

高压富锂 Li-N-H 化合物的结构演化、氢的双重角色及超导电性*

李秋月, 韩帅, 杨国春

(燕山大学理学院, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 采用 CALYPSO 结构预测方法结合第一性原理计算, 对 Li-N-H 体系在 100~300 GPa 高压条件下的晶体结构稳定性、电子结构和超导性质进行系统研究, 提出了 6 个热力学稳定或亚稳定的富锂氮氢化合物, 包括 $C2$ Li_2NH 、 $P2_12_12_1$ Li_2NH 、 $I4/mmm$ Li_3NH 、 $Imm2$ Li_8NH 、 Cm Li_9NH 、 $P2/c$ $Li_{10}NH$ 。结果表明, 氢元素在不同锂化程度下呈现出显著差异的化学角色演化: 在低锂含量化合物中, H 原子倾向与 N 原子形成共价键, 以达到稳定的满壳层电子构型; 随着锂含量的增加, H 逐渐从配位成键状态转变为占据晶格间隙位点, 并作为电子受体捕获多余的间隙电子, 从而有效调控体系中间隙电子数量、局域性与空间拓扑结构。相应地, $C2$ Li_2NH 、 $P2_12_12_1$ Li_2NH 和 $I4/mmm$ Li_3NH 为绝缘性的非电子化合物, 而 $Imm2$ Li_8NH 、 Cm Li_9NH 及 $P2/c$ $Li_{10}NH$ 则表现出典型的金属性和电子化合物特征。其中, $P2/c$ $Li_{10}NH$ 在 100 GPa 下具有约 4.8 K 的超导转变温度, 其超导电性主要来源于 H 的 p 轨道电子与 Li 原子主导的低频晶格振动之间的强电子-声子耦合。该工作揭示 H 在高压 Li-N-H 体系中由共价配位向间隙电子捕获的双重功能机制, 为高压条件下新型电子化合物及超导材料的理性设计提供了理论依据。

关键词: 高压; 电子化合物; 超导电性; 第一性原理计算; 结构预测

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

电子化合物代表了一类与众不同的量子材料, 它的关键特征是部分价电子不再局域于原子核周围, 而以阴离子形式驻留于晶体结构的间隙位置, 形成间隙阴离子电子。正是这一反常的电子占位方式, 使电子化合物在本质上区别于传统的离子或共价化合物。间隙电子的数目、空间构型以及拓扑连接方式对电子化合物材料的电子性质具有关键作用, 使材料呈现出多种独特的物理化学特性, 例如极低功函数^[1,2]、优异的催化活性^[3,4]和超导电性^[5,6]。以 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ($C12A7:e^-$) 为代表, 这是第一个实验上成功合成的零维 (0D) 无机电子化合物。在该体系中, 间隙电子被局限在笼型空腔内, 表现出典型的窄带半导体行为^[7]。随着间隙电子浓度的升高, 该材料由半导体转变为金属态, 并在低温下进一步展现出超导行为^[5, 8]。这一过程清晰地表明, 间隙电子是调控材料电子结构及宏观物性的核心自由度。另一个代表性体系 Ca_2N 则展示出间隙电子在外部压力作用下的维度演化行为: 间隙电子会经历从二维 (2D) 层到一维 (1D) 链, 最终演化为 0D 孤立态。这一转变导致体系的导电性逐步减弱, 其电子性质也由金属态逐步过渡为半金属和半导体^[9]。这一压力诱导的电子结构重构过程, 进一步凸显出高压手段在调控和设计电子化合物中的独特优势。从理论层面, Miao 与 Hoffman 提出电子化合物的高压形成机理模型^[10]为我们提供了更为深入的理解。该模型指出, 在压缩条件下, 晶格间隙轨道的能量升高幅度通常小于原子轨道能量上升幅度。当间隙轨道能量低于原子轨道时, 电子会自发地从原子轨道转移至晶格空隙, 从而使体系总能量降低。该理论为理解

*收稿日期: 2026-02-02; 修回日期: 2026-02-13

基金项目: 国家自然科学基金 (22372142); 北京凝聚态物理国家研究中心开放课题 (2025BNLCPKF012)

第一作者: 李秋月 (2000—), 女, 硕士研究生, 主要从事高压下超导材料结构与性质研究。

E-mail: liqy_2023@163.com

韩帅 (1998—), 女, 博士研究生, 主要从事高压下超导材料结构与性质研究。

E-mail: hans1998@stumail.yzu.edu.cn

通信作者: 杨国春 (1975—), 男, 博士, 教授, 主要从事高压下凝聚态物质结构与性质研究。

E-mail: yanggc468@nenu.edu.cn

高压条件有利于电子化合物形成的本质原因提供了清晰的物理图像。

在电子化合物的形成过程中，低电负性的金属原子作为电子供体发挥了至关重要的作用^[11, 12]。锂（Li）作为最简单的 s 区元素，电负性低且化学活性高，在高压下能够有效地向晶格空隙提供电子，从而形成稳定的电子化合物。例如，高压相 Cl_6Li 在 48 GPa 展现了显著的间隙电子行为，并表现出约 20 K 的超导转变温度^[13]。依托于锂优异的“供电能力”，研究者在 Li 体系中引入主族 p 区的非金属元素（如 C^[14, 15]、N^[16]、O^[17]、Si^[18, 19]、P^[20]、S^[21]、Ge^[22, 23]、As^[24, 25]、Se^[26]），形成了多种高压电子化合物。在这些体系中，由于金属 Li 与高电负性非金属元素之间发生强烈的电荷转移，间隙电子的形态以及核外电子之间的相互作用发生显著变化，从而进一步调控晶体结构与宏观物性。例如，在高压稳定的 Li_6P 中，哑铃状的间隙电子与 P 原子的核外电子发生强耦合，诱导出显著的费米嵌套和增强的电子-声子耦合，使体系在 270 GPa 下实现 39.3 K 的高超导转变温度^[6]。类似地， Li_4Rh 在压力作用下经历由 *Cmcm* 相向 *I4/mmm* 相的结构转变，并伴随着间隙电子形态的变化，其超导转变温度从 150 GPa 时 34.9 K 提升到 300 GPa 时 108.2 K^[27]，甚至超过液氮温度（77.4 K）。 Li_7As ^[24]和 Li_5N ^[16]也在约 150 GPa 下同时表现出电子化合物特征、超导性与超离子行为。尽管富锂二元体系在高压下已展现出丰富的电子化合物性与超导行为，针对 Li 基三元电子化合物的系统研究仍然相对匮乏。在高压环境中，三元体系中多元素之间可能发生更加复杂的电荷转移与再分布，这不仅有助于稳定全新的化学组成与晶体结构，也可能诱导出新的间隙电子态和调控机制，为 Li 基电子化合物家族的扩展提供了更多可能性。

在这个背景下，氢（H）元素的引入尤为引人注目。氢原子体积小、电负性高，能够容易地嵌入晶格空隙并显著改变局域电子分布，从而对材料的电子结构与物性产生深远影响。将 H 引入轻质 Li-N 二元体系，有望通过对间隙电子的俘获与重排作用，精细调控电子化合物中间隙电子的数量、局域性及拓扑结构。同时，氢引入后可能改变 N 原有的配位环境，促进新的 Li-N 键合网络形成，并影响整体晶体稳定性。更进一步，电子化合物所提供的电子环境可能有助于低压条件下超导氢化物的稳定存在。基于上述认识，本研究将采用第一性原理计算方法，系统研究 Li-N-H 体系在高压条件下的结构稳定性、电子结构演化及其电子化合物行为与超导特性。研究重点聚焦于富 Li 化学计量比结构，深入探讨 H 元素在调控电子化合物形成过程中的作用，特别是在结构重构与电子再分布机制方面，旨在为高压条件下新型电子化合物及超导材料的理性设计提供理论指导。

1 计算细节

本研究采用基于粒子群优化算法的 CALYPSO 晶体结构搜索软件^[28-30]，在 100-300 GPa 的压力范围，对三元 $\text{Li}_x\text{N}_y\text{H}_z$ ($x=1-12; y=1-5; z=1-8$) 体系进行结构搜索。对预测得到的初始候选结构，首先进行精细的结构优化，然后通过构建凸包图以及动力学稳定性分析，筛选出稳定以及亚稳定的结构，进一步用于后续性质计算。所有结构的优化以及电子性质的计算均基于密度泛函理论

(DFT)^[31]，通过第一性原理计算模拟软件 VASP^[32]实现。采用广义梯度近似 (GGA)^[33, 34]下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[32, 35]泛函描述电子交换关联作用，赝势采用投影缀加平面波 (PAW)^[36]方法，Li、N、H 的价电子分别选取 $1s^22s^1$ 、 $2s^22p^3$ 、 $1s^1$ 。为了确保达到能量收敛精度的标准 (1 meV/atom)，截断能设置为 650 eV，Monkhorst-Pack 方式的 k 点间隔定为 $2\pi \times 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ 。在结构动力学稳定性判定中，使用超胞有限位移方法，结合 PHONOPY 软件计算声子色散关系来表征。与 IAEs 相关的分波态密度 (DOS) 通过在 IAEs 位置引入空球体，并将波函数投影到这些预定义区域来计算。首先根据计算得到的电子局域函数 (ELF) 确定 IAEs 的位置及其球半径

(RWIGS, Wigner-Seitz 球半径)，RWIGS 的选取原则是达到原子间切点的极限而不发生重叠。随后，这些参数被用于在 POSCAR 文件中设置 IAEs 坐标，并在 INCAR 文件中设定 RWIGS，从而实现 IAEs 相关 DOS 的计算。使用 Quantum-ESPRESSO 软件包^[37]，计算电子-声子耦合特性和超导转变温度。相关计算选用超软赝势，布里渊区的 q 点和 k 点网格数量分别选取为 $2 \times 6 \times 3$ 以及 $4 \times 12 \times 6$ ，平面波截断能设置为 80 Ry。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构预测与稳定性分析

为了全面覆盖和捕捉 Li-N-H 体系在高压条件下可能出现的结构与组分演化趋势, 选择了 100、200 和 300 GPa 作为代表性压力点, 对 Li-N-H 体系进行变组分晶体结构预测。为系统评估所得结构的热力学稳定性, 首先计算了已报道的单质^[38-40]以及相关稳定二元化合物^[16, 41-45]在对应压力下的形成焓, 并据此构建出 Li-N-H 体系的三元热力学凸包图, 如图 1 所示。在凸包图中, 位于凸包上的绿色实心点代表热力学稳定结构; 空心点表示其形成焓相对凸包偏离超过 50 meV/atom 的不稳定结构; 而半填充点对应形成焓偏离凸包 50 meV/atom 以内的热力学亚稳相。这类亚稳结构在高压或非平衡条件下具有较高的实验可达性, 已有大量研究表明其有望被实验合成并稳定存在^[46]。在 100-300 GPa 的压力范围内, 共获得了 10 个稳定/亚稳定的三元组分, 包括富 H 的 LiNH_8 和 LiNH_2 , 富 N 的 LiN_2H 、 LiN_4H 和 LiN_5H , 以及富 Li 的 Li_2NH 、 Li_3NH 、 Li_8NH 、 Li_9NH 和 Li_{10}NH 。具体而言, 在 100 GPa 下, $C2\text{Li}_2\text{NH}$ 、 $C2/c\text{LiNH}_2$ 、 $P1\text{LiNH}_8$ 位于凸包之上, 为热力学稳定化合物, 不会分解为单质或者其竞争相。同时, $Imm2\text{Li}_8\text{NH}$ 、 $Cm\text{Li}_9\text{NH}$ 、 $P2/c\text{Li}_{10}\text{NH}$ 的形成焓分别高于凸包 43.0、36.5、18.2 meV/atom, 属于热力学亚稳相。当压力升高至 200 GPa, $P1\text{LiNH}_8$ 、 $Imm2\text{Li}_8\text{NH}$ 和 $Cm\text{Li}_9\text{NH}$ 不再稳定/亚稳定; 与此同时, Li_2NH 、 LiNH_2 和 Li_{10}NH 分别相变为 $P2_12_12_1$ 、 $P2_1$ 和 $P2$ 构型。此外, 新的富 N 组分 $P-1\text{LiN}_5\text{H}$ 、 $P-1\text{LiN}_4\text{H}$ 和 $P2_12_12_1\text{LiN}_2\text{H}$ 在该压力下变得热力学稳定。当进一步增压至 300 GPa 后, 富 N 结构 $P-1\text{LiN}_5\text{H}$ 和 $P-1\text{LiN}_4\text{H}$ 失去稳定性, LiN_2H 相变为 $P4_32_12$ 结构; 富 Li 化合物 $I4/mmm\text{Li}_3\text{NH}$ 、 $P2/c\text{Li}_{10}\text{NH}$ 落入凸包之上, 成为热力学稳定相。鉴于 Li 原子在高压下具有极强的电子供体能力, 在富 Li 化学计量比中, 当 Li 提供的电子数超过非金属元素 H 和 N 所能完全接纳的电子数时, 多余电子将不可避免地局域于晶格间隙位置, 从而形成典型的电子化合物状态。相比之下, 富 H 和富 N 化合物中电子主要被 N-H 共价键所占据, 不利于间隙电子的形成。因此, 后续结构、电子结构及超导性质的分析将主要聚焦于富 Li 组分体系, 而富 H 和富 N 化合物不再展开讨论。

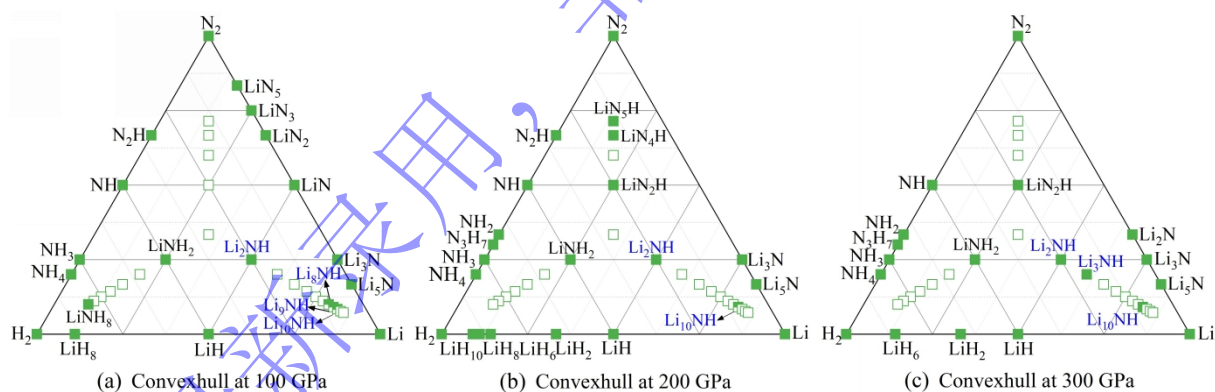


图 1 Li-N-H 体系在不同压力下的热力学凸包图 (绿色实心点代表落在凸包上的热力学稳定的化合物, 半填充点代表偏离凸包 50 meV/atom 以内的亚稳化合物, 空心点代表偏离凸包 50 meV/atom 以上的化合物)

Fig. 1 Thermodynamic convex hull diagrams of Li-N-H system under different pressures. (The green solid points are represented as thermodynamically stable structures on the convex hull, the semi-filled points are represented as metastable structures deviating from the convex hull within 50 meV/atom, and the hollow points are represented as compounds deviating from the convex hull by more than 50 meV/atom.)

为了评判所有预测的富 Li 化合物在不同压力条件下的动力学稳定性, 计算了它们在相对应压力下的声子色散关系, 如图 2 所示。在晶体结构的稳定性分析中, 如若其声子模在整个布里渊区内没有虚频存在, 则可判定其动力学稳定。反之, 虚频的出现则意味着结构在相应振动模式不稳定。图 2 的计算结果显示, 所有预测的富 Li 化合物在相应压力下的整个布里渊区内都没有虚频声子模,

表明这些结构在相应压力条件下具有良好的动力学稳定性。

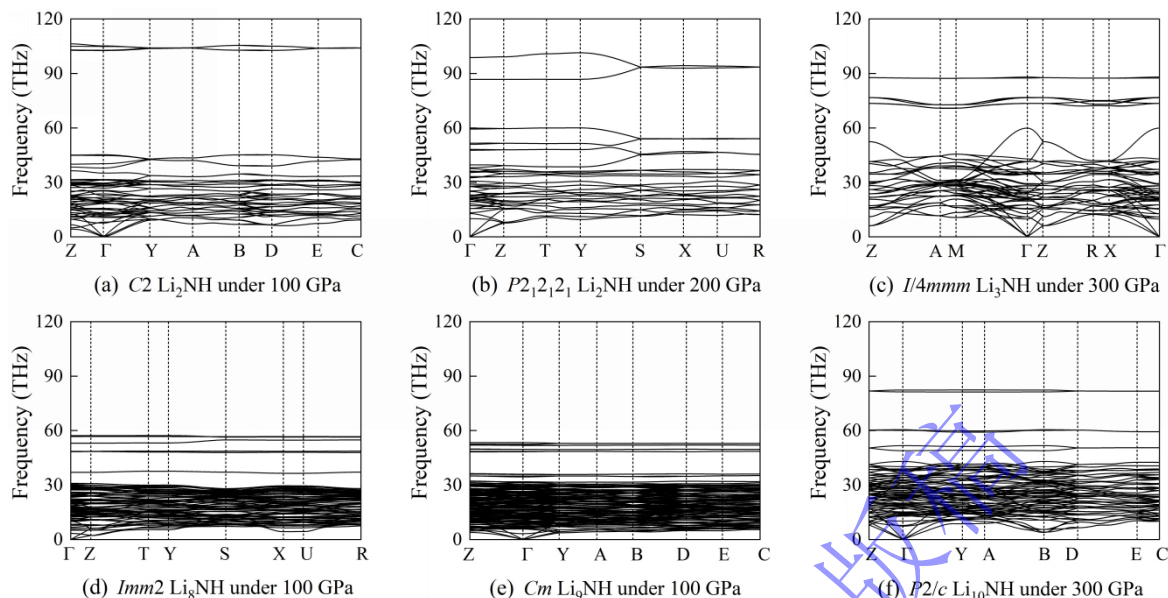


图 2 富 Li 三元 Li-N-H 化合物的声子色散关系

Fig. 2 Phonon-dispersion curves for ternary Li-rich Li-N-H compounds.

2.2 晶体结构

图 3 展示出富 Li 的 Li-N-H 化合物在 100-300 GPa 压力范围内稳定或者亚稳定的晶体结构及其电子局域函数 (Electron Localization Function, ELF)。其中, 图 3(a)、图 3(b)、图 3(c)和图 3(f)分别对应稳定相 $C2 Li_2NH$ 、 $P2_12_12_1 Li_2NH$ 、 $I4/mmm Li_3NH$ 以及 $P2/c Li_{10}NH$; 图 3(d)和图 3(e)分别对应亚稳定相 $Imm2 Li_8NH$ 和 $Cm Li_9NH$ 。尽管这些 Li-N-H 化合物在晶体对称性上存在显著差异, 但它们在晶体构筑特征上表现出相似的演化趋势: 随着锂含量的增加, 由 Li 原子构成的结构单元逐渐由孤立分布向高度聚集化发展。如图 3(a)和图 3(b)所示, 在 Li 含量较低的 $C2 Li_2NH$ 和 $P2_12_12_1 Li_2NH$ 中, Li 原子以孤立形式存在, 而 N 和 H 原子以 NH 基团的形式结合。当锂含量升高至 $I4/mmm Li_3NH$ 时, Li 原子形成连续的三维网络, 而 H 原子以孤立原子形式存在, 或和 N 原子结合组成 N_2H 分子单元 (见图 3(c))。在 Li 含量更高的体系中 (Li_8NH 、 Li_9NH 和 $Li_{10}NH$), 结构中出现了多配位的 Li_nN 多面体单元, H 则仍以原子形式存在。例如, $Imm2 Li_8NH$ 表现为层状结构, $Li_{13}N$ 多面体在 ab 面内通过面共享面连接的层, 与 Li 原子层在 c 方向上交错分布 (见图 3(d))。 $Cm Li_9NH$ 中形成两种不同的 $Li_{12}N$ 多面体, 它们通过顶点共享相互连接 (见图 3(e))。在 $P2/c Li_{10}NH$ 中, N 的配位数增加至 14, 形成的 $Li_{14}N$ 六棱柱通过面共享形成层, 并与双层 Li 原子层沿 a 方向交替排列 (见图 3(f))。值得注意的是, 由于 Li_nN 多面体以及其排列方式的多样性, 这些结构中出现了丰富的 Li 多面体空腔, 其中部分被 H 原子占据, 其余空腔则可能作为额外电子的占据位点, 从而为电子化合物的形成提供了空间基础。类似结构在其它已经报道的富锂电子化合物中亦有体现, 如 $Li_{10}Te$ ^[47]、 Li_5P ^[20]、 Li_6P ^[6]、 Li_7As ^[24] 以及 Li_6O ^[17]等。

由于 Li 和 H/N 原子之间存在很明显的电负性差异, 它们之间主要形成离子键, 其中的 Li 原子扮演提供电子的角色 (一个 Li 原子通常贡献 1 个电子)。这种行为也可以从图 3 里的 ELF 得到验证: Li 原子周围没有电荷局域, N 原子和 H 原子周围有非常明显的电荷局域。在 Li_2NH 结构当中, 两个 Li 原子转移 2 个电子给一个 NH 基元, 形成 $(Li^+)_2(NH)^{2-}$ 。在这个结构中, H 原子通过与 N 原子形成共价键来共享电子对, 使得两者都满足满壳层的稳定构型。 Li_3NH 可以类似地表示成 $(Li^+)_6(N_2H)^{5-}H$, 其中, N_2H 基元里的 H 和 2 个 N 原子共享两对电子, 同时接收来自 Li 的 5 个电子, 使 H 原子和 N 原子达到满壳层的状态; 孤立的 H 原子占据间隙位点, 并且吸收来自 Li 的 1 个电子, 也同样达到满壳层状态。对于 Li 含量高的 Li_8NH 、 Li_9NH 以及 $Li_{10}NH$,

Li 原子提供的电子总数已经超过 N 原子的电荷接收能力，多余电子会以间隙电子的形式局域在晶格间隙处。H 原子虽然会吸收一部分间隙电子，进而降低间隙电子的数量，并且压缩其空间分布的维度，但是结构仍然会保留着显著的电子局域性，并且展现出多样的拓扑结构。在 *Imm2* Li₈NH 中的 Li 原子层内区域，展现出由环状和“V”型单元连接形成的二维褶皱层状的间隙电子。在 *Cm* Li₉NH 中，0D 间隙电子局域在 Li₁₂N 多面体之间的空隙内。在 *P2/c* Li₁₀NH 中，一共存在两种不同类型的间隙电子：一种是局域在双层 Li 原子之间的 0D 间隙电子，另一种分布在 Li₁₄N 六棱柱和 Li 层之间的空间之中，呈现出二维带状。这些结构在电子分布上的差异，将显著地影响其性质。

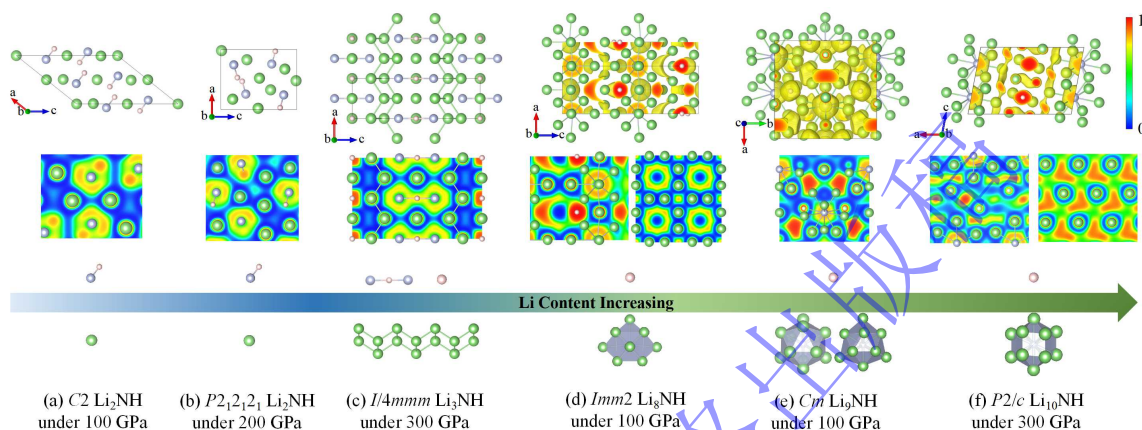


图 3 预测的热力学稳定或亚稳的富 Li 三元 Li-N-H 化合物的晶体结构和电子局域函数

Fig. 3 Predicted crystal structures and electron localization function of thermodynamically stable or metastable ternary Li-rich Li-N-H compounds.

2.3 电子性质

为了深入理解 Li-N-H 三元体系结构的电子性质，探索了它们在不同压力下的能带结构以及分波态密度 (partial density of states, PDOS)，计算结果如图 4 所示。从图 4(a)-4(c)中可以看到，*C2* Li₂NH、*P2*₁*2*₁*2*₁ Li₂NH 以及 *I4/mmm* Li₃NH 在费米能级附近有着超过 6 eV 的宽能带带隙，说明了它们都是绝缘体。这一结果也支持前文中我们对 N 以及 H 原子都满足八隅规则的分析。从 PDOS 图中可以发现，Li 原子在费米能级以下几乎没有电子态密度的贡献，说明 Li 原子的电子几乎已经完全转移到了 N/H 原子。在费米能级以下的区域，H 原子的 s 轨道和 N 原子的 s/p 轨道出现了显著的杂化现象，表明 N-H 之间存在着明显的共价相互作用。相比较之下，图 4(d)-(f)中 *Imm2* Li₈NH、*Cm* Li₉NH 和 *P2/c* Li₁₀NH 的能带结构都显示有能带穿过费米能级，呈现出金属性质。在费米能级以下，Li 原子仍然贡献非常少的态密度，表明其在这些结构中也有电荷转移发生。H 原子的引入捕获并局域化了间隙电子，所以在费米能级附近诱导了明显的电子态局域化，导致费米能级处的电子态密度显著降低。需要指出的是，*Imm2* Li₈NH 以及 *Cm* Li₉NH 在费米能级附近的电子态密度极低，不利于库珀电子对的形成，因此其超导行为我们不作进一步研究。值得注意的是，图 4(f)所示的 *P2/c* Li₁₀NH 在费米能级附近具有非常丰富的能带结构：沿着 Γ -Y-A-B 方向上，有两个电子型费米面口袋；在 Γ 点附近出现了空穴型费米面口袋；在 B-D 方向呈现明显的陡峭色散带，预示电子速度较高。此外费米面处电子态密度的贡献主要来自 H 原子的 p 轨道。这种现象源于 H 原子占据了晶体间隙电子位点，吸收间隙电子，从而激活了 H 原子的 p 轨道参与导电过程。这些电子特征共同表明，*P2/c* Li₁₀NH 可能具备潜在的超导电性^[48]。

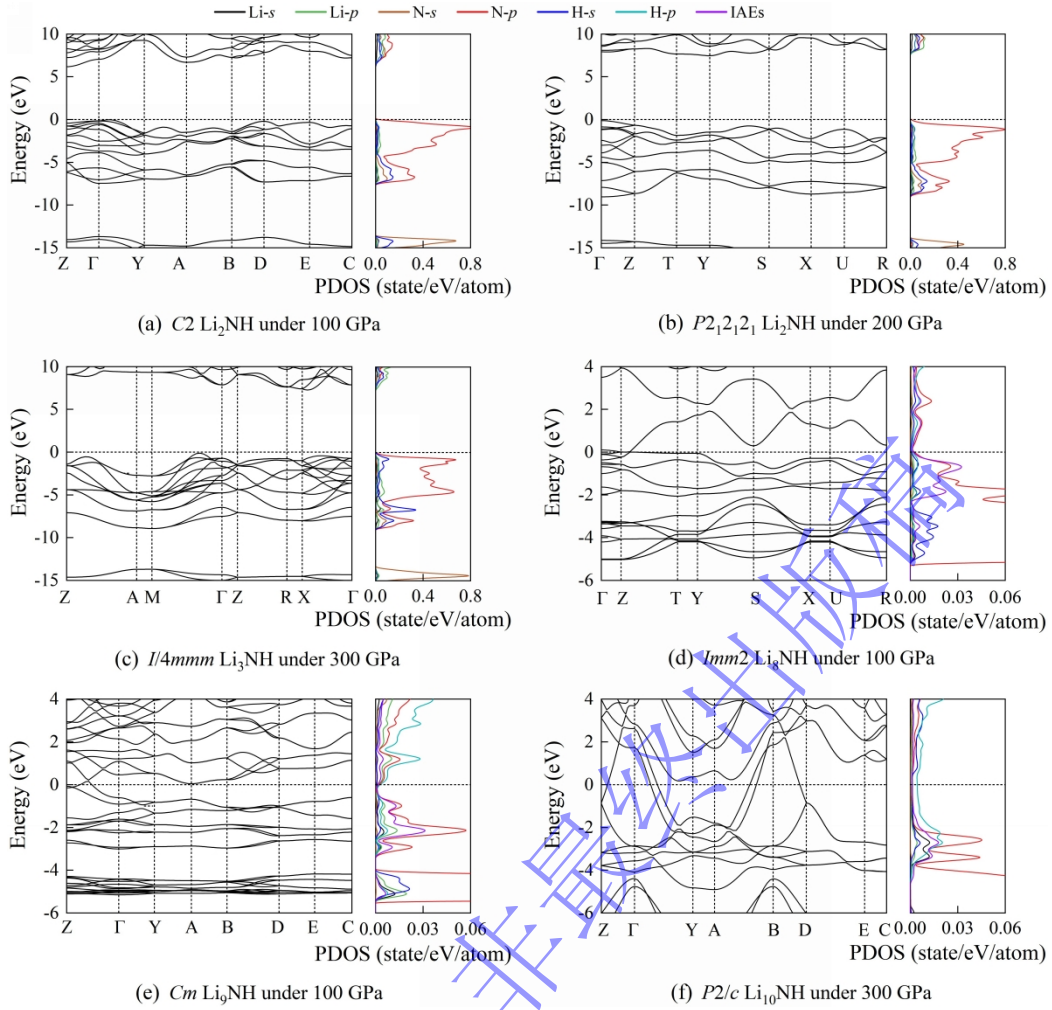


图 4 高压下富 Li 三元 Li-N-H 化合物的能带结构和分波态密度

Fig. 4 Band structures and electronic density of states for ternary Li-rich Li-N-H compounds under high pressure.

2.4 超导性质

1957 年, Allen 等^[49]对 McMillan 方程进行了修正, 可用于计算电声耦合 $\lambda < 1.5$ 体系的超导转变温度 (T_c):

$$T_c = \frac{\omega_{\log}}{1.2} \exp \left[-\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^* (1 + 0.62\lambda)} \right] \#(1)$$

其中,

$$\omega_{\log} = \exp \left[\frac{2}{\lambda} \int \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \ln \omega \right] \#(2)$$

$$\lambda = 2 \int \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \#(3)$$

式中: λ 为电声耦合常数, μ^* 为有效的库伦作用势, ω_{\log} 为声子频率的对数平均值, $\alpha^2 F(\omega)$ 表示声子与电子相互作用的强度, 即谱函数。

为了和以往报道的锂基电子化合物进行有效的对比^[15, 50, 51], 我们采用一个普遍接受的库伦作

用势值, 即 $\mu^* = 0.10$, 以针对 $P2/c \text{Li}_{10}\text{NH}$ 结构的 T_c 值进行计算, 结果列于表 1。在 100 GPa 下, $P2/c \text{Li}_{10}\text{NH}$ 具有最高的 T_c 值 (4.79 K); 在 200 GPa 下 T_c 值最低 (2.33 K); 伴随着压力的提升, T_c 值出现先降低后升高的变化趋势, 这种变化主要是由电声耦合常数 λ 所主导的。为进一步揭示 Li_{10}NH 的超导机制, 我们进一步计算了其声子谱、声子态密度 (phonon density of states, PHDOS)、谱函数和电声耦合常数 λ , 计算结果如图 5 所示。PHDOS 和谱函数可以被分为三个部分: 低频区主要与 Li 原子振动相关, 中频区主要与 Li 和 N 原子耦合振动相关, 高频区主要与 H 原子振动相关。与 Li 原子振动相关的低频区对总的电声耦合常数起主要贡献 (93.3%-96.7%)。在 100 GPa 时, 费米面处电子态密度 (N_{Ef}) 较高, 这有助于增强电声耦合, 并且与声子谱中的软化模式产生强烈耦合, 促进了 T_c 的提高, 最强的局域电声耦合来自 B-E 路径上的软化声学模式 (mode 1)。随着压力的增加, N_{Ef} 减小, B-E 路径上的声学模式硬化, 而 Y-A 路径上声子模式对电声耦合起主要贡献 (mode 2)。但压力从 200 GPa 增加到 300 GPa 时, Y-A 路径上声子模式进一步软化, 导致了 300 GPa 时的 T_c 值略高于 200 GPa。这种压力诱导的促进电声耦合机制的振动模式的变化, 最终导致了电声耦合常数 λ 随着压力的先降低后升高的趋势变化。

表 1 Li_{10}NH 在高压下的超导转变温度、声子频率的对数平均值、电声耦合常数和费米面处的态密度
Table 1 Superconducting transition temperature, logarithmic average of phonon frequency, electroacoustic coupling constant, and density of state at Fermi level for Li_{10}NH at high pressures

Pressure/GPa	T_c/K	λ	ω_{\log}/K	$N_{\text{Ef}}/\text{states} \cdot \text{eV}^{-1}$
100	4.79	0.51	366.73	7.46
200	2.33	0.40	544.59	5.56
300	3.60	0.42	606.49	4.86

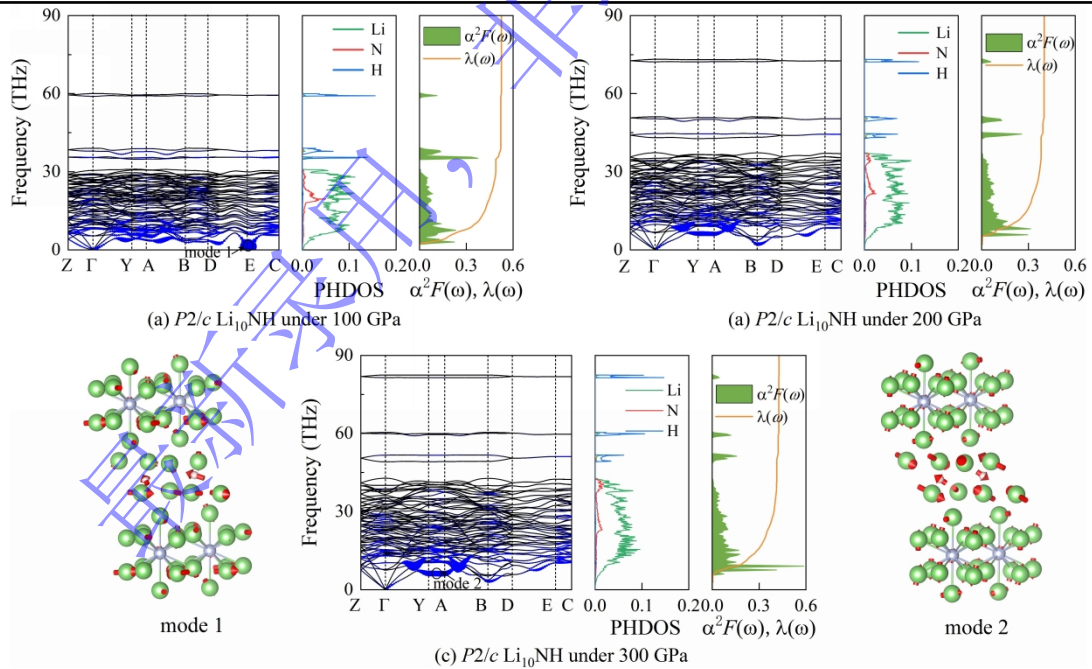


图 5 高压下 Li_{10}NH 的声子谱、声子态密度、谱函数、电声耦合常数和相关声子振动模式

Fig. 5 Phonon spectra, phonon density of states, spectral functions, electron-phonon coupling parameters and related phonon vibration modes of Li_{10}NH under high pressure

3 结 论

使用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 本文对 100-300 GPa 压力下的 $\text{Li}_x\text{N}_y\text{H}_z$ ($x=1-12; y=1-5; z=1-8$) 体系进行系统的结构搜索, 成功确定了富 Li 的热力学稳定化合物 $C2\text{Li}_2\text{NH}$ 、 $P2_12_1\text{Li}_2\text{NH}$ 、 $I4/mmm\text{Li}_3\text{NH}$ 和 $P2/c\text{Li}_{10}\text{NH}$, 以及亚稳化合物 $Imm2\text{Li}_8\text{NH}$ 和 $Cm\text{Li}_9\text{NH}$ 。氢原子的行为具有显著的 Li 含量依赖性: 在低锂含量化合物中, H 主要与 N 形成共价键以稳定满壳层电子构型; 随着 Li 含量增加, H 逐渐转变为占据晶格间隙, 吸收多余电子并调控间隙电子的数量与拓扑结构特征, 从而驱动体系从绝缘体向金属/电子化合物的转变。具体而言, $C2\text{Li}_2\text{NH}$ 、 $P2_12_1\text{Li}_2\text{NH}$ 和 $I4/mmm\text{Li}_3\text{NH}$ 表现为非电子化合物特性并呈绝缘特性, 而 $Imm2\text{Li}_8\text{NH}$ 和 $Cm\text{Li}_9\text{NH}$ 和 $P2/c\text{Li}_{10}\text{NH}$ 出电子化合物特性和金属性。其中, $P2/c\text{Li}_{10}\text{NH}$ 在 100 GPa 下实现 4.8 K 的超导转变温度, 其超导机制主要归因于 H 原子的 p 电子态与 Li 原子低频振动模式间的强电子-声子耦合。综上, 本工作不仅丰富了高压电子化合物的材料家族, 还凸显了氢元素在调控间隙电子行为及诱导低温超导中的关键双重作用, 为新型电子化合物的理性设计与低温超导材料开发提供了理论指导和设计策略。

参考文献:

- [1] UIJTTEWAAL M A, WIJS G A D and GROOT R A D. Low work function of the (1000) Ca_2N surface [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(3): 1751-1753.
- [2] TODA Y, YANAGI H, IKENAGA E, et al. Work function of a room-temperature, stable electride $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e}^-)_4$ [J]. Advanced Materials, 2007, 19(21): 3564-3569.
- [3] KITANO M, INOUE Y, YAMAZAKI Y, et al. Ammonia synthesis using a stable electride as an electron donor and reversible hydrogen store [J]. Nature Chemistry, 2012, 4(11): 934-940.
- [4] HARA M, KITANO M and HOSONO H. Ru-Loaded C12A7:e^- electride as a catalyst for ammonia synthesis [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(4): 2313-2324.
- [5] MIYAKAWA M, KIM S W, HIRANO M, et al. Superconductivity in an inorganic electride $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:\text{e}^-$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(23): 7270-7271.
- [6] ZHAO Z Y, ZHANG S T, YU T, et al. Predicted pressure-induced superconducting transition in electride Li_6P [J]. Physical Review Letters, 2019, 122(9): 097002.
- [7] MATSUIISHI S, TODA Y, MIYAKAWA M, et al. High-Density electron anions in a nanoporous single crystal: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4\text{e}^-)$ [J]. Science, 2003, 301(5633): 626-629.
- [8] KIM S W, MIYAKAWA M, HIRANO M, et al. Superconducting transition in electron-doped $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. Materials transactions, 2008, 49(8): 1748-1752.
- [9] TANG H, WAN B, GAO B, et al. Metal-to-Semiconductor transition and electronic dimensionality reduction of Ca_2N electride under pressure [J]. Advanced Science, 2018, 5(11): 1800666.
- [10] MIAO M S and HOFFMANN R. High pressure electrides: a predictive chemical and physical theory [J]. Accounts of Chemical Research, 2014, 47(4): 1311-1317.
- [11] YAO Y, TSE J S and KLUG D D. Structures of insulating phases of dense lithium [J]. Physical Review Letters, 2009, 102(11): 115503.
- [12] MA Y M, EREMETS M, OGANOV A R, et al. Transparent dense sodium [J]. Nature, 2009, 458(7235): 182-185.
- [13] SHIMIZU K, ISHIKAWA H, TAKAO D, et al. Superconductivity in compressed lithium at 20 K [J]. Nature, 2002, 419(6907): 597-599.
- [14] WANG Q F, CUI W W, GAO K, et al. Pressure-stabilized superconducting electride Li_5C [J]. Physical Review B, 2022, 106(5): 054519.
- [15] LIU Z, ZHUANG Q, TIAN F B, et al. Proposed superconducting electride Li_6C by sp -hybridized cage states at moderate pressures [J]. Physical Review Letters, 2021, 127(15): 157002.

- [16] WAN Z Y, ZHANG C, YANG T Y, et al. Predicted superconductivity and superionic state in the electride Li_5N under high pressure [J]. *New Journal of Physics*, 2022, 24(11): 113012.
- [17] DONG X, HOU J Y, KONG J, et al. Predicted lithium oxide compounds and superconducting low-pressure LiO_4 [J]. *Physical Review B*, 2019, 100(14): 144104.
- [18] WANG Q F, CUI W W, XU W S, et al. Pressure-stabilized electride Li_{10}Si with superconducting and superionic behavior [J]. *Physical Review B*, 2024, 110(13): 134114.
- [19] YOU J Y, GU B, SU G, et al. Emergent kagome electriles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(12): 5527-5534.
- [20] ZHAO Z Y, LIU L L, YU T, et al. Pressure-induced stable Li_5P for high-performance lithium-ion batteries [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(39): 21199-21205.
- [21] KOKAIL C, HEIL C and 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.
- [22] WANG X W, TANG W T, SUN X W, et al. Exploring the coexistence conditions and intrinsic relationships between electriles, superconductivity, kagome lattice, and superionic behaviors in Li-Ge Compounds [J]. *ACS Materials Letters*, 2024, 6(8): 3697-3704.
- [23] WANG Q Y, WEI J H, ZHONG T, et al. Superconducting dense lithium-based germanides with electride states [J]. *Physical Review B*, 2024, 110(14): 144523.
- [24] WAN Z Y, XU W J, YANG T Y, et al. As-Li electriles under high pressure: Superconductivity, plastic, and superionic states [J]. *Physical Review B*, 2022, 106(6): L060506.
- [25] ZHAO Y P, BERGARA A, ZHANG X H, et al. Interstitial anionic electrons favoring superconductivity in Li-As electriles [J]. *Physical Review B*, 2023, 108(10): 104505.
- [26] ZHANG X H, ZHAO Y P, BERGARA A, et al. Superconducting Li_{10}Se electride under pressure [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2022, 156(19): 194112.
- [27] GUAN Z Y, CUI T and LI D. Predicted superconductivity above 100 K in electride Li_4Rh under high pressure [J]. *Physical Review Research*, 2025, 7(1): L012077.
- [28] SHAO X C, LV J, LIU P, et al. A symmetry-orientated divide-and-conquer method for crystal structure prediction [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2022, 156(1): 014105.
- [29] WANG Y C, LV J, ZHU L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization [J]. *Physical Review B*, 2010, 82(9): 094116.
- [30] 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.
- [31] HOHENBERG P and KOHN W. Inhomogeneous electron gas [J]. *Physical Review*, 1964, 136(3B): B864-B871.
- [32] KRESSE G and FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [33] PERDEW J P and WANG Y. Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas [J]. *Physical Review B*, 1992, 46(20): 12947-12954.
- [34] PERDEW J P, BURKE K and ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [35] KRESSE G and HAFNER J. *Ab initio* molecular dynamics for open-shell transition metals [J]. *Physical Review B*, 1993, 48(17): 13115-13118.
- [36] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method [J]. *Physical Review B*, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [37] GIANNOZZI P, BARONI S, BONINI N, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21(39): 395502.

- [38] LV J, WANG Y C, ZHU L, et al. Predicted novel high-pressure phases of lithium [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(1): 015503.
- [39] WANG X L, WANG Y C, MIAO M S, et al. Cagelike diamondoid nitrogen at high pressures [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(17): 175502.
- [40] PICKARD C J and NEEDS R J. Structure of phase III of solid hydrogen [J]. *Nature Physics*, 2007, 3(7): 473-476.
- [41] SHEN Y Q, OGANOV A R, QIAN G R, et al. Novel lithium-nitrogen compounds at ambient and high pressures [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 14204.
- [42] 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 of the United States of America*, 2009, 106(42): 17640-17643.
- [43] CHEN Y M, GENG H Y, YAN X Z, et al. Prediction of stable ground-state lithium polyhydrides under high pressures [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(7): 3867-3874.
- [44] QIAN G R, NIU H Y, HU C H, et al. Diverse chemistry of stable hydronitrogens, and implications for planetary and materials sciences [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 25947.
- [45] LI Q Y, HAN S, ZHANG X H, et al. Extended hydrogen frameworks in nonmetallic superhydrides enabling 190 K superconductivity [J]. *Superconductivity*, 2025, 15: 100196.
- [46] SUN W H, DACEK S T, ONG S P, et al. The thermodynamic scale of inorganic crystalline metastability [J]. *Science Advances*, 2016, 2(11): e1600225.
- [47] ZHANG X H, LI F, BERGARA A, et al. Pressure-induced superconductivity in Li-Te electrides [J]. *Physical Review B*, 2021, 104(13): 134505.
- [48] WANG H, YAO Y S, PENG F, et al. Quantum and classical proton diffusion in superconducting clathrate hydrides [J]. *Physical Review Letters*, 2021, 126(11): 117002.
- [49] ALLEN P B and DYNES R C. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed [J]. *Physical Review B*, 1975, 12(3): 905-922.
- [50] ZHANG X H, WANG S, BERGARA A, et al. Li-F polarity-driven stabilization of $-VII$ oxidation state of gold at high pressure [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 11566.
- [51] LIU Y, CUI T and LI D. Leading role of satellite interstitial electrons in superconductivity in ternary superlithide $Li_{14}CP$ [J]. *Matter and Radiation at Extremes*, 2025, 10(2): 027802.

Structural Evolution, Dual Role of Hydrogen and Superconductivity in

Lithium-Rich Li–N–H Compounds under High Pressure

LI Qiuyue, HAN Shuai, YANG Guochun

(School of Science, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

Abstract: Using first-principles calculations combined with CALYPSO structure prediction method, we systematically investigated the crystal structures, electronic properties, and superconducting behavior of the Li-N-H ternary system under pressure ranging from 100 to 300 GPa. Six thermodynamically stable or metastable Li-rich compounds were identified: $C2$ Li_2NH , $P2_12_12_1$ Li_2NH , $I4/mmm$ Li_3NH , $Imm2$ Li_8NH , Cm Li_9NH and $P2/c$ Li_{10}NH . The results reveal a distinct evolution in the chemical role of hydrogen with increasing lithium content. In phases with lower Li content, H atoms tend to form covalent bonds with N atoms, thereby achieving a stable closed-shell electronic configuration. As the Li content increases, H atoms progressively occupy lattice interstitial sites, acting as electron acceptors that trap excess interstitial anionic electrons (IAEs). This transformation effectively tunes the quantity, degree of localization, and spatial topology of IAEs. Correspondingly, $C2$ Li_2NH , $P2_12_12_1$ Li_2NH and $I4/mmm$ Li_3NH are insulating non-electrides, while $Imm2$ Li_8NH , Cm Li_9NH and $P2/c$ Li_{10}NH are electrides, which exhibit metallic behavior. Notably, $P2/c$ Li_{10}NH demonstrates superconductivity with a predicted transition temperature of 4.8 K at 100 GPa, mainly originating from the strong electron-phonon coupling between H-p orbital electrons and low frequency phonon modes dominated by Li atoms. This work elucidates the dual functional role of hydrogen in high-pressure Li-N-H systems—from covalent N–H bonding coordination to IAEs capturing—and provides theoretical insights for the rational design of novel high-pressure electrides and superconducting materials.

Keywords: high pressure; electride; superconductivity; first-principles calculation; structure prediction