第16卷 第4期
2002年12月

高 压 物 理 学 报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

Vol. 16, No. 4
Dec., 2002

文章编号：1000-5773(2002)04-0276-07

固氢掺锂体系锂原子吸收谱的高压研究

马琰铭，崔 田，何文炯，尹宏伟，邹广田

（吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130023）

摘要：利用路径积分蒙特卡罗方法，基于Lax的半经典理论谱，研究了在 $T=5$ K 条件下，压力对固氢掺锂体系锂原子吸收谱的影响。结果表明，随着压力的增加，锂原子吸收谱半宽逐渐增加，而吸收谱的质心谱移随压力的增加，先向高能方向移动，达到最高点以后，又向低能方向移动。对具有低对称性结构的俘获点，压力导致三体吸收谱劈裂为单峰加双峰吸收谱，而且单峰和双峰间的距离随压力升高而增加。

关键词：路径积分蒙特卡罗；固氢掺锂体系；锂原子吸收谱；压力

中图分类号：O521 **文献标识码**：A

1 引 言

氢常用于火箭推进剂，如何提高其性能是倍受关注的问题。轻金属（如锂）掺杂进固氢以后，就会大大提高固氢的储能，从而改善火箭推进器的性能。Fajardo[1]从实验上证明了在温度 $T\leqslant 5$ K 范围内，锂原子至少可以亚稳地俘获在固氢和固氘内，并测量了锂原子的吸收谱。从而推动了这一高储能掺杂体系的研究工作。

理论上进行开创性工作的是 Scharf 等人[2,3]，他们根据半经典 Frank-Condon 谱理论，用量子路径积分蒙特卡罗方法（PIMC）计算了在 $T=4$ K 和零压条件下锂原子的吸收谱。由于更加精确的量子化学从头算数据的出现，Cheng 等人[4]在 Scharf 等人工作的基础上，用变分（VMC）和扩散（DMC）蒙特卡罗方法计算了零温零压条件下的锂原子的吸收谱。

众所周知，压力能够提供许多常压下无法观测到的新奇的物理现象。而且，研究低温条件下掺杂原子的受压行为也为寻找新的高密度材料提供了科学依据。因此，我们研究了固氢掺锂体系锂原子吸收谱的高压行为。

2 路径积分蒙特卡罗技术

处于热力学平衡态的量子体系，其所有静态性质和动力学性质，都可从热密度矩阵中获得。在位置空间，NpT 系综的热密度矩阵为

$$\rho(x,x',V;\beta)=\langle x\mid \mathrm{e}^{-\beta(H+pV)}\mid x'\rangle \tag{1}$$

式中：$x=\{R_1,\Lambda,R_{N-n_v},R_{\mathrm{Li}}\}$，并且 $\beta=1/(kT)$。p 是给定外压，而 V 是固体的体积。

我们只考虑由密度矩阵的对角元 $\rho(x,x,V;\beta)$ 决定的体系静态性质。此时任意一个力学量 Q 的热力学期待值可由下式来确定

收稿日期：2001-12-10；**修回日期**：2002-03-19

基金项目：国家自然科学基金（10144004）；高等学校博士学科点专项科研基金（98018309）；吉林大学青年教师基金；吉林大学创新基金

作者简介：马琰铭（1972—），男，博士，讲师.

$$\langle Q\rangle_{NpT} = Z_{NpT}^{-1}\int e^{-\beta pV}V^{(N-n_v+1)}\,dV\int Q(s)e^{-\beta E(s)}\,ds \tag{2}$$

式中配分函数为

$$Z_{NpT} = \int e^{-\beta pV}V^{(N-n_v+1)}\,dV\int \rho(s,s;\beta)\,ds \tag{3}$$

等体积系综(NVT)的热力学密度矩阵为

$$\rho(s,s;\beta) = e^{-\beta E(s)} \tag{4}$$

在方程(2)中,我们使用了一套标定坐标

$$s = (S_1,\Lambda S_{(N-n_v)},S_{(N-n_v+1)} = S_{Li}) \tag{5}$$

式中 $S_i=h^{-1}\cdot R_i(i=1,\cdots,N-n_v+1)$。对任意模拟单元,$h$ 是一个与体积相关的 3×3 度量矩阵。S_i 取 0 到 1 之间的数。$E(s)$是体系位形为 s 时的能量。

多体密度矩阵 $\rho(s,s;\beta)$,在某一较高的温度 MT,可以表示成 M 个密度矩阵的卷积[5,6]

$$\rho(s,s;\beta) = \int\cdots\int\rho(s,s_1;\tau)\rho(s_1,s_2;\tau)\cdots\rho(s_{M-1},s;\tau)\,ds_1\,ds_2\cdots ds_{M-1} \tag{6}$$

式中时间步长 $\tau=\beta/M$ 。M 是路径配分数。若 M 是有限的,则我们就有一分立的时间路径。方程(6)中 $M\geqslant2$,最低阶的卷积对应于 $M=2$。若 $M=1$,则没有卷积。模拟过程中,构成体系的每个粒子由 M 个分立"珠子"来表示,第 $M+1$ 个"珠子"是第 1 个"珠子"的重复,即起点和始点"珠子"构成闭合回路。M 个分立"珠子"共有 M 个分立的时间"路径段"。每个"珠子"坐标表示粒子在位置空间里的一个"位置"。这里我们用这 M 个"珠子",即 M 个"路径段"来描述粒子的量子涨落。若路径配分数 $M=1$,即"珠子"数为 1,则不会产生涨落,这时体系很类似于经典体系。

在这个分立的路径积分表示中,体系热力学量的平均用方程(2)来计算。这样,一个多维积分就可用 Metropolis 蒙特卡罗抽样技术[7,8]来计算。对等温等压系综(常-NpT),Metropolis 方法是通过产生一个 Markov 相空间态链来实现的,Markov 相空间态链服从的几率分布正比于[9]

$$D = \exp[-\beta pV-\beta E(s)+(N-n_v+1)\ln V] \tag{7}$$

在模拟计算中,体系每次进行蒙特卡罗移动时,都要将所有"珠子"进行蒙特卡罗试探移动。为了增加模拟抽样的有效性,体系每进行 5 次蒙特卡罗移动,都要让描述体系某个粒子的所有"珠子"同时移动,即描述某个粒子的所有"珠子"移动同样的距离 ΔR。这对应于一个简化的多级抽样。在模拟过程中,体系每进行 10 步蒙特卡罗移动后,就进行一次模拟单元的变体积蒙特卡罗试探移动。体系达到平衡大约需要 1500 步蒙特卡罗移动。体系达到平衡后,每进行 2 步蒙特卡罗移动就进行一次体系热力学量平均的统计,在本研究中,大约统计了 10000 个数据点后模拟才停止。

整个固体体系是用有限尺寸的模拟单元来模型化的。为了减小表面效应和有限尺寸的影响,模拟单元在三维空间的三个坐标轴方向都使用了周期性边界条件。蒙特卡罗模拟的初始时刻,96 个氢分子放在理想的 hcp 晶格的格点上。模拟单元是由两个成 60°角的基矢($\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$)和一个垂直于它们的第三个基矢($\boldsymbol{c}$)按右手螺旋法则构成的,三个基矢的比值满足 $a:b:c=1:1:\sqrt{6}/2$。一个锂原子掺杂进模拟单元,同时替代出 n_v 个氢分子,这时模拟单元中仅有($96-n_v$)个氢分子存在。锂原子掺杂进固体氢后,掺杂位置的简图如图 1 所示。若 $n_v=1$,则表明锂原子将氢分子①替代出模拟单元,而锂原子放在被替代氢分子所在模拟单元中的位置①处。若 $n_v=2$ 则表明锂原子将氢分子①和②替代出模拟单元,同时锂原子放在①和②的质心位置。若 $n_v=3$ 则表示锂原子将氢分子①,②和③替代出模拟单元,这时锂原子放在①,②和③

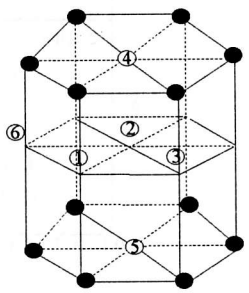

图 1　锂原子掺杂进 hcp 晶格固体氢的掺杂位置简图($n_v=1\sim6$ 个氢分子被替代出模拟单元,锂原子放在 n_v 个空穴的中心)

Fig. 1　Schematic representation of the Li trapping sites in solid H_2 with a hcp lattice (The trapping sites are constructed by removing $n_v=1\sim6$ molecules as shown, and placing the Li atom at the center of n_v sites)

的质心位置。同样，对 $n_v=4$、5、6 替代，我们也做类似处理。体系粒子间对互作用是利用周期性条件和“最小成像”方法来计算的[9]，切断长度取模拟单元空间三个方向最短边长的一半。模拟过程中，我们同时考虑势能的切断纠正，计算切断纠正时假定在切断半径之外的固体体系是连续均匀的介质。

H_2 分子作为球形来处理(在本文中 H_2 分子都为 *para*-H_2)。H_2-H_2 互作用势采用适用于高压固氢环境下的各向同性 Hemely-Corrected SG 势，基态和激发态 Li-H_2 互作用势采用 Cheng 势[4]。运用上述量子路径积分蒙特卡罗方法，采用等温等压统计系综模拟固体行为。系统平衡后，基于 Lax[10] 半经典理论谱，采用 Balling 和 Wright[11] 求激发态 Li-H_2 互作用能的微扰方案来计算锂原子的吸收谱。

3 结果和讨论

我们在 $T=5$ K 和压力为 0～2.4 GPa 范围内，研究了 $n_v=1$、2、3 掺杂体系锂原子吸收谱的压力效应。图 2 到图 4 分别画出了对不同俘获点 $n_v=1$、2、3，在温度 $T=5$ K 和压力 $p=0.02$，0.1，1.2，2.4 GPa 条件下的 Li-H_2 对分布函数 $g_{\text{Li-H}_2}(R)$ 和锂原子吸收谱。对 $n_v=1$ 体系，见图 2(a)，Li-H_2 对分布

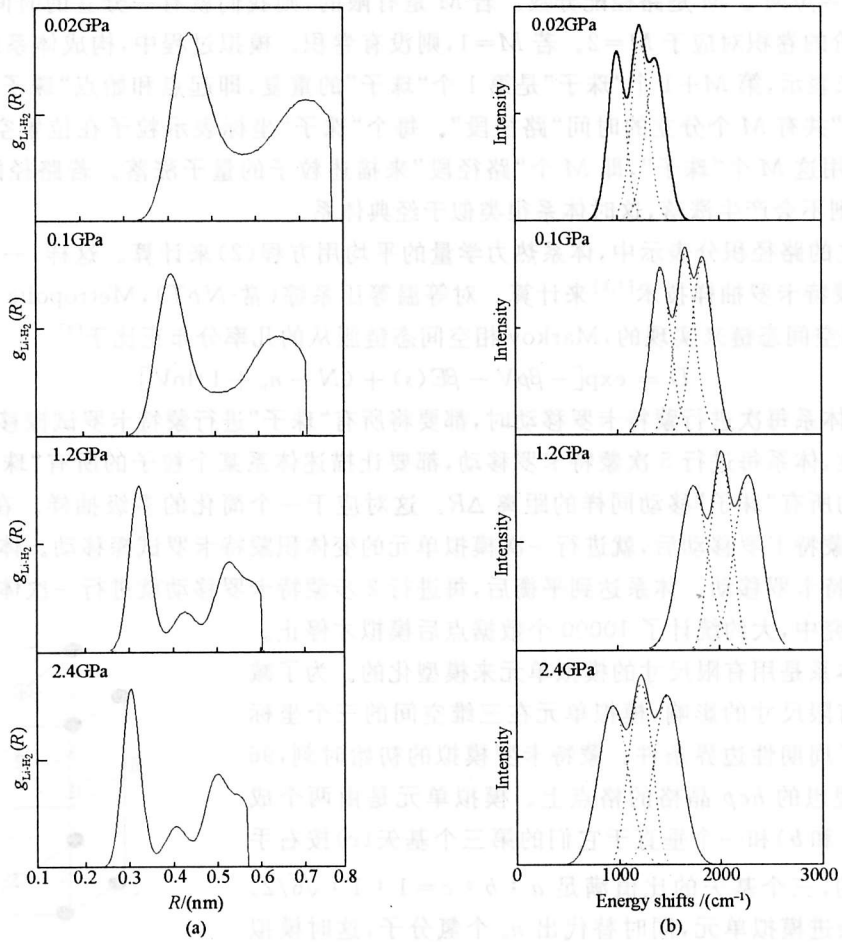

图 2 锂原子替代出一个氢分子的掺杂体系在 $T=5$ K 和不同压力点的 Li-H_2 对分布函数和锂原子的吸收谱
(a) 在 0.02，0.1，1.2 和 2.4 GPa 压力点的 Li-H_2 对分布函数；(b) 在 0.02，0.1，1.2 和 2.4 GPa 压力点的锂原子吸收谱，虚线是吸收谱的 3 个理论组分

Fig. 2 Li-H_2 pair distribution function and Li absorption spectra for a Li atom replacing one H_2 molecule in solid H_2 at $T=5$ K and different pressures. (a) Li-H_2 pair distribution function at 0.02，0.1，1.2，and 2.4 GPa；(b) Li absorption spectra at 0.02，0.1，1.2，and 2.4 GPa，the dotted curves are the individual underlying components

函数 $g_{\mathrm{Li\text{-}H_2}}(R)$的第一个峰随着压力的增加保持得较完好,表明锂原子俘获点周围的局域结构对称性比较高,其受压力的影响较小。对 $n_v=2$ (图 3(a))和 $n_v=3$ (图 4(a))体系,Li-H_2 对分布函数 $g_{\mathrm{Li\text{-}H_2}}(R)$的第一个峰,随着压力的增加而变得很不规则,表明锂原子俘获点周围的局域结构对称性较低,其受压力的影响较大。对这两种情况,锂原子和氢分子间距随压力增加有着明显的各向异性减小。

对 $n_v=1$ 俘获点,在温度 $T=5$ K,不同压力点的锂原子吸收谱如图 2(b)所示。我们发现,给定压力点的锂原子吸收谱呈现三体吸收谱线形,其中三个峰间的劈裂是均匀的。这主要是因为,由于受氢分子的微扰,锂原子 $2p$ 激发态初始三重简并发生劈裂的缘故。随着压力的增加,不仅吸收谱的半宽在增加,而且吸收谱的质心也发生很大的移动。吸收谱随着压力的增加,在压力小于某一"转向压"p_t的低

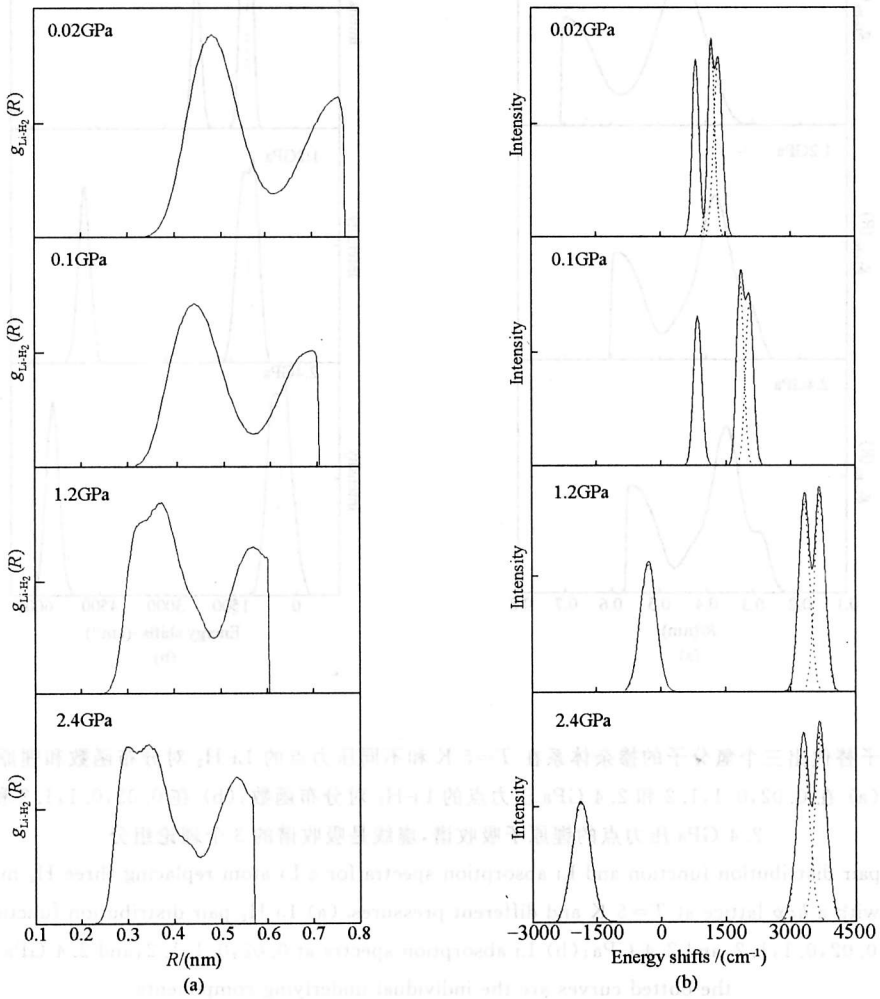

图 3　锂原子替代出两个氢分子的掺杂体系在 $T=5$ K 和不同压力点的 Li-H_2 对分布函数和锂原子的吸收谱

(a) 在 0.02,0.1,1.2 和 2.4 GPa 压力点的 Li-H_2 对分布函数;(b) 在 0.02,0.1,1.2 和 2.4 GPa 压力点的锂原子吸收谱,虚线是吸收谱的 3 个理论组分

Fig. 3　Li-H_2 pair distribution function and Li absorption spectra for a Li atom replacing two H_2 molecules in solid H_2 at $T=5$ K and different pressures. (a) Li-H_2 pair distribution function at 0.02,0.1,1.2,and 2.4 GPa; (b) Li absorption spectra at 0.02,0.1,1.2,and 2.4 GPa, the dotted curves are the individual underlying components

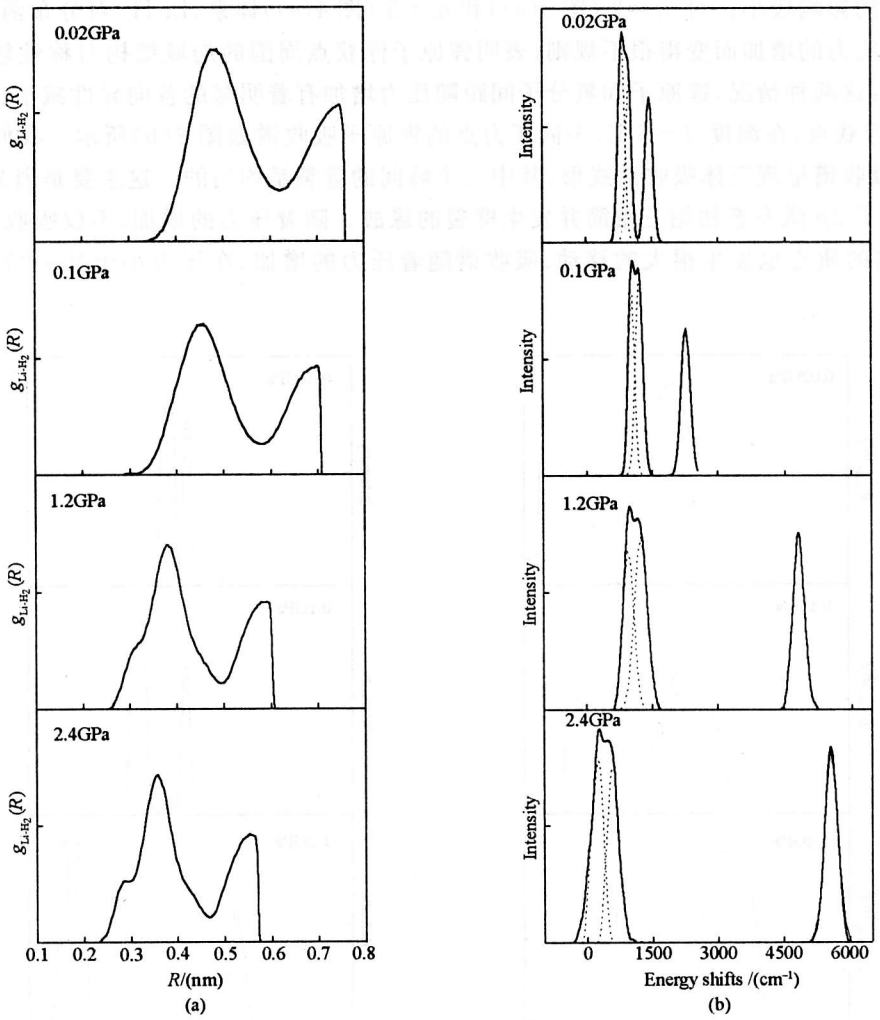

图4 锂原子替代出三个氢分子的掺杂体系在 $T=5$ K 和不同压力点的 Li-H_2 对分布函数和锂原子的吸收谱
(a) 在 0.02,0.1,1.2 和 2.4 GPa 压力点的 Li-H_2 对分布函数;(b) 在 0.02,0.1,1.2 和
2.4 GPa 压力点的锂原子吸收谱,虚线是吸收谱的3个理论组分

Fig. 4 Li-H_2 pair distribution function and Li absorption spectra for a Li atom replacing three H_2 molecules in solid H_2 with a *hcp* lattice at $T=5$ K and different pressures. (a) Li-H_2 pair distribution function at 0.02,0.1,1.2,and 2.4 GPa;(b) Li absorption spectra at 0.02,0.1,1.2,and 2.4 GPa, the dotted curves are the individual underlying components

压范围内蓝移,而在压力大于 p_t 的范围内,吸收谱随着压力的增加却发生红移。吸收谱质心谱移的压力依赖如图5曲线Ⅰ所示。$n_v=1$ 时,吸收谱质心谱移的转向压约为 0.6 GPa。在压力低于 0.6 GPa 的压力范围内,吸收谱质心谱移随压力以抛物线的形式增加,而在 0.6～2.4 GPa 压力范围内,吸收谱质心谱移随压力增加以抛物线的形式减小。

图3(b)是 $n_v=2$ 掺杂体系在不同压力点的锂原子吸收谱。在 0.02 GPa 压力点,吸收谱也呈现出三体吸收线形,谱中峰一和峰二间的劈裂要比峰二和峰三间劈裂大得多,这是锂原子周围局域结构对称性较低造成的。随着压力的增加,吸收谱从三体劈裂为一个单峰加双峰。同时随着压力的增加,单峰和

双峰间的劈裂越来越大，这是沿俘获点非对称轴上的 Li-H_2 间距减小的结果。吸收谱质心谱移对压力的依赖关系，如图 5 曲线 Ⅱ 所示。吸收谱质心谱移的转向压约为 0.6 GPa。

对于 $n_v=3$ 情况下的掺杂体系，见图 4(b)，在 0.02 GPa 压力点，吸收谱中峰二和峰三间的劈裂要比峰一和二峰间劈裂大得多。随着压力的增加，吸收谱三体吸收线形劈裂为一个双峰加单峰线形，这和 $n_v=2$ 情况非常类似。吸收谱质心谱移的转向压约为 0.6 GPa。

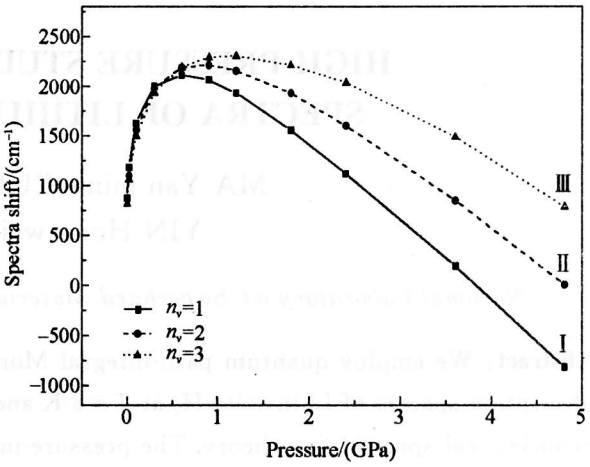

图 5　$n_v=1$，2 和 3 时各不同俘获点掺杂体系锂原子吸收谱质心谱移的压力依赖

Fig. 5　Pressure dependence of the centroid spectral shifts for $n_v=1$, 2, and 3

根据上面的计算结果和讨论，我们得出如下结论：(1) 锂原子俘获点周围的局域结构具有高对称性($n_v=1$ 情况)，决定了其高对称三体吸收谱线形。压力增加并没改变锂原子俘获点周围局域结构的对称性，所以其吸收谱在线形上的变化很小。而加压导致的 Li-H_2 间距的减小，及相应 H_2 分子对锂原子微扰的变化，是吸收谱变宽和移动的原因。(2) 锂原子俘获点周围的局域结构具有低对称性($n_v=2$ 和 3 情况)，决定了其低对称三体，及单峰加双峰吸收谱线形。压力增加同样没改变锂原子俘获点周围局域结构的对称性。但决定单峰到双峰劈裂的反对称轴方向 Li-H_2 互作用的增加，是导致吸收谱劈裂为单峰加双峰线形，单峰和双峰间的距离随压力升高而增加的原因。而其它方向压致 Li-H_2 互作用的改变，是吸收谱变宽和移动的原因。

参考文献：

[1] Fajardo M E. Matrix Isolation Spectroscopy of Metal Atoms Generated by Laser Ablation. Ⅱ. The Li/Ne, Li/D_2, and Li/H_2 Systems [J]. J Chem Phys, 1993, 98: 110.

[2] Scharf D, Martyna G J, Klein M L. Path-Integral Monte Carlo Study of a Lithium Impurity in Para-Hydrogen: Clusters and the Bulk Liquid [J]. J Chem Phys, 1993, 99: 8997.

[3] Scharf D, Martyna G J, Li D, et al. Nature of Lithium Trapping Sites in the Quantum Solids Para-Hydrogen and Ortho-Deuterium [J]. J Chem Phys, 1993, 99: 9013.

[4] Cheng E, Whaley K B. Theoretical Calculations of Zero-Temperature Absorption Spectra of Li in Solid H_2 [J]. J Chem Phys, 1996, 104: 3155.

[5] Feynman R P, Hibbs A R. Quantum Mechanics and Path Integrals [M]. New York: McGraw-Hill, 1965.

[6] Feynman R P. Statistical Mechanics [M]. Reading: Benjamin, 1972.

[7] Ceperley D M. Path Integrals in the Theory of Condensed Helium [J]. Rev Mod Phys, 1995, 67: 279.

[8] Kalos M H, Whitlock P A. Monte Carlo Methods [M]. New York: Wiley, 1986.

[9] Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquids [M]. Oxford: Clarendon Press, 1987.

[10] Lax M. Franck-Condon Principles in Crystals [J]. J Chem Phys, 1952, 20: 1752.

[11] Balling L C, Wright J J. Use of Dimmer Potentials to Calculate the Energy Levels of Alkali Atoms in Rare-Gas Matrices [J]. J Chem Phys, 1983, 79: 2941.

HIGH PRESSURE STUDY ON THE ABSORPTION SPECTRA OF LITHIUM DOPED IN SOLID H_2

MA Yan-ming, CUI Tian, HE Wen-jiong,
YIN Hong-wei, ZOU Guang-tian

(*National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130023, *China*)

Abstract: We employ quantum path-integral Monte Carlo method to investigate the pressure-induced absorption spectra of Li in solid H_2 at $T=5$ K and pressure ranging from 0 to 2.4 GPa, based on Lax's semiclassical spectral line theory. The pressure-induced effects on Li atomic absorption spectra associate with an increase in half-width and a centroid spectral shift, which experiences a blue shift below a turning pressure (p_t) and a red shift above p_t under study. For lower symmetrical trapping site structures, application of pressure also results in a change in absorption line shape from a low symmetrical triplet feature to a doublet plus singlet pattern, in which the doublet to singlet splitting increases remarkably with the increasing of pressure.

Key words: path-integral Monte Carlo; lithium doped in solid H_2; Li absorption spectrum; pressure

2003年国际推进剂、炸药、烟火技术秋季研讨会会讯

第5届国际推进剂、炸药、烟火技术秋季研讨会(2003 IASPEP)计划于2003年10月15～18日在广西桂林市召开，此次大会由北京理工大学和桂林市人民政府承办。

会议专题包括：(1) 燃烧、爆炸、爆破理论；(2) 爆炸力学(爆轰理论、爆轰波的传播、爆炸波与物体的相互作用、爆炸波的观测技术、穿甲理论、爆炸力学的应用)；(3) 液体、固体、特种推进剂及其他能量的利用；(4) 爆炸物、烟火剂(发射药、起爆药、猛炸药、点火材料、点爆材料、火工术、焰火、爆竹等)的设计、合成、制备、生产、工艺；(5) 爆炸物、烟火剂的性质、分析、鉴定；(6) 爆破器材(手榴弹、地雷、滚雷、跳雷、爆破筒、爆破药包、布雷器材、探雷器材、扫雷器材)、烟火器材(纵火器材、防火器材、防火衣、灭火器材、信号器材、信号烛、信号发生器、闪光器、目标指示器、照明器材、发烟器材)、火工品(火帽、底火、引信雷管、爆破用雷管及发火件、电点火管、延期装置、传爆装置、导火索、导爆索、导爆管、火绳等)的设计、结构、材料、制造、测试、保养、维修；(7) 爆炸物、烟火剂、爆破器材、烟火器材、火工品的贮运、销毁；(8) 爆炸安全与防火防爆；(9) 爆炸物工业三废处理与综合利用。

论文及会议用语为英语，论文全文初稿截止时间：2003年4月30日。

联系人：冯长根，黄 平，李生才，王亚军，谢兴华

地 址：北京理工大学机电工程学院，邮政编码：100081

电 话：(010)6891 3997，6891 2764 传 真：(010)6891 1849

E-mail：webmaster@iaspep.com.cn 网 址：http://www.iaspep.com.cn