

# LiH 晶体中离子间多体相互作用 与高压下状态方程研究<sup>\*</sup>

姜礼华<sup>1)</sup> 刘福生<sup>1)†</sup> 田春玲<sup>2)</sup>

1) 西南交通大学高压物理实验室, 成都 610031)

2) 西南大学物理系, 重庆 400715)

(2007 年 10 月 17 日收到, 2007 年 12 月 4 日收到修改稿)

在计算 LiH 晶体结合能时, 将离子间多体关联效应和离子压缩效应当作两个独立的物理机理同时引入晶体能量表达式, 未引入可调参数而直接计算电子交换能. 结果表明多体交换关联效应对体系的常压和高压特性都具有显著影响. 当考虑最邻近和次邻近离子贡献时, 等温状态方程的计算结果与实验观测数据在 0—90 GPa 压力范围相一致.

关键词: LiH 晶体, 状态方程, 多体交换作用

PACC: 6430, 6400, 6490, 6410

## 1. 引 言

固态氢化锂(LiH)是电子结构最简单的离子晶体, 它的晶胞中仅含四个电子, 因此它一直被当作检验固体量子理论中各种计算方法的理想体系<sup>[1-5]</sup>. 作为一种高密度含能材料, LiH 及其同位素的高温高压性质备受关注, 特别是它的高压状态方程和高压相变问题更成为人们持续关注的课题之一<sup>[1-13]</sup>.

在实验方面, 人们分别采用静高压和冲击动高压技术测量过 LiH 的高压状态方程. 由于它的 X 射线衍射信号比较弱, 其静高压压力范围受到一定限制. 1968 年 Stephens 和 Lilley 在 0—4 GPa 压力范围给出一组 296 K 等温压缩  $P-V$  实验数据; 1992 年 Besson 等人<sup>[7]</sup>在 0—10 GPa 及 300 K 给出一组 LiD 的等温压缩  $P-V$  实验数据; 直到 1998 年 Loubeyre 等人才将压力范围提高到 90 GPa<sup>[8]</sup>, 并给出了一组比较准确的静高压状态方程数据. 人们曾测量过它的冲击压缩特性, 但公开发表的数据很少<sup>[7,9]</sup>.

在理论方面, 人们主要借助能带论方法计算晶体的总能量, 获得其零温高压状态方程并研究结构相变问题. 例如, 1976 年 Perrot 利用叠加平面波方法和局域密度泛函近似计算了 LiH 晶体在  $B_1$  相(NaCl

结构)的状态方程<sup>[10]</sup>; 1990 年 Martins 用赝势和局域密度泛函方法计算了 LiH 晶体的状态方程<sup>[11]</sup>; 2003 年 Wang 等人采用比较准确的全势从头计算方法研究 LiH 晶体的高压状态方程和相变问题<sup>[12]</sup>. 这些基于晶体总能量的计算结果都一定程度上依赖于交换关联势的密度泛函形式, 它们摒弃了“晶体中正、负离子”这一概念, 因此它们不涉及离子间相互作用和多体关联问题. 然而, 在典型的离子晶体中电子以定域运动为主要特征, 正、负离子的概念具有比较明确的物理意义, 特别以离子为结构单元在讨论原子热运动和结构相变问题时, 物理图像非常清晰. Hammerberg 从讨论离子-离子对相互作用势入手, 采用半经验的 Born-Mayer 势函数方法预言 LiH 晶体将在 200 GPa 左右发生  $B_1 \rightarrow B_2$  的结构相变<sup>[13]</sup>. 因此, 以晶体中正负离子为结构单元, 通过研究离子结构变化和相互作用规律仍然是解决离子晶体高压状态方程的途径之一. 1991 年 Gou 和 Wang 等人从研究离子的电子轨道波函数出发, 提出一种离子重叠-压缩模型计算了 LiH 晶体在  $B_1$  相和  $B_2$  相的零温状态方程以及高压相变压力<sup>[14]</sup>. 这个模型认为, 晶体总能量主要来自最近邻正负离子对之间相互作用, 即忽略两个以上离子间多体关联和次近邻离子的贡献, 但必须考虑氢离子的电子轨道在晶体环境中会

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金(批准号: 10376027)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: fusheng\_l@sohu.com

发生压缩效应. 他们的计算给出的平衡晶格常数和平衡结合能的计算值与实验测量值十分接近, 而且给出的状态方程与 Stephens 和 Lilley 在 0—4 GPa 压力范围给出的一组 296 K 等温压缩  $P$ - $V$  实验数据<sup>[6]</sup> 也符合得很好. 但是, 该模型给出的零温压缩  $P$ - $V$  线在 10 GPa 以上明显比 Loubeyre 等人<sup>[8]</sup> 的 DAC 静高压实验结果偏高. 可见, 离子重叠-压缩模型对离子间相互作用的描述过于简化. 在高压下, 两个以上离子的电子轨道同时发生空间重叠的概率增加, 要求对离子间多体关联效应和次邻近离子的贡献进行深入研究并给出更加准确的描述.

本文在过去研究氢原子间多体关联作用和固氢状态方程的基础上<sup>[15-18]</sup>, 同时考虑氢离子电子轨道压缩效应, 建立离子多体关联-压缩模型, 它具体描述离子之间的多体交换作用和氢离子电子轨道的径向压缩效应. 计算中对电子轨道交换积分进行完全计算, 而不采用密度泛函近似. 该方法的可靠性通过 LiH 晶体的平衡晶格常数、结合能以及在比较宽压力范围内的状态方程实验数据进行验证.

## 2. 理论方法

### 2.1. 离子多体关联-压缩模型

文献 [14] 的离子重叠-压缩模型作过两方面近似 (即 1) 离子间短程排斥作用采取正-负离子对作用势近似; 2) 忽略次邻近离子的贡献. 该模型提出的晶体总能量表达式为

$$E_c = -\frac{2\alpha_m Z_+ Z_-}{R} + M \cdot V_{+-}(R) + \frac{1}{2}(\Delta E^+ + \Delta E^-). \quad (1)$$

该模型的突出特点是考虑了氢离子的电子轨道在高压下发生径向收缩效应, 并通过晶体总能量求变分的办法将次邻近和多体效应间接反映到离子压缩能中. 本文注意到, 构成 LiH 晶体的  $\text{Li}^+$  和  $\text{H}^-$  离子, 它们都具有闭合的电子壳层结构或类氢原子特征, 其中  $\text{H}^-$  离子的电子云分布松散, 轨道半径大. 在高压条件下随着离子间距缩小,  $\text{H}^-$  离子之间电子轨道重叠效应增强. 对于半径较小的  $\text{Li}^+$  离子而言, 它的最邻近是半径比自己大很多以致电子轨道相互重叠的  $\text{H}^-$  离子, 因此, 它们的多体关联效应需要重点关注. 对于  $\text{H}^-$  离子而言, 它的最邻近是半径较小的  $\text{Li}^+$  离子, 尽管邻近离子之间电子轨道几乎不发生重

叠, 但它与次邻近的  $\text{H}^-$  离子轨道重叠效应需加以考虑. 当两个以上离子的电子轨道在同一空间区域发生重叠时, 两个以上离子间将存在多体关联作用. 由于多体关联效应与离子轨道压缩是两种不同的物理机理所致, 借助离子压缩效应不可能完全等效复杂的多体关联效应, 只有将两者区分开来分别给出理论描述才能建立更加合理的物理模型. 问题的关键是如何对离子之间多体关联效应给出定量描述. 我们曾利用多体展开方法详细研究过固氢中单个氢原子与邻近晶格上其他原子之间短程多体交换关联作用<sup>[15-18]</sup>. 结果发现, 单个氢原子对晶体总势能的贡献可以通过两体势贡献与晶体环境中原子势能通过内插求得<sup>[17]</sup>, 由此给出的固态氢等温状态方程与实验结果符合得很好<sup>[15-18]</sup>. 本文将此结论推广应用到 LiH 晶体的  $\text{Li}^+$  和  $\text{H}^-$  离子, 得到了它们对晶体结合能的短程排斥贡献<sup>[17]</sup>分别为

$$U_{\text{Li}^+} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{4} U_2(\text{Li}^+) + \frac{3}{4} U_M(\text{Li}^+) \right], \quad (2)$$

$$U_{\text{H}^-} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{4} U_2(\text{H}^-) + \frac{3}{4} U_M(\text{H}^-) \right], \quad (3)$$

其中  $U_2(\text{Li}^+)$  和  $U_2(\text{H}^-)$  分别为  $\text{Li}^+$  离子和  $\text{H}^-$  离子与晶体中其他离子两体作用势能之和,  $U_M(\text{Li}^+)$  和  $U_M(\text{H}^-)$  为  $\text{Li}^+$  离子和  $\text{H}^-$  离子与其他离子多体作用势能, 即离子势能. 只有当处于晶体环境中离子势能等于两体势贡献之和, 多体关联效应才可以忽略. 对于 LiH 晶体, 正-负离子之间还存在长程库仑作用, 它们具有可加性, 因此由 Madelung 项给出. 同时, 每个离子的电子轨道受到压缩时, 轨道能级移动会直接导致体系总能量增加. 于是, 我们得到 LiH 晶体的新结合能计算公式

$$E_c = -\frac{2\alpha_m Z_+ Z_-}{R} + (U_{\text{Li}^+} + U_{\text{H}^-}) + (\Delta E^+ + \Delta E^-), \quad (4)$$

第一项为 Coulomb 长程势 (即 Madelung 项), 其中  $\alpha_m$  为 Madelung 常数 (对 NaCl 结构  $\alpha_m = 1.747576$ ),  $Z_{\pm}$  为正负离子所带的净电荷数 (对于 LiH 晶体,  $Z_+ = Z_- = 1$ ),  $R$  为离子间距; 第二项中  $U_{\text{Li}^+}$  和  $U_{\text{H}^-}$  分别代表单个  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^-$  与其他离子之间短程排斥效应对体系总势能的贡献; 第三项中  $\Delta E^+$ ,  $\Delta E^-$  为  $\text{Li}^+$  和  $\text{H}^-$  因自身电子轨道压缩而产生的轨道能量增加. 第一项与离子轨道是否被压缩无关, 但第二和第三项都与离子轨道波函数变化密切相关. 解析波函数中待定参数的取值使晶体的总结合能满足极小条件, 即由结合能对电子波函数参数求变分确定. 应该指

出, 尽管(4)式在形式上与(1)式存在相似之处, 但物理意义不同. 首先(4)式在短程排斥贡献中引入了多体相互作用的贡献, 其次(4)式将离子自身轨道能量增量全部计入总能计算, 而(1)式仅计入一半. 也就是说, 即使多体关联效应和次邻近离子贡献变得很小, 新(4)式也不可能回到(1)式. 由  $E_c$  得压强公式为

$$P = - \frac{\partial E_c}{\partial V} = - \frac{1}{3kR^2} \frac{\partial E_c}{\partial R}, \quad (5)$$

式中,  $V = kR^3$  为原胞体积,  $k$  是结构常数.

## 2.2. 轨道能量增量的计算方法

在计算中我们参照文献[14]的办法, 选取最简单的  $1s$  型 Slater 轨道波函数来描述  $\text{Li}^+$  和  $\text{H}^-$  的电子运动, 即

$$\text{Li}^+ : \psi_a(r_a) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r_a}, \quad (6)$$

$$\text{H}^- : \psi_b(r_b) = \sqrt{\frac{\beta^3}{\pi}} e^{-\beta r_b}, \quad (7)$$

其中  $\alpha, \beta$  为波函数变分参数. 由  $\text{Li}^+, \text{H}^-$  的电子波函数可得两离子能量的解析表达式为

$$E_a(\alpha) = 2\alpha^2 - 4Z_a\alpha + \frac{5}{4}\alpha, \quad (8)$$

$$E_b(\beta) = 2\beta^2 - 4Z_b\beta + \frac{5}{4}\beta. \quad (9)$$

因  $\text{Li}^+$  的两个核外电子远比  $\text{H}^-$  的束缚紧得多, 我们在计算中假设  $\text{Li}^+$  不因压缩而改变, 其波函数与孤立原子时相同, 则  $\Delta E^+ = 0$ , 可由  $\frac{\partial E_a(\alpha)}{\partial \alpha} = 0$  得  $\alpha = \alpha_0 = 2.6875$ . 同样由孤立  $\text{H}^-$  能量对参数求变分得  $\beta_0 = 0.6875$ , 则因  $\text{H}^-$  被压缩而产生的能量增量为

$$\Delta E^- = E_b(\beta) - E_b(\beta_0). \quad (10)$$

在高压晶体中,  $\beta$  的取值由晶体总结合能的极小值条件  $\left. \frac{\partial E_c(R, \beta)}{\partial \beta} \right|_R = 0$  求得.

## 2.3. 晶体中离子势能计算方法

假定某离子  $O$  被晶体中其他  $(n-1)$  个邻居离子包围构成  $n$  离子团簇, 则  $n$  个离子体系的哈密顿量为

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^{2n} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{2n} \sum_{m=1}^n \frac{2Z_m}{r_{mi}} + \sum_{i<j}^{2n} \frac{2}{r_{ij}} + \sum_{i<j}^n \frac{2Z_i Z_j}{R}, \quad (11)$$

式中  $m$  代表离子的核,  $Z_m, Z_i, Z_j$  为各自的核电荷,  $R$  为离子间距,  $r_{mi}$  为第  $i$  个电子到第  $m$  个核的距离,  $r_{ij}$  为  $i, j$  两电子的间距.  $n$  个离子体系包含  $2n$  个电子, 若电子的自旋用  $\alpha$  和  $\beta$  表示, 则体系的反对称波函数为

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \psi_1(e_1)\alpha & \psi_1(e_2)\alpha & \psi_1(e_3)\alpha & \dots & \psi_1(e_{2n})\alpha \\ \psi_1(e_1)\beta & \psi_1(e_2)\beta & \psi_1(e_3)\beta & \dots & \psi_1(e_{2n})\beta \\ \psi_2(e_1)\alpha & \psi_2(e_2)\alpha & \psi_2(e_3)\alpha & \dots & \psi_2(e_{2n})\alpha \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(e_1)\beta & \psi_n(e_2)\beta & \psi_n(e_3)\beta & \dots & \psi_n(e_{2n})\beta \end{vmatrix}, \quad (12)$$

则  $n$  个离子之间短程相互作用势能为

$$V_n(O, 1, 2, \dots, n-1) = \frac{\Psi | \hat{H} | \Psi}{\Psi | \Psi} - \sum_{a=1}^n E_a - \sum_{a<b}^n \frac{2Z_a Z_b}{R}, \quad (13)$$

其中扣除了孤立离子能量和离子净电荷之间的库仑作用能. 于是, 离子团簇中离子  $O$  同时与其他  $(n-1)$  个离子多体作用的总势能(即离子势能)定义为包括  $O$  离子和不包括  $O$  离子的离子团势能之差,

$$U_n(O) = V_n(O, 1, 2, \dots, n-1) - V_{n-1}(1, 2, \dots, n-1), \quad (14)$$

离子势的两体贡献定义为离子  $O$  分别与每一个离

子两体作用势能之和, 即

$$U_2(O) = \sum_{i=1}^{n-1} V_2(O, i). \quad (15)$$

## 3. 结果与讨论

### 3.1. LiH 晶体的平衡离子间距和结合能

本文分别讨论了邻近和次邻近离子对结合能的贡献, 计算中考虑了晶格零点振动效应<sup>[18]</sup>. 图 1 给出了 NaCl 结构的 LiH 晶体结合能随离子间距变化曲线. 图中, 虚线表示只考虑中心离子与其最近邻的六个离子之间两体相互作用的结果, 细实线表示只

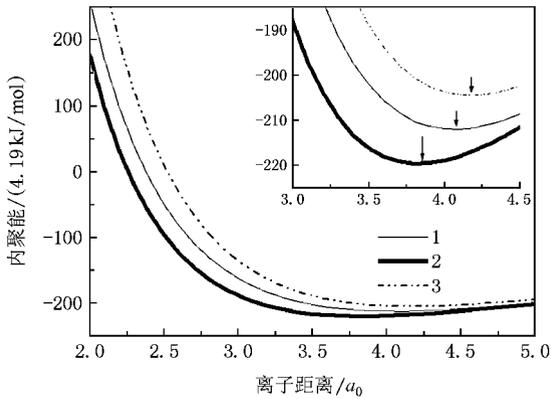


图1 LiH晶体的结合能曲线(曲线1为考虑最邻级离子壳层时计算的结果,2为考虑最邻级与次邻级两离子壳层时计算的结果,3为考虑两体相互作用时计算的结果)

考虑最近邻六个离子多体相互作用的计算结果,粗实线表示同时考虑最近邻和次近邻共十八个邻近离子的多体作用的计算结果.图1内的插图是在晶体平衡原子间距附近的放大图,可清楚看出晶体的平衡离子间距的计算值随多体效应和次邻近原子的计入而依次递减.这表明,无论在平衡间距点附近或压缩状态下多体相互作用都十分显著.若只考虑最近邻离子与中心离子之间的两体贡献,体系的结合能明显偏高,若考虑最近邻离子与中心离子之间的多体关联贡献,结合能会明显降低;当同时考虑最近邻和次近邻离子的多体关联贡献时,结合能进一步得到改善.在此条件下,平衡离子间距和结合能的计算值分别为  $3.83a_0$  ( $1 a_0 = 0.529177 \times 10^{-10} \text{ m}$ ) 和  $-219.7 \text{ kcal/mol}$  ( $1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J}$ ),该结果与实验观察值 ( $3.86a_0$  和  $-216.2 \text{ kcal/mol}$ <sup>[19]</sup>) 之间的偏差落在实验精度范围内.尽管文献14采用(1)式所给出的平衡离子间距和结合能计算值也与实验符合,但(1)式在计算轨道压缩能对结合能的贡献时引入了权重分数“ $1/2$ ”,它是一个经验参数.

### 3.2. 零温高压状态方程

图2是LiH晶体的零温状态方程的计算结果.可以看出,无论在低压区还是高压区,若只考虑最近邻离子间多体关联作用,则理论结果与实验数据相差甚远;若同时计入次近邻离子的多体贡献,理论计

算结果与实验数据点<sup>[8]</sup>在0—90 GPa范围内符合得很好.图2中也给出了文献14的计算结果.经比较发现,文献14给出的状态方程在10 GPa以下与实验结果基本一致,但在10 GPa以上区域计算值偏高程度加剧.在10 GPa时文献14给出的计算体积比实验值偏高约4%.随着压力的增大计算体积的误差也不断增高,在90 GPa时偏差达约7%.这表明,虽然在考虑离子的电子轨道压缩效应时引入“ $1/2$ ”权重系数可以使平衡晶格常数和平衡结合能的计算值都与实验结果相符合,但在10 GPa以上未给出准确的高压状态方程.当我们将离子间多体关联效应和离子的电子轨道压缩效应当作两个独立的物理机理同时引入晶体能量表达式后,计算结果在0—90 GPa压力范围内都能得到实验的支持.相比之下,本文的计算值与实验测量结果的偏差在上述两处压力点分别为0.5%和2.6%.因此,本文完善的离子多体关联-压缩模型更能反映LiH晶体在高压下的离子相互作用规律.

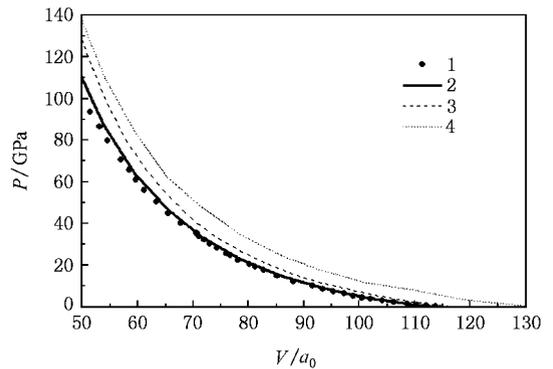


图2 LiH晶体的压缩曲线(曲线1为文献18的实验结果,2为考虑最邻级与次邻级两离子壳层时计算的结果,3为文献14的计算结果,4为考虑最邻级离子壳层时计算的结果)

与能带论计算方法相比<sup>[10—12]</sup>,本文对晶体中电子轨道交换积分进行了完全计算,而没有采用密度泛函近似.在不引入经验参数前提下,计算结果比较准确地给出了LiH晶体的平衡晶格常数和结合能,而且在0—90 GPa压力范围内计算给出的零温状态方程与实验数据符合得很好,表明本文对高压下离子间多体关联效应的理论描述是合理的.

- [ 1 ] Hylleraas E A 1930 *Z. Physik.* **63** 771
- [ 2 ] Ho A C , Hanson R C , Chizmeshya A 1997 *Phys. Rev. B* **55** 14818
- [ 3 ] Ewing D H , Seitz F 1936 *Phys. Rev.* **56** 760
- [ 4 ] Kunz A B , Mickish D J 1975 *Phys. Rev. B* **11** 1700
- [ 5 ] Baroni S , Parravicini G P , Pezzica G 1985 *Phys. Rev. B* **32** 4077
- [ 6 ] Stephens D R , Lilley E M 1968 *J. Appl. Phys.* **39** 177
- [ 7 ] Besson J M , Weill G , Hamel G , Nelmes R J , Loveday J S , Hull S 1992 *Phys. Rev. B* **45** 2613
- [ 8 ] Loubeyre P , Loullec R L , Hanfland M , Ulivi L , Datchi F , Hausermann D 1998 *Phys. Rev. B* **57** 10403
- [ 9 ] Hama J , Suito K , Kawakami N 1989 *Phys. Rev. B* **39** 3351
- [ 10 ] Perrot F 1976 *Phys. Stat. Sol. B* **77** 517
- [ 11 ] Martins J L 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7883
- [ 12 ] Wang Y , Ahuja R , Johansson B 2003 *Phys. Stat. Sol. B* **235** 470
- [ 13 ] Hammerberg J 1978 *J. Phys. Chem. Solids.* **39** 617
- [ 14 ] Gou Q Q , Wang X Q , Meng J F 1991 *High Press. Res.* **6** 141
- [ 15 ] Cai L C , Liu F S , Jing F Q , Chen D Q 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 279 ( in Chinese ) [ 蔡灵仓、刘福生、经福谦、陈栋泉 1999 物理学报 **48** 279 ]
- [ 16 ] Tian C L , Liu F S , Cai L C , Jing F Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 764 ( in Chinese ) [ 田春玲、刘福生、蔡灵仓、经福谦 2006 物理学报 **55** 764 ]
- [ 17 ] Liu F S , Tian C L , Cai L C , Jing F Q 2005 *Int. J. Mod. Phys. B* **19** 2475
- [ 18 ] Tian C L , Liu F S , Jing F Q , Cai L C 2006 *J. Phys.* **18** 8103
- [ 19 ] Shanker J , Agrawal D P 1980 *Phys. Stat. Sol. B* **102** 495

## Many-body interactions between ions in LiH crystal and its equation of state under high pressure \*

Jiang Li-Hua<sup>1)</sup> Liu Fu-Sheng<sup>1)†</sup> Tian Chun-Ling<sup>2)</sup>

<sup>1</sup> *✉ Laboratory of High Pressure Physics , Southwest Jiaotong University , Chengdu 610031 , China*

<sup>2</sup> *✉ Department of Physics , Southwest University , Chongqing 400715 , China*

( Received 17 October 2007 ; revised manuscript received 4 December 2007 )

### Abstract

When the cohesive energy of LiH is calculated , the many-body correlation effect between ions and the contraction of ionic orbital are included , as two separate physical mechanisms in the total energy formula. The exchange-energy between electronic orbitals is directly computed without any adjustable parameters introduced. The results showed that many-body exchange-correlation effects markedly influence the properties at zero pressure and under high pressures. When the contributions of the nearest and next-nearest ions were taken into account , the results of the isothermal equation of state is in good agreement with experimental data in the pressure range of 0—90 GPa.

**Keywords :** lithium hydride , equation of state , many-body exchange interactions

**PACC :** 6430 , 6400 , 6490 , 6410

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China and the Chinese Academy of Engineering Physics ( Grant No.10376027 ).

† Corresponding author. E-mail fusheng-l@sohu.com