量研究。李俊杰、朱宰万等^[40-41]利用Wigner-Seitz球原胞近似法,从氢分子的相互作用势出发,利用赝势二级微扰理论导出金属氢的3种可能结构(BCC、FCC和HCP)的基态能量和热力学性质,并认为FCC结构更稳定。迄今为止,理论预测氢能量最低的原子金属相结构是Cs-IV结构^[35]。它是2000年由Ashcroft借助密度泛函计算而提出的,随后大规模的结构搜索研究印证了这一结构的稳定性^[36]。但它并非唯一能量最优的候选结构,最近耿华运等^[42]发现了与Cs-IV结构能量简并的Fddd相,在同样压力下这两个基态结构中每个氢原子的能量比早期广泛假定的高对称结构(FCC、BCC、HCP等)的能量至少低0.1 eV^[42]。另一方面,高压下氢的非金属分子相同样存在先前未曾料到的能量更低的复杂结构,从而导致氢的金属相需要在更高压力下才能成为能量最优的基态。事实上后一现象才是导致理论预测的氢金属化压力不断升高的直接原因。

Wigner等^[10]曾猜测氢在金属化转变之前存在层状的低对称中间态结构,但这一观点一直未得到重视。普遍认为低对称结构具有更高的零点能,因而单纯从能量角度考虑是不稳定的^[43-44]。但是这一性的观点忽略了几个重要的因素,例如振动的非谐效应和反常的化学成键^[34]。氢原子的非谐振动将大大降低预期的零点能,同时高密度氢中奇特的化学键合使得层状的低对称结构在能量上往往具有独特优势^[34,45-47]。一个典型的例子是最近新发现的氢第IV相,它具有反常的类石墨烯结构层^[36,47-48]。根据量子化学和分子轨道的观点,这是压缩导致电子部分占据 σ^* 反键态以及 p 电子混入价带的综合结果。同样的原理,拉伸的H—H键长、缩短的氢分子间距以及 s 轨道与 p 轨道的杂化等使这些低对称结构在高密度氢中十分常见^[49-50]。正如Wigner当初猜测的,这些低对称结构极有可能是氢分子离解/金属化的中间态^[26]。

令人意外的是,高密度氢基态结构的低对称性特点并没有因氢分子离解或金属化的出现而结束,而是在很宽的压力范围内持续存在^[6,42]。利用第一原理计算,结合结构搜索和分子动力学模拟,我们发现了一系列金属氢独特的低对称结构,它们大都具有由 3 个氢原子形成的正三角型 H_3 团簇,以及由这种团簇结合而成的链状结构^[42,51]。这些(亚稳的、能量接近基态的)低能结构在普通金属中十分罕见。产生这些结构的物理机制在于高压下金属化的氢将部分电子共享出去,但剩余的局域电子在 H—H 键中垂面附近仍具有很强的电负性,从而在局域电子的吸引下形成三角形的 H_3^+ 单元,类似的结构在贫电子的富氢体系中也存在,例如 H_nCl 中预测存在这种 H_3 团簇^[52]。相应地,在富电子的氢化物体系中,由于有多余的电子局域在氢原子周围,因此形成的 H_3^- 团簇是近似于线性的^[53]。在 500~1000 GPa 压力范围内,这些类分子晶体具有比基态 Cs-IV 和 *Fddd* 结构稍高的能量,但能量差别均在 15 meV/H 以内,突显了在这一区域残余的化学共价键与金属键的激烈竞争,由此产生的阻挫使金属氢的势能曲面十分平坦,非谐效应很强^[42],并有可能导致冷熔化现象^[54]。在更高的压力(大于 2 TPa)下,结构搜索和分子动力学模拟均表明,由这种奇特的 H_3^+ 单元构成的结构将取代 Cs-IV 和 *Fddd* 结构而成为金属氢的基态,并持续到 5 TPa 以上,显示高密度氢中残余化学共价键的效应不可忽略^[51]。需要指出的是,这并不能证明残余的共价键具有很强的键能。相反,分子动力学模拟显示它们事实上很容易被热运动破坏,因而具有显著的短时、瞬态特征。它们之所以在高密度氢中频繁出现,其原因在于压缩拉近了原子之间的距离,使得即便很弱的键也可对氢原子产生不可忽视的束缚作用^[51]。最新的模拟还显示,这些复杂的低对称结构将在 5 TPa 以上压力转变为高对称的 FCC 结构,而 Wigner 假定的 BCC 结构需要更高的压力才会出现。在这些极高压结构中,电子基本上脱离了原子核的束缚,其行为已经非常接近自由电子情形,因此在此种极端条件下金属氢将回归到简单金属的行列^[51]。如果将这些近自由电子的分布近似为均匀的电荷背景,则这些高压相可以看作是完全靠库仑排斥而得以稳定存在的 Wigner 晶体,基于第一原理计算的原子间相互作用势分析证实了该观点^[55]。对于只有一个核外电子的氢,这应该就是它在极限压力下所能形成的最终的固体相。持续的压缩将进一步缩减质子间距离,并显著增强质子的量子效应,相伴随的量子动能的增加将最终熔化 Wigner 晶体并进入量子液体区域^[56]。更进一步的极端压缩还会增强质子的隧穿能力,并最终导致核聚变反应的发生。

高密度氢在完全进入 Wigner 晶体以后直至核聚变反应之前的结构、行为和相图是相对简单和清晰的^[6,56],其结构和动力学行为的复杂性主要发生在 200~3000 GPa 压力区域,同时也是氢熔化线呈现深“U”形反常的区间^[51,54]。我们的研究显示,在这一区间内氢熔化温度的大幅度反常下降与氢分子离解导致的相互作用阻挫及势能面平坦化直接相关^[42,49-51,54]。在约 1 TPa 压力附近,高密度氢有可能进入一个十分奇特的流动固体相^[57]。流动固体是一种介于固体和液体之间的类似液晶的奇异物态,但它不像液晶那样由复杂的各向异性分子构成,而是由单一元素构成。高密度氢的流动固体相在相图上的位置应该紧邻熔化线并向低温区延伸至约 100 K。该相的特征是既具有与常规液体相当的原子自扩散系数,同时在某些特定方向上又保持类似于晶体的长程有序和各向异性。这种各向异性有可能源于压缩导致的电子在 *p* 轨道上的部分占据。在牛顿力学近似下,该相中原子的流动性和密度的空间分布随温度的变化以及形成机理如图 1 所示。我们发现核的量子运动及热运动对这一新相的稳定性有较大影响,因此较重的同位素氘或氚中“平均晶格”的完整性保持得比气中更好。其具体的物理机

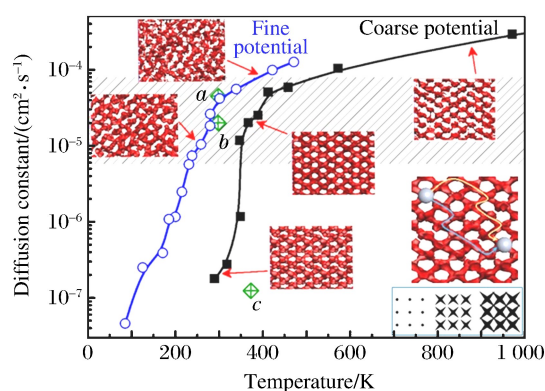


图 1 第一原理分子动力学预测的介于固体和液体之间的新奇物态——流动固体,高密度氢极有可能进入这一相态

Fig. 1 The novel mobile solid state predicted by first principle molecular dynamics simulations (Dense hydrogen may transition into this state.)

理仍有待进一步研究,猜测可能与氢分子离解后激烈的相互作用竞争导致的相对平坦的势能曲面以及势能曲面上呈规律性分布的部分联通的“洼地”有关(如图1右下角所示)。先前Chen等^[58]模拟预测的金属氢的极低温熔化有可能正揭示了正常晶体向这一奇特的流动固体相的转变。值得指出的是,流动固体与常规晶体中原子在晶格上的迁移(即hopping)有本质不同,具体表现在:(1)流动固体具有类似液体的径向分布函数,而含有原子hopping的晶体其径向分布函数仍具有明显的晶体特征;(2)二者的原子扩散系数有几个数量级的差异;(3)原子hopping是发生在缺陷附近、局域的、小范围的独立偶发事件,而流动固体中的原子迁移则是大范围、多体协作的频发过程;(4)原子hopping一般不会导致相变,而流动固体和一般晶体结构间存在明显的一阶相变。

有趣的是,我们用理想化的物理模型研究发现,流动固体到各向同性液体的熔化过程是渐变的,其中粒子的快速扩散运动逐渐耗散掉粒子密度(时间统计平均)的“有序”分布,并逐步过渡到均匀的各向同性液体。这一熔化的“连续”过程暗示固-液相变的一阶相界有可能存在类似气-液相变的终止点,即临界点(见图2)。熔化是否有可能是连续的并存在临界点是凝聚态物理领域一个基本的科学问题^[59]。虽然平均场理论显示固-液相变必为一阶,但该近似理论与真实物质世界存在一定程度的偏差,因而并不能完全排除连续熔化的可能性,例如在低维系统中已有部分模拟显示存在连续的固-液转变^[60]。需要指出的是,从常规晶体到流动固体的转变是一个典型的一阶相变,存在体积和能量的突变,因而这一发现并没有完全违背平均场理论关于理想晶体至液体的相变必为一阶的结论^[57]。至于从流动固体到各向同性液体相变的平均场理论描述问题,还需要更进一步的深入研究。

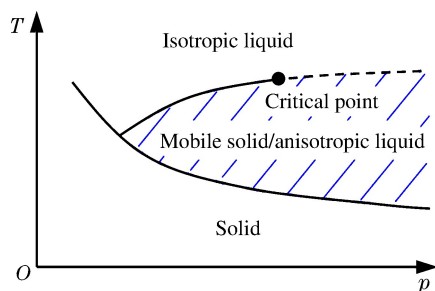


图2 介于固体与液体之间的流动固体在压力-温度(p - T)相图上的位置

Fig. 2 Possible location of the mobile solid state in the p - T phase diagram

2 氢分子的离解与液-液相变

在液相区,氢分子的离解以及液-液相变在天体物理中有重要的应用,对理解木星和土星等巨气体行星的内部结构十分关键^[61]。氢分子离解线在相图中的具体位置是一个尚未完全解决的科学难题(见图3),前期研究显示它与熔化线反常有密切关系。大量的理论研究支持氢分子的离解是一阶的,并在高温下存在临界点。虽然这些不同理论方法给出的结果定性上一致,但在定量上差别巨大。譬如,早期预测的等离子体相变(Plasma Phase Transition, PPT)^[62]揭示了高密度(处于部分电离状态)液体氢状态方程的反常变化,但最近更精细的第一原理计算预测PPT发生在更高压力和更低温度下,并将其与氢分子的离解直接等同起来^[63-65]。此外,密度泛函的不同近似结果,或者(普遍认为更精确的)量子蒙特卡罗模拟的不同数值处理,得到的离解线位置偏差可高达数百吉帕^[63-65]。在实验方面情形类似,激光加热金刚石压砧(Laser Heated Diamond Anvil Cell, LHDAC)实验结果与利用Z-机器动态加载实验测量的离解线位置偏差巨大^[25,66-67]。

一个令人感兴趣的物理问题是,高密度氢的离

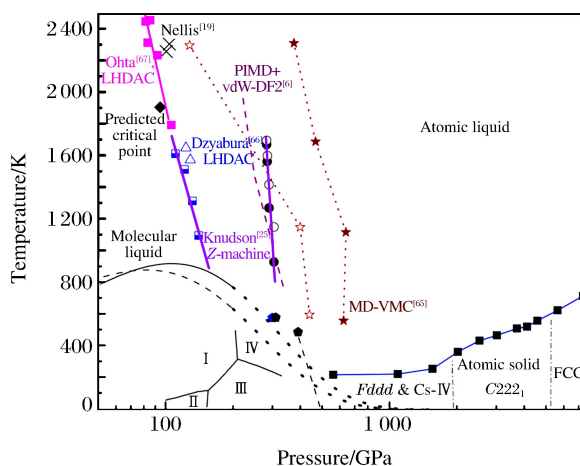


图3 高温高压下氢的相图,离解线具体位置仍有争议
Fig. 3 Phase diagram of hydrogen at high pressure and high temperature (The location of the dissociation curve is still under debate.)

解线是否同时也是其非金属-金属转变的相界? 有观点认为高密度分子氢有可能先金属化, 然后再离解^[28,30], 但支持这一观点的实验和理论证据并不充分。在固相区, 部分基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的第一原理计算研究发现, 分子氢第六相的候选结构 *Cmca*-12 具有弱金属性^[36,42], 尽管分子晶体的金属化现象在富氢化合物中并不罕见, 但由于这类研究所用的理论模型常常低估带隙, 因而并不能完全证明氢的分子固体相具有金属性的结论。另外, 虽然最新的电阻实验也有支持这一结论的迹象^[68], 但有人反驳认为, 该实验测量的氢离解事实上发生在有限温度下, 其转变压力比在零温时低很多, 在相应的压力下, 即使考虑离子运动的效应和电子热激发的贡献, 分子氢的带隙仍未闭合。在液相区, 氢分子离解线的实验测量实际上是通过光学反射率的异常增大来判定金属化的, 由于反射率与波长的依赖关系, 即使在带隙未完全闭合的情况下, 入射光也能导致低能的电子激发, 从而干扰对实验数据的解读。例如, 有研究者认为 DAC 测量得到的反射率变化并不对应于真正的金属化, 而是带隙闭合到与入射光子能量相比拟时的物理表现^[9,25,67,69]。基于 DFT 和量子蒙特卡罗模拟的理论结果认为二者(即分子离解与金属化)至少在液相区应该是同步的^[63-64], 这也是目前主流的观点。

需要指出的是, 虽然实验观测与理论结果存在较大差异, 研究人员仍尝试利用实验数据检验/验证理论模型。最近 Knudson 等^[9]利用 Z-机器将离解区的冲击波数据与不同理论结果进行比较, 发现实验数据介于 DFT 理论的 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)泛函和范德瓦尔斯密度泛函(van der Waals Density Functional, vdW-DF)结果之间, 而与量子蒙特卡罗(QMC)的结果差别很大。通常大家认为 QMC 远比 DFT 精确, 结果也更为可靠, 但 QMC 与冲击波实验结果的偏差远大于 DFT, 说明 QMC 方法在原理上虽然具有优势, 但在实际应用中还有很多技术上的困难需要克服^[9,64-65]。这提示我们, 对于高密氢的理论描述, 利用 PBE 泛函和 vdW-DF 进行上、下界约束是目前较经济可行的一种替代方法。

在 DFT 的框架下, 液体氢在相对低温度下离解的一级相变特征比较明显。如图 4 所示, 在跨过离解线时其结合能有明显的跃变行为。虽然在远离离解区域, 原子液体结合能(E)随温度和压力的变化基本是均匀一致的, 即随着温度的升高 $E(p)$ 曲线族相互平行上升; 但在分子液体区域靠近离解区时, 能量曲线呈现明显的反常增大趋势。这反映了等容比热的变化趋势, 即 $C_V = (\partial E / \partial T)_{H_2} < (\partial E / \partial T)_H \ll$

$(\partial E / \partial T)_{\text{Dissociation}}$, 并导致 $\frac{\partial C_V}{\partial p} = \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial p}$ 在离解区域强发散。有趣的是, 我们发现在发生相变之前分子液体的 $E(p)$ 曲线逐渐向原子液体的 $E(p)$ 曲线靠拢, 这极大地弱化了离解的一级相变特征, 并使真正的离解区域远比预想的一级相变区域更宽, 跨越了很大的温度-压力范围, 这在图 5 所示的等温压缩线上可以明显看到。在远离离解区域, 等温压缩线的温度依赖性较弱, 但不同温度、不同相区的 p - V 线差异明显; 而且温度从 1 000 K 升至 4 100 K 时, 离解区域的压力范围逐步扩大。在 2 500 K 时, 氢分子离解的过渡区域体积变化可达 $0.0005 \text{ nm}^3/\text{H}$,

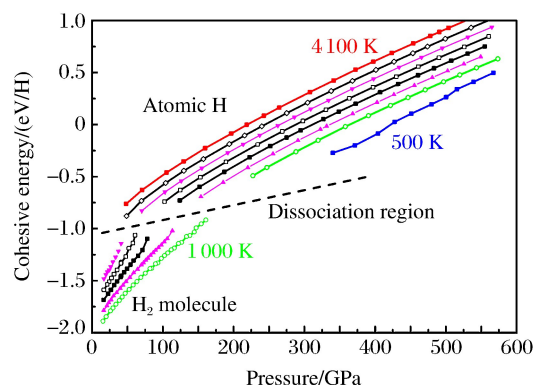


图 4 DFT 计算得到的沿一系列等温线的结合能-压力变化曲线

Fig. 4 Predicted cohesive energy as a function of pressure along different isotherms for dense liquid hydrogen by DFT calculations

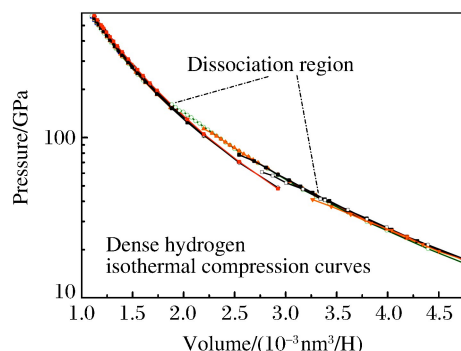


图 5 DFT 计算得到的沿一系列等温线的压力-体积变化曲线

Fig. 5 Pressure-volume curves of dense liquid hydrogen along different isotherms calculated by DFT

压力跨度达几十吉帕。这说明高密度氢的离解远比之前认为的复杂,PPT相变过程可能不仅仅包含一个一级的液-液相变。

3 金属氢的低压亚稳定性与可回收性

金属氢的低压亚稳定性与可回收性是一个重要的科学问题,与其潜在的大规模应用密切相关。特别最近 Dias 和 Silvera^[27]宣称在实验室条件下获得了氢的金属状态,这一问题的重要性愈加凸出。然而多年以来一直缺乏对该问题的科学讨论。1972 年 Brovman 等^[70-71]基于简单的模型近似和微扰理论简要分析了在零压下金属氢的稳定性问题,他们认为虽然金属氢的能量比分子氢能量高,但可能存在势垒,从而阻碍质子的隧穿,使金属氢在零压下成为亚稳态。然而他们研究中所采用的金属氢结构的能量远高于当前认为的最稳定结构,因而其结论的可靠性并不高^[43]。此后 40 多年,虽然量子多体问题的理论框架和计算精度得到了大幅提高,同时对高压下氢的结构认识也取得了巨大进展,但鲜有学者利用新发展的方法和手段重新审视金属氢的亚稳定性这一重要问题。2012 年耿华运等^[42]利用晶胞可变的 NEB(Nudged Elastic Band)方法和高精度的第一原理计算,对该问题进行了再研究。结果显示,基于目前密度泛函理论的精度和对高密氢结构的认识,零压下氢的金属相与分子相之间没有势垒存在,即金属氢在零压下极有可能是亚不稳定、不可回收的,不具有之前预期的亚稳定性。这一结论对金属氢的应用研究具有深远意义。有趣的是,利用与文献^[42]一样的方法,我们发现一些低对称的高能结构,特别是那些含有 H_3 单元的原子/分子混合相,虽然在 NEB 的计算中无势垒,但在零压下它们并没有直接转变到分子相,而是存在一个能量平台,如图 6 所示。这或许暗示对一些特殊结构并不能完全排除势垒存在的可能性。

上述结论说明在零压下直接回收金属氢即使理论上可行,也将是非常困难的。那么,金属氢最少需要多大压力才能以亚稳态的形式存在或被回收呢?我们利用基于密度泛函理论的第一原理计算,并结合分子动力学和晶胞可变的 NEB 方法,对这一问题进行了详细的研究。

首先利用第一原理分子动力学模拟,通过研究金属氢固体在低压下的过热极限分析它的热稳定性。在 500~1500 GPa 压力范围内,金属氢存在两个结构近似简并的基态 Cs-IV 和 $Fddd$ ^[42],它们的性质基本类似,这里选取 $Fddd$ 为对象进行讨论(Cs-IV 结构的结果类似,不再赘述)。在 DFT 计算中,电子的交换关联分别取 PBE 泛函和包含范德瓦尔斯相互作用的 vdW-DF 泛函,以考察不同泛函对结果的影响。选取这两个泛函很重要的一个原因是:最近在氢离解区的 Hugoniot 测量显示它们预测的结果与实验结果最接近,并分别界定了理论结果的上、下限^[9]。模拟的晶胞包含 480 个氢原子,第一布里渊区的 k 点采样取 $2 \times 2 \times 2$ 的网格,平面波基矢的截断动能为 600 eV。模拟采用 Z 方法,在 NVE 系综中逐步给系统注入能量,直至发生结构变化,所得到的过热极限温度给出了该结构(亚)稳定性的上界。如图 7 所示,金属氢在 200 GPa 以上具有弱稳定性,且在 300~350 GPa 压力区间内稳定性最好,这可能与压缩导致的紧凑空间中结构的几何关联增强有关。在更低压力下,金属氢的稳定性迅速减弱。在 192 GPa,分子动力学模拟显示金属氢在 100 K 的低温下无法稳定存在。

在其稳定性较好的 315 GPa 压力附近,我们利用晶胞可变的 NEB 方法计算了可能存在的势垒,结果如图 8 所示。图 8 中同时给出了焓和能量的变化曲线,前者反映在压力不变的条件下的相变路径,后

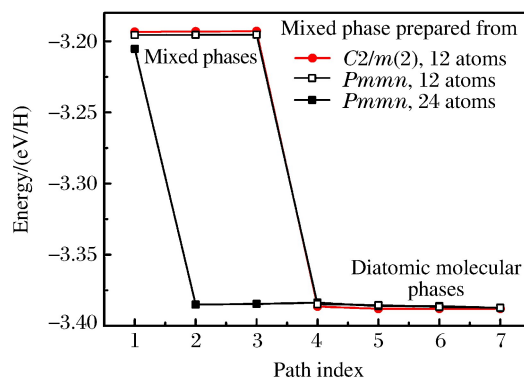


图6 晶胞可变 NEB 方法预测含有 H_3 单元或分子/原子混合相的结构在零压下具有能量平台

Fig. 6 Flat landscape of energy along the NEB path for the structures containing H_3 units or hydrogen molecule/atom mixture at 0 GPa predicted by the cell-variable NEB method

者反映在体积保持不变的条件下情形。显然, 势垒明显存在, 约为 0.03 eV/H , 相当于 348 K 的温度, 与图 7 结果基本一致。需要说明的是, 虽然范德瓦尔斯相互作用对分子晶体有很大的影响, 但 vdW-DF 给出的焓垒与 PBE 的几乎一样。如果忽略 pV 项的贡献, NEB 的结果显示沿相变路径大部分区域其他结构的能量都比 $Fddd$ 结构的金属氢低, 揭示了其亚稳定性的根源主要在于压缩对几何结构的约束效应和 pV 贡献。由以上分析可知, 在室温 300 K 条件下, $Fddd$ 和 Cs-IV 结构的金属氢最多能以亚稳态的形式退火到 250 GPa 。如果要在更低的压力下回收金属氢, 则需要非常低的温度。即便如此, 在零压下由于势垒的缺失, 目前的理论和计算结果均不支持金属氢可在常压下稳定存在这一结论^[42-43, 70-71]。

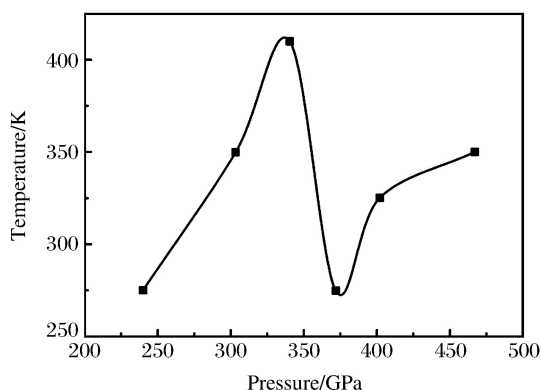


图 7 基于 DFT-PBE 近似的第一原理分子动力学模拟得到的 $Fddd$ 结构金属氢在低压下的过热极限

Fig. 7 Superheating limit of metallic hydrogen in the $Fddd$ structure at low pressure simulated by molecular dynamics with DFT-PBE method

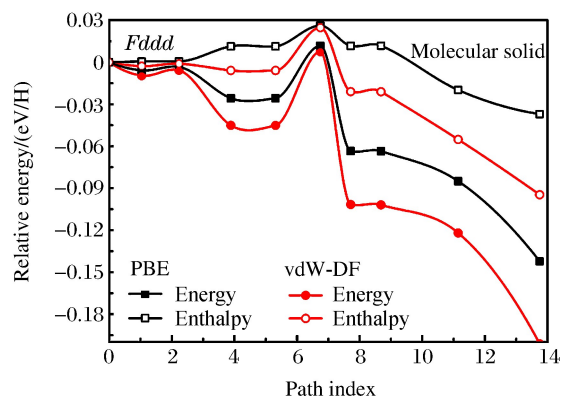


图 8 晶胞可变 NEB 方法计算得到的 315 GPa 压力下 $Fddd$ 结构金属氢与分子晶体间的势垒

Fig. 8 Energy barriers between the $Fddd$ structure of metallic hydrogen and the molecular crystal structure at 315 GPa calculated by cell-variable NEB method

4 实验获取高密度氢的可能途径

虽然金属氢在常压下稳定存在的几率很小, 但在气体行星 (如木星、土星等) 内部的高压环境下, 金属氢是可以大量存在的。在实验室获取金属氢并研究其物理化学性质对理解这些天体的内部结构及演化十分重要^[19]。此外, 虽然我们关于势垒和热稳定性的计算显示“直接”回收金属氢不太可能, 但并不排除其他更为复杂的回收方案。而这些方案的设计需要对金属氢的高压物性有充分的认识 and 了解。

目前实验室尝试获得固态金属氢主要采用 DAC 静态压缩的方法, Dias 等^[27]采取的就是这一技术路线, 但它对金刚石有非常特殊的要求, 也很难进入更高的温度和压力区域。动态压缩方法可以克服静态方法的许多缺点, 例如氢的扩散和金刚石的碎裂问题, 而且可以获得大尺寸的样品。较大尺寸的样品可以有效避免杂质和界面的干扰, 对精确确定块体材料的性质是很重要的^[25]。然而通常所用的绝热冲击压缩方法往往伴随很高的温升^[19], 不适合研究高密度氢的性质。准等熵压缩, 特别是爆磁压缩方式, 由于其温升很低, 且可达到很高的压力, 在俄罗斯的金属氢研究中已经得到了一定的应用。中国工程物理研究院流体物理研究所近年来在该方向上也取得了重要进展, 正积极将这一技术应用于研究氢的金属化。

另一种具有潜力的实验加载手段是联合静压 DAC 和动态压缩的动-静结合加载方法, 它允许进入更宽广的热力学空间^[72-74], 比单独的静态或动态压缩方法更具优势。首先, 利用 DAC 预压缩可以有效地提高样品初始密度, 弥补动态加载难以进入高压固态相区的不足; 其次, 压砧本身可以起到隔离保护作用, 降低样品的强化学活性造成的动高压靶设计和安装难度; 再次, 预压缩靶的初始状态在低温低压区, 便于控制轻元素的扩散, 而动态压缩至高温高压状态的时间很短, 氢没有足够的时间向周围材料扩散, 从而可以避开单纯静高压加载时的样品高压扩散困难; 最后, 预压缩的压力较低, 可以使用较大的金刚石台面和较多的样品材料。动-静结合加载方法是近年来兴起的前沿实验方法。目前, 对动-静结合

方法能进入哪些热力学区域和对初始压力有什么要求等基本问题尚缺少分析研究。利用 Loubeyre 等^[75]建立的 CML 状态方程(CML-EOS),我们对这几个重要问题进行了初步探讨。

CML 是一个跨越固相区、液相区和等离子体区的宽区状态方程^[75],它通过拟合第一原理计算结果,并利用极高温-压力区域的物理渐进条件进行约束得到。CML 宽区状态方程忽略了大部分的相变,仅简单考虑了固-液相界和氢分子离解。它在相界附近表现稍差,但由于大量使用了第一原理的结果进行约束,其整体表现仍旧良好^[75],满足我们当前的定性分析要求。以“DAC+冲击压缩”这一特殊的动-静结合方法为例,图9中给出了 CML 状态方程预测的压缩路径结果。“DAC+冲击”方法相比其他“DAC+动态非冲击压缩”方法具有其终态在物理上是严格定义的优势,只需要精确测定预压条件下的密度和压力,利用质量守恒、动量守恒和能量守恒3个守恒定律,即可严格限定冲击终态的物质状态。而其他方案(例如“DAC+准等熵”)则需要借助流体力学模拟,且最终状态与斜波加载的中间历史紧密相关,因而跨越相界后物质的热力学状态很难确定。

由图9的计算分析可知,在“DAC+冲击”方案中选择不同的预压状态,冲击路径可以进入不同的相空间区域。例如,氢在100 GPa左右的熔化极值已经确定无疑,但其具体位置以及附近是否存在固-固相变仍有争议^[76]。在预压至10 GPa的条件下,冲击 Hugoniot 线将跨过氢分子固体的熔化极值点,这对澄清上述争议、理解高密度氢的软化机制十分重要。另一方面,氢分子的离解线是目前液态高密度氢研究的热点所在,虽然已经获得了一些定性认识,但不同实验、不同理论方法给出的离解线结果差异高达上百吉帕,凸显了我们对高密度氢认识的不充分和目前理论方法的内在缺陷。预压至50 GPa时将使 Hugoniot 线穿越氢分子的离解区域,有助于澄清不同实验和理论结果的争议。更有趣的是,利用冲击绝热线在跨越相界时的特性,对预压至150 GPa的氢进行冲击加载可进入金属氢所处的高密度低温区域,在20 K低温下预压至100 GPa再冲击也能达到同样的效果,这是利用冲击方法获取固体形态的金属氢的一种可行方案。

然而,如图10所示,“预压+冲击”方法并不能进入更高压力的低温区域。此外,由于跨过相界线后的 Hugoniot 温升很快,Hugoniot 线与质子的理想费米气体的简并温区交集甚小,此方法也不适合用于研究这一区域复杂的结构变化和核量子效应,例如高密度氢中可能存在的奇特量子液体^[14,77]或流动固体相^[57]。此时,准等熵加载、“DAC+等熵压缩”或二级 DAC 压砧方法可能是更有效的方案。

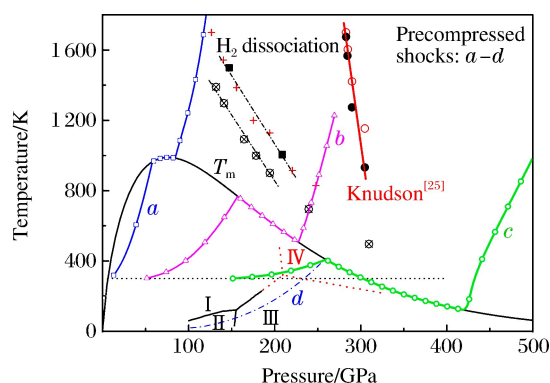


图9 CML 状态方程预估的高密度氢中的“预压+冲击”路径(T_m 为熔化温度)

Fig. 9 Hugoniot of precompressed hydrogen predicted by the CML-EOS model (T_m : melting temperature)

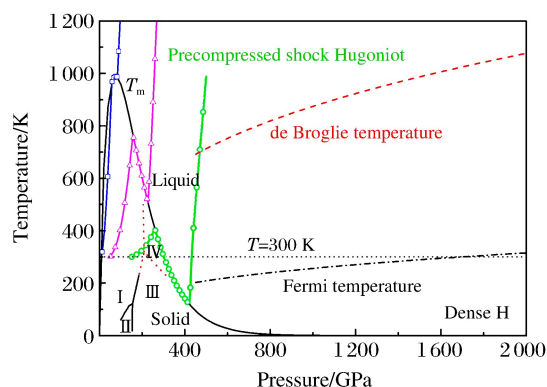


图10 CML 状态方程预估的高密度氢中“预压+冲击”路径的局限性,以及与质子核量子效应的上限温度比较
Fig. 10 Hugoniot of precompressed hydrogen predicted by CML-EOS model and its comparison with the upper temperature limits of quantum effects of protons

5 结论与展望

理解宽广压力和温度范围内物质的结构和变化,进而控制其行为是高压研究的基本出发点和核心

内容,物质在极端压缩状态下呈现出的丰富物理和化学内涵则充分赋予了这一领域强大的内在驱动力,也是研究高密度氢的意义和重要性所在。本文简要回顾了高密氢研究的进展和现状,并分析探讨了其中几个主要问题:复杂的高压结构、低压下的亚稳定性、金属氢的可回收性以及“DAC+冲击”加载方法的评估等。当前实验面临的主要困难是如何进入高密度氢极端的热力学状态,并提高实验结果的精度。在理论方面,DFT 面临的主要问题是交换-关联泛函的准确性问题,而 QMC 则面临计算结果收敛性的合理判断问题。所有这些理论方法都利用了 Born-Oppenheimer 近似将电子与质子的运动解耦后单独求解,如何改进该近似并在相同的理论框架下统一处理电子与质子的关联运动是理论研究下一步的重点发展方向。本文对这些基本问题的回顾、梳理和探讨,将对后续的实验和理论研究提供有益的参考。

参考文献:

- [1] COOPER N G. Challenges in plutonium science [M]. Los Alamos, NM: Los Alamos Science, 2000, 26: 16-23.
- [2] MOORE K T, VAN DER LAAN G. Nature of the $5f$ states in actinide metals [J]. Reviews of Modern Physics, 2009, 81(1): 235-298.
- [3] NEATONAND J B, ASHCROFT N W. Pairing in dense lithium [J]. Nature, 1999, 400(6740): 141-144.
- [4] MA Y, EREMETS M, OGANOV A R, et al. Transparent dense sodium [J]. Nature, 2009, 485(7235): 182-185.
- [5] SILVERA I F. The solid molecular hydrogens in the condensed phase: fundamentals and static properties [J]. Reviews of Modern Physics, 1980, 52(2): 393-452.
- [6] MCMAHON J M, MORALES M A, PIERLEONI C, et al. The properties of hydrogen and helium under extreme conditions [J]. Reviews of Modern Physics, 2012, 84(4): 1607-1653.
- [7] AZADI S, FOULKES W M C. Fate of density functional theory in the study of high-pressure solid hydrogen [J]. Physical Review B, 2013, 88(1): 014115.
- [8] MCMINIS J, CLAYIII R C, LEE D, et al. Molecular to atomic phase transition in hydrogen under high pressure [J]. Physical Review Letters, 2015, 114(10): 105305.
- [9] KNUDSON M D, DESJARLAIS M P. High-precision shock wave measurements of deuterium: evaluation of exchange-correlation functionals at the molecular-to-atomic transition [J]. Physical Review Letters, 2017, 118(3): 035501.
- [10] WIGNER E, HUNTINGTON H B. On the possibility of a metallic modification of hydrogen [J]. The Journal of Chemical Physics, 1935, 3(12): 764-770.
- [11] 冯端. 金属物理学: 第二卷: 相变 [M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [12] ASHCROFT N W. Metallic hydrogen: a high-temperature superconductor? [J]. Physical Review Letters, 1968, 21(26): 1748-1749.
- [13] RICHARDSON C F, ASHCROFT N W. High temperature superconductivity in metallic hydrogen: electron-electron enhancements [J]. Physical Review Letters, 1997, 78(1): 118-121.
- [14] BABAEV E, SUDBØ A, ASHCROFT N W. A superconductor to superfluid phase transition in liquid metallic hydrogen [J]. Nature, 2004, 431(7009): 666-668.
- [15] HEMLEY R J, MAO H K. Phase transition in solid molecular hydrogen at ultrahigh pressures [J]. Physical Review Letters, 1988, 61(7): 857-860.
- [16] RUOFF A L, VANDERBORGH C A. Hydrogen reduction of ruby at high pressure: implication for claims of metallic hydrogen [J]. Physical Review Letters, 1991, 66(6): 754-757.
- [17] MAO H K, HEMLEY R J. Ultrahigh-pressure transitions in solid hydrogen [J]. Reviews of Modern Physics, 1994, 66(2): 671-692.
- [18] LOUBEYRE P, LETOUILLEC R, HAUSERMANN D, et al. X-ray diffraction and equation of state of hydrogen at megabar pressures [J]. Nature, 1996, 383(6602): 702-704.
- [19] NELLIS W J, WEIR S T, MITCHELL A C. Metallization and electrical conductivity of hydrogen in Jupiter [J]. Science, 1996, 273(5277): 936-938.
- [20] NARAYANA C, LUO H, ORLOFF J, et al. Solid hydrogen at 342 GPa: no evidence for an alkali metal [J]. Na-

- ture, 1998, 393(6680): 46-49.
- [21] GONCHAROV A F, GREGORYANZ E, HEMLEY R J, et al. Spectroscopic studies of the vibrational and electronic properties of solid hydrogen to 285 GPa [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2001, 98(25): 14234-14237.
- [22] LOUBEYRE P, OCCELLI F, LETOULLEC R. Optical studies of solid hydrogen to 320 GPa and evidence for black hydrogen [J]. Nature, 2002, 416(6881): 613-617.
- [23] GONCHARENKO I, LOUBEYRE P. Neutron and X-ray diffraction study of the broken symmetry phase transition in solid deuterium [J]. Nature, 2005, 435(7046): 1206-1209.
- [24] EREMETS M I, TROYAN I A. Conductive dense hydrogen [J]. Nature Materials, 2011, 10(12): 927-931.
- [25] KNUDSON M D, DESJARLAIS M P, BECKER A, et al. Direct observation of an abrupt insulator-to-metal transition in dense liquid deuterium [J]. Science, 2015, 348(6242): 1455-1460.
- [26] DALLADAY-SIMPSON P, HOWIE R T, GREGORYANZ E. Evidence for a new phase of dense hydrogen above 325 gigapascals [J]. Nature, 2016, 529(7584): 63-67.
- [27] DIAS R P, SILVERA I F. Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen [J]. Science, 2017, 355(6326): 715-718.
- [28] CHAKRAVARTY S, ROSE J H, WOOD D, et al. Theory of dense hydrogen [J]. Physical Review B, 1981, 24(4): 1624-1635.
- [29] MIN B I, JANSEN H J, FREEMAN A J. Structural properties, superconductivity, and magnetism of metallic hydrogen [J]. Physical Review B, 1984, 30(9): 5076-5083.
- [30] MIN B I, JANSEN H J, FREEMAN A J. Pressure-induced electronic and structural phase transitions in solid hydrogen [J]. Physical Review B, 1986, 33(9): 6383-6390.
- [31] CEPERLEY D M, ALDER B J. Ground state of solid hydrogen at high pressures [J]. Physical Review B, 1987, 36(4): 2092-2106.
- [32] BARBEE T W III, COHEN M L, MARTINS J L. Theory of high-pressure phases of hydrogen [J]. Physical Review Letters, 1989, 62(10): 1150-1153.
- [33] SURH M P, BARBEE T W III, MAILHIOT C. Zero-point motion and the insulator-metal transition in solid molecular hydrogen [J]. Physical Review Letters, 1993, 70(26): 4090-4093.
- [34] EDWARDS B, ASHCROFT N W, LENOSKY T. Layering transitions and the structure of dense hydrogen [J]. Europhysics Letters, 1996, 34(7): 519-524.
- [35] JOHNSON K A, ASHCROFT N W. Structure and bandgap closure in dense hydrogen [J]. Nature, 2000, 403(6770): 632-635.
- [36] PICKARD C J, NEEDS R J. Structure of phase III of solid hydrogen [J]. Nature Physics, 2007, 3(7): 473-476.
- [37] TSE J S, KLUG D D. Evidence from molecular dynamics simulations for non-metallic behaviour of solid hydrogen above 160 GPa [J]. Nature, 1995, 378(6557): 595-597.
- [38] 苟清泉. 金属氢的高压合成机理 [J]. 高压物理学报, 1987, 1(1): 3-6.
- GOU Q Q. Mechanism for the metallization of solid hydrogen under high pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1987, 1(1): 3-6.
- [39] 杨仕清, 苟清泉. 金属氢的六角密堆积结构与能量的全量子力学计算 [J]. 科学通报, 1995, 40(19): 1759-1762.
- [40] 李俊杰, 朱宰万. 超高压下固态氢金属转变的理论研究 [J]. 延边大学学报(自然科学版), 1998, 24(1): 21-29.
- LI J J, ZHU Z W. The theory studies of solid state hydrogen transition to metallic hydrogen under superhigh pressure [J]. Journal of Yanbian University (Natural Science), 1998, 24(1): 21-29.
- [41] 李俊杰, 朱宰万, 金曾孙, 等. 固氢金属化转变压力的理论计算 [J]. 高压物理学报, 2001, 15(3): 215-220.
- LI J J, ZHU Z W, JIN Z S, et al. Theoretical calculation of transformation pressure in solid hydrogen metallization [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(3): 215-220.
- [42] GENG H Y, SONG H X, LI J F, et al. High-pressure behavior of dense hydrogen up to 3.5 TPa from density functional theory calculations [J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(6): 063510.
- [43] STRAUS D M, ASHCROFT N W. Self-consistent structure of metallic hydrogen [J]. Physical Review Letters, 1977, 38(8): 415-418.
- [44] NATOLI V, MARTIN R M, CEPERLEY D M. Crystal structure of atomic hydrogen [J]. Physical Review Let-

- ters, 1993, 70(13):1952-1955.
- [45] NATOLI V, MARTIN R M, CEPERLEY D. Crystal structure of molecular hydrogen at high pressure [J]. Physical Review Letters, 1995, 74(9):1601-1604.
- [46] BIERMANN S, HOHL D, MARX D. Quantum effects in solid hydrogen at ultra-high pressure [J]. Solid State Communications, 1998, 108(6):337-341.
- [47] HOWIE R T, GUILLAUME C L, SCHELER T, et al. Mixed molecular and atomic phase of dense hydrogen [J]. Physical Review Letters, 2012, 108(12):125501.
- [48] HOWIE R T, SCHELER T, GUILLAUME C L, et al. Proton tunneling in phase IV of hydrogen and deuterium [J]. Physical Review B, 2012, 86(21):214104.
- [49] LABET V, HOFFMANN R, ASHCROFT N W. A fresh look at dense hydrogen under pressure. III. two competing effects and the resulting intra-molecular H-H separation in solid hydrogen under pressure [J]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 136(7):074503.
- [50] LABET V, HOFFMANN R, ASHCROFT N W. A fresh look at dense hydrogen under pressure. IV. two structural models on the road from paired to monatomic hydrogen, via a possible non-crystalline phase [J]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 136(7):074504.
- [51] GENG H Y, WU Q. Predicted reentrant melting of dense hydrogen at ultra-high pressures [J]. Scientific Reports, 2016, 6(1):36745.
- [52] WANG Z, WANG H, TSE J S, et al. Stabilization of H_3^+ in the high pressure crystalline structure of H_nCl ($n=2-7$) [J]. Chemical Science, 2015, 6(1):522-526.
- [53] CHEN Y, GENG H Y, YAN X, et al. Prediction of stable ground-state lithium polyhydrides under high pressures [J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56(7):3867-3874.
- [54] GENG H Y, HOFFMANN R, WU Q. Lattice stability and high pressure melting mechanism of dense hydrogen up to 1.5 TPa [J]. Physical Review B, 2015, 92(10):104103.
- [55] GENG H Y. Accelerating *ab initio* path integral molecular dynamics with multilevel sampling of potential surface [J]. Journal of Computational Physics, 2015, 283(1):299-311.
- [56] JONES M D, CEPERLEY D M. Crystallization of the one-component plasma at finite temperature [J]. Physical Review Letters, 1996, 76(24):4572-4575.
- [57] GENG H Y, WU Q, SUN Y. Prediction of a mobile solid state in dense hydrogen under high pressures [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(1):223-228.
- [58] CHEN J, LI X Z, ZHANG Q, et al. Quantum simulation of low temperature metallic liquid hydrogen [J]. Nature Communications, 2013, 4:2064.
- [59] DASH J G. History of the search for continuous melting [J]. Reviews of Modern Physics, 1999, 71(5):1737-1743.
- [60] HAN S, CHOI M Y, KUMAR P, et al. Phase transitions in confined water nanofilms [J]. Nature Physics, 2010, 6(9):685-689.
- [61] HUBBARD W B. Interiors of the giant planets [J]. Science, 1981, 214(4517):145-149.
- [62] SAUMON D, CHABRIER G. Fluid hydrogen at high density; pressure ionization [J]. Physical Review A, 1992, 46(4):2084-2100.
- [63] LORENZEN W, HOLST B, REDMER R. First-order liquid-liquid phase transition in dense hydrogen [J]. Physical Review B, 2010, 82(19):195107.
- [64] PIERLEONI C, MORALES M A, RILLO G, et al. Liquid-liquid phase transition in hydrogen by couple deelectron-ion Monte Carlo simulations [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016, 113(18):4953-4957.
- [65] MAZZOLA G, SORELLA S. Distinct metallization and atomization transitions in dense liquid hydrogen [J]. Physical Review Letters, 2015, 114(10):105701.
- [66] DZYABURA V, ZAGHOO M, SILVERA I F. Evidence of a liquid-liquid phase transition in hot dense hydrogen [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, 110(20):8040-8044.
- [67] OHTA K, ICHIMARU K, EINAGA M, et al. Phase boundary of hot dense fluid hydrogen [J]. Scientific Reports, 2015, 1(1):16560.
- [68] EREMETS M I, TROYAN I A, DROZDOV A P. Low temperature phase diagram of hydrogen at pressure up to 380 GPa; a

- possible metallic phase at 360 GPa and 200 K [J/OL]. (2016-01-18)[2017-11-14]. <http://arxiv.org/abs/1601.04479>.
- [69] ZAGHOO M, SALAMAT A, SILVERA I F. Evidence for a first-order phase transition to metallic hydrogen [J]. *Physical Review B*, 2016, 93(15):155128.
- [70] BROVMAN E G, KAGAN Y, KHOLAS A. Structure of metallic hydrogen at zero pressure [J]. *Soviet Journal of Experimental & Theoretical Physics*, 1972, 34(6):1300-1315.
- [71] BROVMAN E G, KAGAN Y, KHOLAS A. Properties of metallic hydrogen under pressure [J]. *Soviet Journal of Experimental & Theoretical Physics*, 1972, 35(4):783-787.
- [72] LOUBEYRE P, CELLIERS P M, COLLINS G W, et al. Coupling static and dynamic compressions: first measurements in dense hydrogen [J]. *High Pressure Research*, 2004, 24(1):25-31.
- [73] JEANLOZ R, CELLIERS P M, COLLINS G W, et al. Achieving high-density states through shock-wave loading of precompressed samples [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 104(22):9172-9177.
- [74] CHEN Y M, CHEN X R, WU Q, et al. Compression and phase diagram of lithium hydrides at elevated pressures and temperatures by first-principles calculation [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, 49(35):355305.
- [75] CAILLABET L, MAZEVET S, LOUBEYRE P. Multiphase equation of state of hydrogen from *ab initio* calculations in the range 0.2 to 5 g/cc up to 10 eV [J]. *Physical Review B*, 2011, 83(9):094101.
- [76] ZHA C S, LIU H, TSE J S, et al. Melting and high *P-T* transitions of hydrogen to 300 GPa [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(7):075302.
- [77] CHAKRAVARTY S, ASHCROFT N W. Ground state of metallic hydrogen [J]. *Physical Review B*, 1978, 18(9):4588-4597.

On the Novel Structure and Metallization of Hydrogen under High Pressure

GENG Huayun, SUN Yi

(*National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics,
Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621999, China*)

Abstract: Hydrogen under extremely compressed conditions exhibits extraordinary richness in physics and chemistry. Its structural transitions and phase diagram are fundamental for understanding the high pressure behavior of condensed matters, and also for important applications in astrophysics and material science. In this paper, we reviewed the research progress on metallic hydrogen since it was proposed until to very recent years. Several key issues and possible future progress about dense hydrogen are analyzed and summarized. With density functional theory calculations and a model analysis using an equation of states, we explored and demonstrated: (1) the complex and novel atomic structures of dense hydrogen; (2) the novel behaviors of hydrogen molecules near the dissociation region; (3) the stability of metallic hydrogen under pressure and the possibility of recovery to zero pressure; (4) the advantages and disadvantages of the “DAC+shock” experimental method to achieve metallic hydrogen. Our results showed that it is impossible to quench the high pressure phases of metallic hydrogen to ambient conditions. The complex behaviors of dense hydrogen present as a great challenge for both experimental and theoretical studies, especially near the dissociation of hydrogen molecules, where sharp discrepancies were unveiled, implying that much effort is still required to improve the state-of-the-art experimental and many-body theoretical methods.

Keywords: metallic hydrogen; structure and phase diagram; quantum solid and liquid; high pressure

氧族氢化物的压致金属化与奇异超导电性*

孙莹¹, 钟鑫^{1,2}, 吕健¹, 马琰铭¹

(1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012;
2. 吉林师范大学功能材料物理与化学教育部重点实验室, 吉林 四平 136000)

摘要: 富氢化合物在目前实验所能达到的压力范围内有望实现金属化, 是潜在的具有高超导临界温度的材料。实验和理论研究均发现高压下 S-H 化合物的超导临界温度高达 203 K, 创造了高温超导的新纪录, 掀起了新一轮富氢化合物超导电性研究的热潮。本文主要介绍近年来关于氧族氢化物的压致金属化和奇异超导电性研究, 对比分析氧族富氢化合物高压行为的异同。氧族元素的最外层电子排布相同, 但原子质量和电负性的差异巨大, 导致形成的富氢化合物在化学配比、结构、化学成键以及超导电性来源上存在较大差别。S-H 和 Se-H 化合物的超导电性主要源自与氢原子拉伸振动模式相关的强电子-声子耦合, 而 Te-H 和 Po-H 化合物中对超导电性贡献最大的是氢原子的切向振动模式。

关键词: 高压; 氧族氢化物; 晶体结构; 超导电性

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

自 1911 年荷兰科学家 Onnes^[1] 发现汞的超导现象, 百余年来科学家们对超导体的研究日益深入, 寻找室温超导体一直是物理和材料领域的研究热点。图 1 简要总结了百年来超导材料的发展历程。可见, 20 世纪末相继发现的铜基超导体和铁基超导体发展迅猛; 然而它们的超导机制仍然未知, 超导临界温度(T_c)较低, 且难以大规模广泛应用, 距离可实际应用的室温超导体还有很长一段距离。因此, 有必要在超导机制较清晰的传统超导体中继续寻找具有较高 T_c 的超导体。

根据 Bardeen-Cooper-Schrieffer(BCS)理论^[2], 物质的 T_c 正比于德拜温度, 而德拜温度与原子质量成反比, 因此理论上原子质量最小的氢可能具有很高的 T_c 。然而, 常压下固态氢为分子晶体, 且为绝缘体, 不可能是超导材料。压力可以从根本上改变材料的物理和化学性质。早在 1935 年, Wigner 等^[3] 就提出氢分子晶体在高压下可以转变为原子晶体, 呈现金属状态, 即金属氢; 1968 年, Ashcroft^[4] 提出金属氢很可能是室温超导体; 2007 年, Zhang 等^[5] 通过理论计算预言, 450 GPa 压力下金属氢的 T_c 为 242 K; 目前, 氢的高压实验实现的最高压力约 388 GPa^[6], 仍然没有得到氢金属化的直接证据。

2004 年, Ashcroft^[7] 提出富氢化合物是潜在的高温超导体, 其金属化压力将远低于单质氢的金属化压力。以第四主族氢化物为例, SiH_4 、 GeH_4 和 SnH_4 中的 H 原子因受第四主族元素的“化学预压缩”, 在较小的压力下即可实现金属化。同时, 富氢化合物中 H 的含量较高, 一旦实现金属化, 有望像金属氢一样具有较高的 T_c 。然而, 富氢化合物的种类繁多, 高压行为非常复杂, 选择何种富氢化合物开展高压实验研究是该领域的难点。2014 年, Li 等^[8] 在 BCS 理论框架下通过理论计算预言高压金属相 H_2S 是潜在的高温超导体, 在 160 GPa 压力下其 T_c 可达 80 K。受此结果启发, 2015 年德国马普所的 Drozdov

* 收稿日期: 2017-08-11; 修回日期: 2017-09-01

基金项目: 国家自然科学基金(11534003, 11604117); 科学挑战专题(TZ2016001)

作者简介: 孙莹(1994—), 女, 硕士, 主要从事高压下新型高温超导材料设计与超导电性研究。

E-mail: sy@calypso.cn

通信作者: 吕健(1984—), 男, 博士, 讲师, 主要从事凝聚态物质结构预测方法发展与物性研究。

E-mail: lvjian@calypso.cn

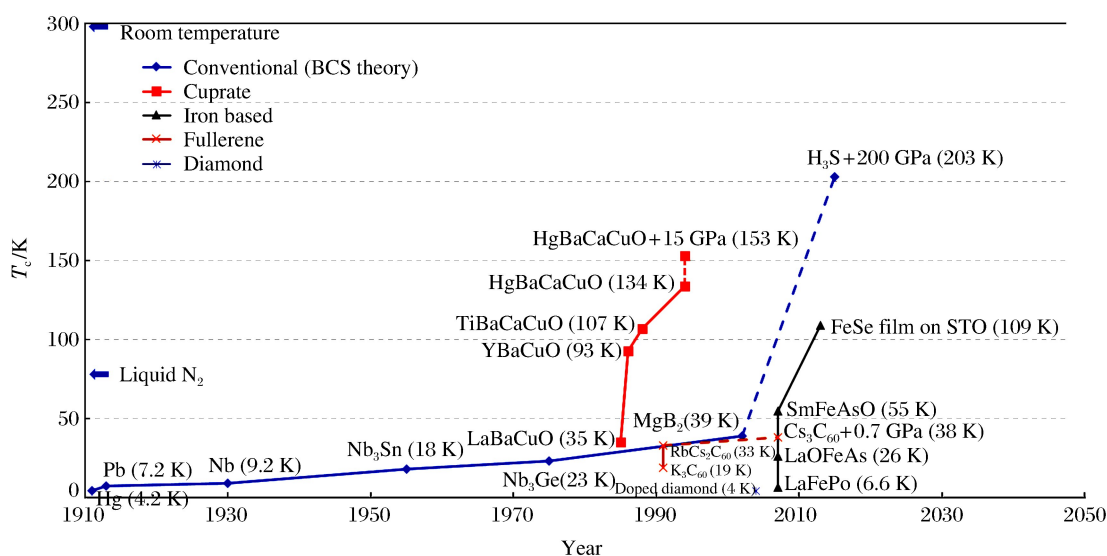


图1 超导材料发展时间线(1911—2017年)

Fig. 1 Timeline of superconducting materials (From 1911 to 2017)

等^[9]开展了S-H体系的高压超导实验,证实了Li等的理论预言,并创造了203 K的 T_c 新纪录。随后科研工作者们围绕高压S-H化合物的合成路径和超导机制进行了大量研究^[10-17],在相关氢化物中寻找新的高温超导体再次引起了人们的广泛关注^[18-47]。

化学元素氧(O)、硒(Se)、碲(Te)、钋(Po)与硫(S)同属周期表第VI主族,有相同的价电子数。理论研究表明,只有当环境压力高于6 TPa时, H_2O 才能实现金属化,因此兆帕压力下 H_2O 没有热力学稳定的低温金属相^[48];但是,兆帕压力下O之外的氧族氢化物均发生了金属化^[17,19,26-27],其中 H_3Se ^[19,49]和 H_4Te ^[26]的理论 T_c 在100 K左右。与S和Se相比,Te和Po的原子核较大,电负性较弱,意味着同一主族的不同元素会表现出不同的化学性质。例如: H_2S ^[50]和 H_2Se ^[51]在常压下可以以气态或固态形式稳定存在;而 H_2Te 则不然,气态的 H_2Te 分子非常不稳定,当温度高于 $-2^\circ C$ 时很快分解为单质^[52]。由此可见,不同氧族元素对应的氢化物在高压下的晶体结构、稳定性、原子间的相互作用、金属化及超导电性不尽相同。

本文介绍近年来取得的氧族氢化物压致金属化和奇异超导电性研究进展,对比分析氧族氢化物在化学配比、结构、化学成键、超导电性上的异同,总结规律,明确氧族元素的固有属性(如原子半径、原子质量、电负性等)对相应氢化物高压超导行为的影响,为设计高压下新型高温超导材料提供参考。

1 高压下氧族氢化物的结构和超导电性

1.1 S-H体系

常压下 H_2S 是典型的分子晶体^[50,53]。随着环境压力的升高, H_2S 经历高压相变^[54-57],高压相的晶体结构是 H_2S 相关研究的重点^[58-63]。早期理论研究^[60]认为,高压下 H_2S 在金属化之前分解为单质硫和固态氢, H_2S 不具有超导电性。2014年,Li等^[8]利用自主研发的结构预测软件CALYPSO(Crystal Structure Analysis by Particle Swarm Optimization)^[64-65]对 H_2S 在10~200 GPa压力区间的结构进行预测,提出了两个能量稳定且具有金属性的新高压相 $P-1$ 和 $Cmca$,并首次预言高压下 H_2S 的高温超导电性,此外基于BCS理论的第一性原理,计算得到158 GPa下 $P-1$ 结构的 T_c 为60 K,160 GPa下 $Cmca$ 结构的 T_c 为82 K。在这一预测工作的启发下,Drozdov等^[9]开展了S-H体系的高压超导实验研究,发现S-H体系在高压下呈现两个超导态,其中低温高压下测得的 T_c 与Li等^[8]的计算数据基本吻合,而室温退火后测得的 T_c 达到惊人的203 K。

2011 年, Strobel 等^[66] 在高压下合成了 $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$ 。随后, Duan 等^[10] 研究了 $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$ 的压致金属相和超导电性, 理论预言了 H_3S 的两个高压相结构 $R3m$ 和 $Im-3m$ (在 $Im-3m$ 结构中, S 原子和 H 原子的 Wyckoff 位置分别为 $2a$ (0.5, 0.5, 0.5) 和 $6b$ (0, 0.5, 0.5)), 每个 S 原子周围有 6 个 H 原子, 如图 2(a) 所示, 图 2(b) 中 x_{H_2} 表示 H_2 在分解产物 $\text{H}_2 + \text{S}$ 中的摩尔分数, 得到 $R3m$ 和 $Im-3m$ 相在 130 和 200 GPa 下的 T_c 分别为 160 和 200 K。对压致 H_2S 203 K 高温超导电性的一种解释是: 高压下 H_2S 分解为单质 S 和 H_3S ^[17], 超导电性源自 H_3S 。随后理论研究人员系统分析了 S-H 化合物的更多化学计量比^[11-13, 17], 结合 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 数据^[67], 证实了压致 H_2S 中存在 $Im-3m$ 相的 H_3S 。除了对压致 H_2S 的电学性质进行测量, 最近人们还成功观测到另一项关键性质——迈斯纳效应, 进一步证实了高压下硫化氢的高温超导电性^[68]。目前, S-H 化合物的结构和超导电性仍然是高温超导研究领域的热点。理论预言, 在 250 GPa 压力下用其他元素替换 $Im-3m$ 结构 H_3S 中的 S 原子, 可以将 T_c 提高至 280 K^[69]。在其他氧族氢化物的理论研究中, 同样发现了高温超导电性, 其中 H_3Se ^[19] 和 H_4Te ^[26] 的 T_c 高达 100 K 左右。

1.2 Se-H 体系

2016 年 Zhang 等^[19] 对 0~300 GPa 压力范围内 H_xSe ($x=1/3, 1/2, 1, 2, 3, 4, 5$) 体系进行了系统的理论结构预测, 探索了其高压相结构的电子性质。研究表明: 当压力高于 120 GPa 时, HSe_2 和 H_3Se 可以稳定存在; 当压力高于 249 GPa 时, 除了 HSe_2 和 H_3Se 外, HSe 也可以稳定存在, 且最稳定的化学计量比由 HSe_2 变为 HSe 。最富氢的 H_3Se 和 H_3S 具有相同的晶体结构, 它们在 166 GPa 时开始稳定。电子性质计算表明: H_3Se 、 HSe 和 HSe_2 均出现了超导电性, 当赝势参数 $\mu^* = 0.10$ 时, H_3Se (250 GPa, $Im-3m$)、 HSe (250 GPa, $P4/nmm$) 和 HSe_2 (300 GPa, $C2/m$) 的 T_c 分别为 110、40 和 5 K。Flores-livas 等^[70] 也对 Se-H 体系进行了理论研究, 同样报道了 H_3Se 的高温超导电性。

1.3 Te-H 体系

2016 年 Zhong 等^[26] 在 0~300 GPa 压力范围内对 H_xTe_y ($x=1, 2, \dots, 8; y=1, 2, 3$) 体系的结构和性质进行了系统研究, 发现除了最稳定的 HTe 配

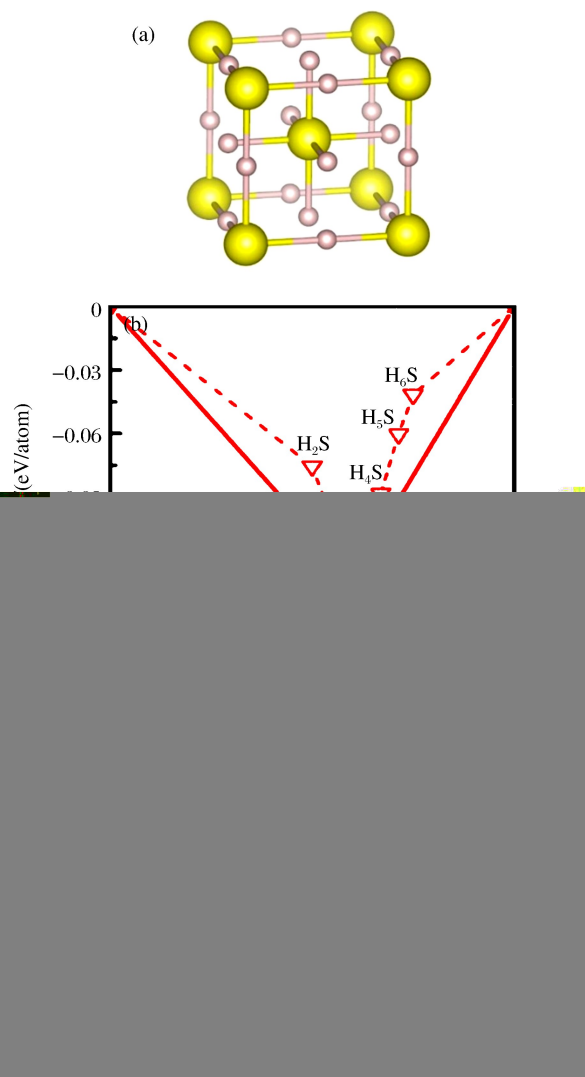


图 2 (a) $Im-3m$ 相 H_3S 的晶体结构, 小球表示 H 原子; (b) 150 GPa 压力下 H_xS ($x=2, 3, 4, 5, 6$) 化合物相对于单质 H_2 和单质 S 分解的形成焓凸包图^[17]; (c) 不包含靶材特征峰的压致 H_2S 的 XRD 谱^[67] (图中显示了 H_3S 的 $Im-3m$ 相和单质 S 的 β -Po 结构在 170 GPa 压力下的 XRD 谱, 星号表示不属于样品的峰, 空心圆标识的峰位对应高压下单质硫的第 IV 相)

Fig. 2 (a) Crystal structure of H_3S with $Im-3m$ symmetry. The small ball indicates hydrogen. (b) Predicted formation enthalpies of H_xS ($x=2, 3, 4, 5, 6$) with respect to decomposition into S and H_2 under 150 GPa^[17]. (c) Integrated XRD patterns obtained with subtraction of the background for H_2S . The patterns of $Im-3m$ H_3S and β -Po elemental sulfur at 170 GPa are shown in the experimentally obtained patterns. The asterisks indicate the peaks that do not belong to the sample and the open circles indicate a reflection from the high-pressure phase IV of the elemental sulfur^[67].

此外,还存在两个在 S-H 和 Se-H 化合物中无法稳定存在的富氢化学计量比,即 H_4Te 和 H_5Te_2 ,二者都是金属相。 H_4Te 的 $P6/mmm$ 结构在 162 GPa 时开始稳定存在,234 GPa 时相变为 $R-3m$ 结构;当压力高于 165 GPa 时, H_5Te_2 具有 $C2/m$ 结构。 HTe 、 H_4Te 和 H_5Te_2 中主要为离子键,H 的子体系分别由纯 H_2 单元、 H^- 与 H_2 单元的混合相,以及 H^- 与 H_3 单元的混合相组成, T_c 分别为 95 K(电声耦合常数 $\lambda=1.461$,170 GPa)、63 K($\lambda=0.923$,270 GPa)和 58 K($\lambda=1.135$,200 GPa)。电声耦合常数 λ 主要来源于中频区 H 原子切向振动模式的贡献,本质上不同于 S-H 和 Se-H 化合物,后两者的 λ 主要来源于高频区 H 原子拉伸振动模式的贡献。

1.4 Po-H 体系

2015 年 Liu 等^[27]在 0~300 GPa 压力范围内对 H_xPo ($x=1,2,\dots,6$) 体系的高压行为进行了系统研究,发现 HPo 和 H_2Po 分别在不同的压力范围内稳定存在。当压力高于 137 GPa 时,可以得到富氢稳定化学计量比 H_4Po ,空间群为 $C2/c$;该结构中 H 的子体系由纯 H_2 单元组成,200 GPa 时 T_c 为 41~47 K($\lambda=1.08$)。当压力高于 196 GPa 时,可以得到更富氢的稳定化学计量比 H_6Po ,空间群为 $C2/m$;该结构中 H 的子体系同样由纯 H_2 单元组成,然而 200 GPa 时其 T_c 仅为 2~5 K($\lambda=0.43$),分析认为可能与费米面处较低电子占据有关。

2 氧族氢化物高压超导行为的异同

虽然同主族元素的价电子层排布相同,但是原子质量和电负性的差异导致其化合物在化学配比、结构和化学成键上有本质的区别。为了较直观地探讨氧族氢化物在化学配比上的异同,下面对现有的关于高压氧族氢化物的理论研究^[17,19,26-27]进行总结,对比分析氧族氢化物高压行为的异同。

图 3(a)为氧族氢化物 H_xM_y ($x=1,2,\dots,8$; $y=1,2,3$; $\text{M}=\text{S}^{[17]}, \text{Se}^{[19]}, \text{Te}^{[26]}, \text{Po}^{[27]}$) 相对于固态氢 (H_2) 和单质 M 的形成焓(ΔH)凸包图,其中零刻度以下的点代表该化学配比相对于图中已知的任何分解路径稳定存在。对比发现,受非氢元素的原子半径、原子质量及电负性等固有属性的影响,高压氧族氢化物的稳定化学计量比全然不同。对于 Se-H、Te-H 和 Po-H 化合物,300 GPa 压力下相同的稳定化学计量比只有 HM ;对于 S-H 和 Se-H 化合物,相同的富氢化学计量比为 H_3M ,它们在 200 GPa 压力下的构型相同,如图 3(b)所示;对于 Te-H 和 Po-H 化合物,相同的富氢化学计量比为 H_4M 。这些高压相的 T_c 随压力变化的趋势也不尽相同。对于具有较高 T_c 的结构—— H_3S 的 $Im-3m$ 相、 H_3Se 的 $Im-3m$ 相、 H_4Te 的 $P6/mmm$ 相和 H_4Po 的 $C2/c$ 相,其稳定压力区间如图 3(b)所示,接下来的讨论将围绕它们展开。

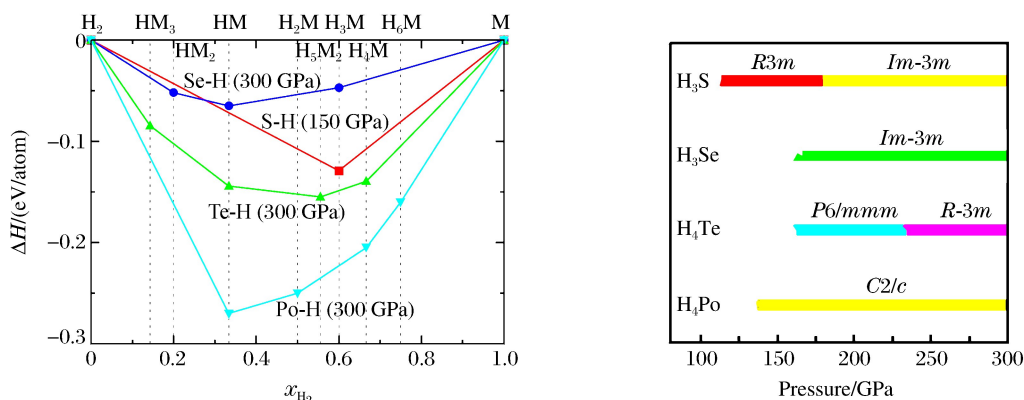


图 3 (a) 氧族氢化物 S-H^[17]、Se-H^[19]、Te-H^[26]、Po-H^[27] 的形成焓凸包图;

(b) 氧族氢化物中富含氢且具有较高 T_c 的化学计量比的稳定压力区间

Fig. 3 (a) Formation enthalpies of various chalcogen hydrides (S-H^[17], Se-H^[19], Te-H^[26], Po-H^[27]) with respect to decomposition into constituent elemental solids under pressure; (b) Pressure ranges in which the corresponding structures of different hydrogen-rich stoichiometries with high T_c are stabilized

图 4 给出了 200 GPa 压力下氧族富氢化合物 H_3S 、 H_3Se 、 H_4Te 和 H_4Po 的晶体结构。 H_3S 和 H_3Se 的构型相同,其中 H 原子与 S 原子及 Se 原子形成强共价键。受非氢元素原子半径的影响,S—H 和 Se—H 共价键键长分别为 0.149 2 和 0.157 4 nm。而在 H_4Te 和 H_4Po 中,H 原子以准分子氢的形式存在,Te/Po 与 H 之间主要形成离子键。Po 原子对 H 的子体系的预压作用强于 Te 原子,导致 H_4Te 和 H_4Po 的 H_2 单元中 H 原子间距分别为 0.085 4 和 0.081 8 nm,比常温常压下 H_2 分子的键长 (0.074 nm) 长,其原因在于每个 H_2 单元都从非氢原子 (Te、Po) 获得电子,这些额外电子占据 H_2 分子的反键轨道 σ^* ,导致分子内部的键长变长。高压氢化物中,这种电荷转移并不罕见,是形成准 H_2 分子单元的先决条件,例如 LiH_n ($n=2,6,8$)^[71]、 CaH_6 ^[72]、 GeH_4 ^[73] 和 SnH_4 ^[74-75] 中均出现此现象。

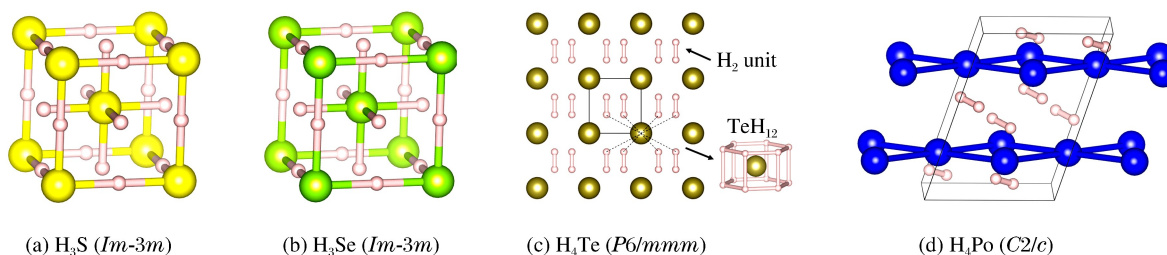


图 4 200 GPa 压力下氧族富氢化合物的稳定结构 (小球和大球分别代表氢原子和氧族原子)

Fig. 4 Structures of hydrogen-rich chalcogen hydrides under 200 GPa

(Small and large spheres represent H and chalcogen atoms.)

随着氧族元素原子质量的增大,高压下稳定富氢化合物的化学成键明显分为两类:(1) 以氧族原子与 H 原子之间的强共价键为主,如 H_3S 和 H_3Se ; (2) 以氧族原子与准 H_2 分子单元之间的离子键为主,如 H_4Te 和 H_4Po 。这种分类在氧族富氢化合物的超导机制上亦有所体现。

通过计算声子和电声耦合 (Electron-Phonon Coupling, EPC) 作用,可以研究相应材料的动力学稳定性和超导电性。 H_3S 、 H_3Se 、 H_4Te 和 H_4Po 的声子谱都没有虚频,说明它们是动力学稳定的。图 5 汇总了 200 GPa 下 H_3S ^[10]、250 GPa 下 H_3Se ^[19]、170 GPa 下 H_4Te ^[26] 和 200 GPa 下 H_4Po ^[27] 的电声耦合谱函数 $\alpha^2 F(\omega)$ 和积分后的 $\lambda(\omega)$,当 $\mu^*=0.10$ 时,相应的 T_c 依次为 204、110、95 和 47 K,电声耦合常数分别为 2.19、1.10、1.46 和 1.08。四者的电声耦合常数和 T_c 并非严格的线性关系。

H_3S 与 H_3Se 的结构相同 (见图 4(a) 和图 4(b)),但是二者的电声耦合谱函数有较大差别 (见图 5),后者的电声耦合常数和 T_c 低于前者。 H_3S 和 H_3Se 的电声耦合常数主要来自于高频区 (30~50 THz) H 原子拉伸振动模式的贡献。Se 的原子质量比 S 大,使得 Se 原子的声子振动频率低于 S 原子;Se 的原子半径也比 S 大,相较于 S—H 共价键,Se—H 共价键的强度相对较弱,Se 原子和 H 原子的振动频率倾向于分布在不同的频段,高频区振动模式减少,导致 H_3Se 的电声耦合谱函数整体低于 H_3S ;此外,原子半径较大的 Se 原子对 H 的子体系有更强的预压作用,导致 H 原子拉伸振动模式的频率增强,向更高频区 (55~75 THz) 移动,而 H_3Se 中更高频区 H 原子的拉伸振动模式对电声耦合常数的贡献很小,仅占总电声耦合常数的 9%。综上所述,相比于 H_3S , H_3Se 中高频区 H 原子的拉伸振动模式减少并蓝移,电声耦合谱函数整体低于 H_3S ,导致 H_3Se 的电声耦合强度较弱。

对于 $P6/mmm\text{-H}_4\text{Te}$:低频振动模式 (低于 10 THz) 主要源自质量较大的 Te 原子,占总电声耦合常数的 22%;高频区 (70~80 THz) 主要与准 H_2 分子单元的拉伸振动模式有关,占总电声耦合常数的 5%;中频区 (10~50 THz) 与 H 原子和 Te 原子的切向振动有关,对电声耦合起主要作用,占总电声耦合常数的 72%。与 $P6/mmm\text{-H}_4\text{Te}$ 结构类似, $C2/c\text{-H}_4\text{Po}$ 的电声耦合主要源于低频 Po 原子以及中频 H 原子和 Po 原子的切向振动,准 H_2 分子单元的高频振动模式对电声耦合常数的贡献仅占 3%。以上结果表明,由 H 原子主导的中频声子振动和 Te/Po 原子主导的低频声子振动对 H—Te/H—Po 体系的电声耦合起决定性作用。体系中质量较大的 Te/Po 原子使声子振动模式发生软化,这正是产生强电声耦合现象的原因^[26],该超导机制在含有 H_2/H_3 分子单元的化合物 (如 SnH_4 ^[74] 和 CaH_6 ^[72]) 中并不罕见。

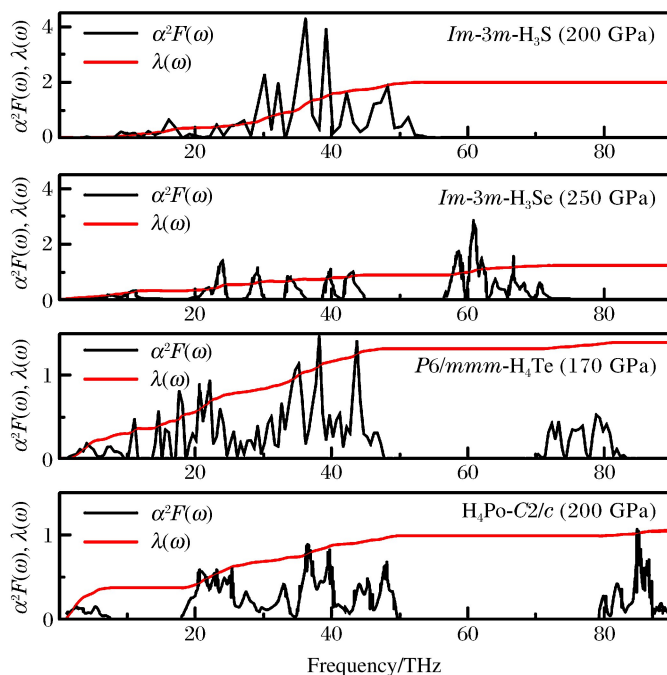


图 5 高压下氧族富氢化合物的电声耦合谱函数 $\alpha^2 F(\omega)$ 和积分后的 $\lambda(\omega)$

Fig. 5 Calculated Eliashberg EPC spectral function $\alpha^2 F(\omega)$ and its integral $\lambda(\omega)$ of hydrogen-rich chalcogen hydrides under high pressure

3 结论与展望

富氢化合物被认为是可在实验所能达到的压力范围内实现金属化并具有较高 T_c 的超导体候选材料。本文总结了高压下氧族氢化物的高压行为,对比分析了化学配比、结构、化学成键和超导电性的异同。通过对比发现,随着氧族元素原子质量的增大,氧族富氢化合物的稳定化学计量比和化学成键明显分为两类。S 和 Se 的原子质量和原子半径较小,电负性较强,高压下稳定存在富含氢的 H_3M 配比,H 原子与 S/Se 原子之间形成强共价键。由于 Se 的原子质量比 S 高,原子半径比 S 大,使得 H_3Se 中的声子振动整体弱于 H_3S ,H 原子的拉伸振动模式蓝移,电声耦合常数相对于 H_3S 明显减弱。另一方面,Te 和 Po 的原子质量和原子半径较大,电负性与 H 原子接近,它们转移部分电子给 H,H 得到的额外电子占据 H 分子的反键轨道,H 与 H 之间主要形成共价键,H 与 Te/Po 原子之间主要形成离子键,大质量的 Te/Po 原子使声子振动模式发生软化,体系中存在较强的电声耦合作用。

对比两组氢化物的高压超导行为可以发现:以 H 原子为主的 H_3S 和 H_3Se 在高压下的 T_c 较高,电声耦合主要源自 H 原子的拉伸振动模式;而以准 H_2 分子单元为主的 H_4Te 和 H_4Po ,其电声耦合主要源于中频区 H 原子的切向振动模式,高频区准 H_2 分子单元主导的 H 原子拉伸振动模式对电声耦合的贡献极小,因此即使 H_4Te 和 H_4Po 的电声耦合常数可以与 H_3Se 相比拟,它们在高压下的 T_c 仍然较低。然而基于热力学稳定性的考虑,额外电子占据氢分子的反键轨道可以大幅度降低体系能量,使富氢化合物趋于稳定,因此准 H_2/H_3 分子单元或者其他氢分子单元的存在允许结构中容纳更多的 H 原子,可以沿这一思路设计更富氢的高温超导体。

本文只讨论了氧族氢化物的压致金属化和高温超导电性,得出的结论并不完全适用于其他主族元素和过渡金属的富氢化合物。富氢化合物的种类繁多,在高压下的行为各异,有待人们进一步深入探索。

参考文献:

- [1] ONNES H K. The resistance of pure mercury at helium temperatures [J]. Communications Physical Laboratory University of Leiden, 1911, 12(120): 1.
- [2] BARDEEN J, COOPER L N, SCHRIEFFER J R. Theory of superconductivity [J]. Physical Review, 1957, 108(5): 1175-1204.
- [3] WIGNER E, HUNTINGTON H B. On the possibility of a metallic modification of hydrogen [J]. The Journal of Chemical Physics, 1935, 3(12): 764-770.
- [4] ASHCROFT N W. Metallic hydrogen; a high-temperature superconductor? [J]. Physical Review Letters, 1968, 21(26): 1748-1749.
- [5] ZHANG L J, NIU Y L, LI Q, et al. *Ab initio* prediction of superconductivity in molecular metallic hydrogen under high pressure [J]. Solid State Communications, 2007, 141(11): 610-614.
- [6] DALLADAY-SIMPSON P, HOWIE R T, GREGORYANZ E. Evidence for a new phase of dense hydrogen above 325 gigapascals [J]. Nature, 2016, 529(7584): 63-67.
- [7] ASHCROFT N W. Hydrogen dominant metallic alloys: high temperature superconductors? [J]. Physical Review Letters, 2004, 92(18): 187002.
- [8] LI Y, HAO J, LIU H, et al. The metallization and superconductivity of dense hydrogen sulfide [J]. The Journal of Chemical Physics, 2014, 140(17): 174712.
- [9] DROZDOV A P, EREMETS M I, TROYAN I A, et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system [J]. Nature, 2015, 525(7567): 73-76.
- [10] DUAN D F, LIU Y X, TIAN F B, et al. Pressure-induced metallization of dense $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$ with high- T_c superconductivity [J]. Scientific Reports, 2014, 4: 6968.
- [11] BERNSTEIN N, HELLBERG C S, JOHANNES M D, et al. What superconducts in sulfur hydrides under pressure and why [J]. Physical Review B, 2015, 91(6): 060511.
- [12] DUAN D F, HUANG X L, TIAN F B, et al. Pressure-induced decomposition of solid hydrogen sulfide [J]. Physical Review B, 2015, 91(18): 180502.
- [13] ERREA I, CALANDRA M, PICKARD C J, et al. High-pressure hydrogen sulfide from first principles: a strongly anharmonic phonon-mediated superconductor [J]. Physical Review Letters, 2015, 114(15): 157004.
- [14] PAPACONSTANTOPOULOS D A, KLEIN B M, MEHL M J, et al. Cubic H_3S around 200 GPa: an atomic hydrogen superconductor stabilized by sulfur [J]. Physical Review B, 2015, 91(18): 184511.
- [15] GE Y F, ZHANG F, YAO Y G. First-principles demonstration of superconductivity at 280 K in hydrogen sulfide with low phosphorus substitution [J]. Physical Review B, 2016, 93(22): 224513.
- [16] ISHIKAWA T, NAKANISHI A, SHIMIZU K, et al. Superconducting H_5S_2 phase in sulfur-hydrogen system under high-pressure [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 23160.
- [17] LI Y W, WANG L, LIU H Y, et al. Dissociation products and structures of solid H_2S at strong compression [J]. Physical Review B, 2016, 93(2): 020103.
- [18] ZHANG H D, JIN X L, LV Y Z, et al. A novel stable hydrogen-rich SnH_8 under high pressure [J]. RSC Advances, 2015, 5(130): 107637-107641.
- [19] ZHANG S T, WANG Y C, ZHANG J R, et al. Phase diagram and high-temperature superconductivity of compressed selenium hydrides [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 15433.
- [20] ESFAHANI M M D, WANG Z, OGANOV A R, et al. Superconductivity of novel tin hydrides (Sn_nH_m) under pressure [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 22873.
- [21] FLORES-LIVAS J A, AMSLER M, HEIL C, et al. Superconductivity in metastable phases of phosphorus-hydride compounds under high pressure [J]. Physical Review B, 2016, 93(2): 020508.
- [22] FU Y H, DU X P, ZHANG L J, et al. High-pressure phase stability and superconductivity of pnictogen hydrides and chemical trends for compressed hydrides [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(6): 1746-1755.
- [23] KOKAIL C, HEIL C, BOERI L. Search for high- T_c conventional superconductivity at megabar pressures in the

- lithium-sulfur system [J]. *Physical Review B*, 2016, 94(6):060502.
- [24] LIU Y X, DUAN D F, TIAN F B, et al. Stability and properties of the Ru-H system at high pressure [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(3):1516-1520.
- [25] STRUZHNIKIN V V, KIM D Y, STAVROU E, et al. Synthesis of sodium polyhydrides at high pressures [J]. *Nature Communications*, 2016, 7:12267.
- [26] ZHONG X, WANG H, ZHANG J R, et al. Tellurium hydrides at high pressures; high-temperature superconductors [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 116(5):057002.
- [27] LIU Y X, DUAN D F, TIAN F B, et al. Prediction of stoichiometric PoH_n compounds; crystal structures and properties [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(125):103445-103450.
- [28] CHEN C B, XU Y, SUN X P, et al. Novel superconducting phases of HCl and HBr under high pressure; an *ab initio* study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(30):17039-17043.
- [29] CHENG Y, ZHANG C, WANG T T, et al. Pressure-induced superconductivity in H_2 -containing hydride $\text{PbH}_4(\text{H}_2)_2$ [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5:16475.
- [30] FENG X L, ZHANG J R, GAO G Y, et al. Compressed sodalite-like MgH_6 as a potential high-temperature superconductor [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(73):59292-59296.
- [31] HEIL C, BOERI L. Influence of bonding on superconductivity in high-pressure hydrides [J]. *Physical Review B*, 2015, 92(6):060508.
- [32] HOU P G, TIAN F B, LI D, et al. *Ab initio* study of germanium-hydride compounds under high pressure [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(25):19432-19438.
- [33] HOU P G, ZHAO X S, TIAN F B, et al. High pressure structures and superconductivity of $\text{AlH}_3(\text{H}_2)$ predicted by first principles [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(7):5096-5101.
- [34] LI Y W, HAO J, LIU H Y, et al. Pressure-stabilized superconductive yttrium hydrides [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5:9948.
- [35] LIU Y C, DUAN D F, HUANG X L, et al. Structures and properties of osmium hydrides under pressure from first principle calculation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(28):15905-15911.
- [36] LIU Y C, DUAN D F, TIAN F B, et al. Pressure-induced structures and properties in indium hydrides [J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(20):9924-9928.
- [37] LIU Y C, DUAN D F, TIAN F B, et al. Prediction of stoichiometric PoH_n compounds; crystal structures and properties [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(125):103445-103450.
- [38] MURAMATSU T, WANENE W K, SOMAYAZULU M, et al. Metallization and superconductivity in the hydrogen-rich ionic salt BaReH_9 [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(32):18007-18013.
- [39] PÉPIN C, LOUBEYRE P, OCCELLI F, et al. Synthesis of lithium polyhydrides above 130 GPa at 300 K [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2015, 112(25):7673-7676.
- [40] SHAMP A, ZUREK E. Superconducting high-pressure phases composed of hydrogen and iodine [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(20):4067-4072.
- [41] WANG Y C, WANG H, JOHN S T, et al. Structural morphologies of high-pressure polymorphs of strontium hydrides [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(29):19379-19385.
- [42] YU S Y, JIA X J, FRAPPER G, et al. Pressure-driven formation and stabilization of superconductive chromium hydrides [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5:17764.
- [43] ZHANG H D, JIN X L, LV Y Z, et al. Investigation of stable germane structures under high-pressure [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(41):27630-27635.
- [44] LI X F, LIU H Y, PENG F. Crystal structures and superconductivity of technetium hydrides under pressure [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(41):28791-28796.
- [45] LIU H Y, LI Y W, GAO G Y, et al. Crystal structure and superconductivity of PH_3 at high pressures [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(6):3458-3461.
- [46] PÉPIN C M, LOUBEYRE P. Layered structure and re-entrant disproportionation observed in crystalline BeH_2 under pressure [J]. *Physical Review B*, 2016, 93(22):224104.

- [47] SHAMP A, TERPSTRA T, BI T, et al. Decomposition products of phosphine under pressure: PH_2 stable and superconducting? [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(6):1884-1892.
- [48] PICKARD C J, MARTINEZ-CANALES M, NEEDS R J. Decomposition and terapascal phases of water ice [J]. Physical Review Letters, 2013, 110(24):245701.
- [49] FLORES-LIVAS J A, SANNA A, GROSS E K U. High temperature superconductivity in sulfur and selenium hydrides at high pressure [J]. The European Physical Journal B, 2016, 89(3):63.
- [50] COLLINS M J, RATCLIFFE C I, RIPMEESTER J A. Deuteron and sulfur-33 NMR line-shape studies of the molecular motion in the liquid and solid phases of hydrogen sulfide and the solid II phase of hydrogen selenide [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1989, 93(21):7495-7502.
- [51] LOEHLIN J H, MENNITT P G, WAUGH J S. Proton resonance study of molecular motion and phase behavior of solid H_2S and H_2Se [J]. The Journal of Chemical Physics, 1966, 44(10):3912-3917.
- [52] HAYNES W M. CRC handbook of chemistry and physics [M]. Boca Raton: CRC Press, 2014.
- [53] COCKCROFT J K, FITCH A N. The solid phases of deuterium sulphide by powder neutron diffraction [J]. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 1990, 193(1):1-20.
- [54] SHIMIZU H, NAKAMICHI Y, SASAKI S. Pressure-induced phase transition in solid hydrogen sulfide at 11 GPa [J]. The Journal of Chemical Physics, 1991, 95(3):2036-2040.
- [55] ENDO S, ICHIMIYA N, KOTO K, et al. X-ray-diffraction study of solid hydrogen sulfide under high pressure [J]. Physical Review B, 1994, 50(9):5865-5867.
- [56] ENDO S, HONDA A, SASAKI S, et al. High-pressure phase of solid hydrogen sulfide [J]. Physical Review B, 1996, 54(2):R717-R719.
- [57] SAKASHITA M, YAMAWAKI H, FUJIHISA H, et al. Pressure-induced molecular dissociation and metallization in hydrogen-bonded H_2S solid [J]. Physical Review Letters, 1997, 79(6):1082-1085.
- [58] FUJIHISA H, YAMAWAKI H, SAKASHITA M, et al. Structures of H_2S : phases I' and IV under high pressure [J]. Physical Review B, 1998, 57(5):2651-2654.
- [59] ENDO S, HONDA A, KOTO K, et al. Crystal structure of high-pressure phase-IV solid hydrogen sulfide [J]. Physical Review B, 1998, 57(10):5699-5703.
- [60] ROUSSEAU R, BOERO M, BERNASCONI M, et al. Static structure and dynamical correlations in high pressure H_2S [J]. Physical Review Letters, 1999, 83(11):2218-2221.
- [61] IKEDA T. Pressure-induced phase transition of hydrogen sulfide at low temperature: role of the hydrogen bond and short S-S contacts [J]. Physical Review B, 2001, 64(10):104103.
- [62] WANG L C, TIAN F B, FENG W X, et al. Order-disorder phase transition and dissociation of hydrogen sulfide under high pressure: *ab initio* molecular dynamics study [J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 132(16):164506.
- [63] ROUSSEAU R, BOERO M, BERNASCONI M, et al. *Ab initio* simulation of phase transitions and dissociation of H_2S at high pressure [J]. Physical Review Letters, 2000, 85(6):1254-1257.
- [64] WANG Y C, LV J A, ZHU L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization [J]. Physical Review B, 2010, 82(9):094116.
- [65] WANG Y C, LV J, ZHU L, et al. CALYPSO: a method for crystal structure prediction [J]. Computer Physics Communications, 2012, 183(10):2063-2070.
- [66] STROBEL T A, GANESH P, SOMAYAZULU M, et al. Novel cooperative interactions and structural ordering in $\text{H}_2\text{S-H}_2$ [J]. Physical Review Letters, 2011, 107(25):255503.
- [67] EINAGA M, SAKATA M, ISHIKAWA T, et al. Crystal structure of 200 K-superconducting phase of sulfur hydride system [J]. Nature Physics, 2016, 12(9):835-838.
- [68] HUANG X L, WANG X, DUAN D F, et al. Direct meissner effect observation of superconductivity in compressed H_2S [EB/OL]. [2017-11-01]. <https://arxiv.org/abs/1610.02630>.
- [69] GE Y F, ZHANG F, YAO Y G. First-principles demonstration of superconductivity at 280 K in hydrogen sulfide with low phosphorus substitution [J]. Physical Review B, 2016, 93(22):224513.

- [70] FLORES-LIVAS J A, SANNA A, GROSS E K U. High temperature superconductivity in sulfur and selenium hydrides at high pressure [J]. The European Physical Journal B, 2016, 89(3): 63.
- [71] ZUREK E, HOFFMANN R, ASHCROFT N W, et al. A little bit of lithium does a lot for hydrogen [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009, 106(42): 17640-17643.
- [72] WANG H, JOHN S T, TANAKA K, et al. Superconductive sodalite-like clathrate calcium hydride at high pressures [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, 109(17): 6463-6466.
- [73] GAO G Y, OGANOV A R, BERGARA A, et al. Superconducting high pressure phase of germane [J]. Physical Review Letters, 2008, 101(10): 107002.
- [74] TSE J S, YAO Y, TANAKA K. Novel superconductivity in metallic SnH_4 under high pressure [J]. Physical Review Letters, 2007, 98(11): 117004.
- [75] GAO G Y, OGANOV A R, LI P F, et al. High-pressure crystal structures and superconductivity of Stannane (SnH_4) [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2010, 107(4): 1317-1320.

Pressure-Induced Metallization and Novel Superconductivity of Chalcogen Hydrides

SUN Ying¹, ZHONG Xin^{1,2}, LÜ Jian¹, MA Yanming¹

(1. State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China;
2. Key Laboratory of Functional Materials Physics and Chemistry of the Ministry of Education, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

Abstract: Owing to their expected capability to reach metallization within the pressure range under the present laboratory conditions, hydrogen-rich compounds are considered promising candidates for potential high- T_c (superconductor critical temperature) superconductors. Both experimental and theoretical research have found that the critical high-temperature superconductivity can reach a record high- T_c as up to 203 K in compressed sulfur hydrides, thereby generating a new wave for searching for new hydrogen-rich superconductors. The present review focuses on researches of pressure-induced metallization and novel superconductivity in chalcogen hydrides, and discusses their differences in structures and various physical and chemical properties. Chalcogen atoms are isoelectronic but differ a lot in atomic mass and electronegativity, resulting in their great differences in stoichiometry, structure, and chemical bonding. The high- T_c superconductivity of Te/Po-H compounds originates from the strong electron-phonon couplings associated with the intermediate frequency of H-derived wagging and bending modes, a superconducting mechanism which differs substantially from those in S/Se-H compounds where the high frequency H-stretching vibrations make considerable contributions.

Keywords: high pressure; chalcogen hydrides; crystal structure; superconductivity



《高压物理学报》2018 年主题专刊名录

- ❖ 氢
- ❖ 高压物性实验研究
- ❖ 高压物性第一性原理计算
- ❖ 高压合成新材料
- ❖ 高压地球科学
- ❖ 静高压实验技术
- ❖ 动高压实验技术
- ❖ SHPB 实验技术
- ❖ 高压下材料和结构的力学性能和动态响应
- ❖ 界面不稳定性
- ❖ 高压科学应用——炸药起爆及安全性
- ❖ 高压科学应用——水下爆炸
- ❖ 高压科学应用——侵彻与防护
- ❖ 高压科学应用——破片
- ❖ 高压科学应用——爆燃及燃烧
- ❖ 高压科学应用——高压食品科学

★ 获取地址：<http://www.gywlxb.cn/topics>

2018 年“氢”主题专刊引用信息

☆ 刘海风, 张弓木, 张其黎, 等. 氢氘物态方程研究进展 [J]. 高压物理学报, 2018, 32(5): 050101.

LIU H F, ZHANG G M, ZHANG Q L, et al. Progress on equation of state of hydrogen and deuterium [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2018, 32(5): 050101.

☆ 耿华运, 孙毅. 氢的高压奇异结构与金属化 [J]. 高压物理学报, 2018, 32(2): 020101.

GENG H Y, SUN Y. On the novel structure and metallization of hydrogen under high pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2018, 32(2): 020101.

☆ 孙莹, 钟鑫, 吕健, 等. 氧族氢化物的压致金属化与奇异超导电性 [J]. 高压物理学报, 2018, 32(1): 010102.

SUN Y, ZHONG X, LÜ J, et al. Pressure-induced metallization and novel superconductivity of chalcogen hydrides [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2018, 32(1): 010102.

征 稿 简 则

《高压物理学报》是我国高压物理领域唯一的专业性学术刊物。征稿内容包括：动态及静态高压技术，人工合成新材料，高温高压下材料的力、热、光、电、磁等特性以及物质微观结构的研究，动态及静态高压研究中的测试技术，高温高压下的相变，高温高压物态方程，高压地学，材料动态断裂，冲击和爆轰现象等。《高压物理学报》接受中、英文稿件。

自1987年创刊以来，《高压物理学报》取得了较大成就。2001年，《高压物理学报》被科技部和国家新闻出版总署评为“中国期刊方阵”双效期刊。国际主要检索系统Scopus、JSTChina、CA长期收录《高压物理学报》发表的文章。由北京高校图书馆期刊工作研究会和北京大学图书馆编著的《中文核心期刊要目总览》连续七版把《高压物理学报》列为物理学类核心期刊。

《高压物理学报》一贯秉承服务科学、服务读者、服务作者的办刊理念，慎重对待每一篇来稿，尊重作者劳动。优秀稿件享有快速发表通道，重大创新性成果可在1个月甚至更短时间内刊出。欢迎广大专家学者向《高压物理学报》投稿！



官方网站：www.gywlxb.cn

官方邮箱：gaoya@caep.cn

联系电话：0816-2490042