

Li-Y-H三元氢化物的结构和稳定性研究

李欢 叶小球 唐俊 敖冰云 高涛

Structure and stability of possible new Li-Y-H ternary hydrides

Li Huan Ye Xiao-Qiu Tang Jun Ao Bing-Yun Gao Tao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 017401 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20210824

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20210824>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Li-Y-H 三元氢化物的结构和稳定性研究*

李欢¹⁾²⁾ 叶小球^{1)†} 唐俊¹⁾ 敖冰云¹⁾ 高涛^{2)‡}

1) (表面物理与化学重点实验室, 绵阳 621907)

2) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2021年4月30日收到; 2021年9月7日收到修改稿)

本文基于粒子群优化算法的结构预测方法结合第一性原理计算, 研究了 LiYH₄, Li₂YH₅ 和 Li₃YH₆ 在 0—300 GPa 压力范围内的晶体结构、电子结构、热力学和动力学稳定性. 研究结果表明 LiYH₄-*P4/nmm*, Li₂YH₅-*I4/mmm* 和 Li₃YH₆-*P4/nmm* 结构可分别在 169—221 GPa, 141—300 GPa 和 166—300 GPa 压力范围内由 LiH 和 YH₃ 按一定配比加压合成. 富氢化合物的超导电性研究成为近年来高温超导研究领域的热点, 该研究结果有望为 Li-Y-H 三元体系氢化物的超导电性研究及实验合成提供数据支撑.

关键词: 三元氢化物, Li-Y-H, 结构预测, 第一性原理研究

PACS: 74.70.Dd, 74.70.Dd, 74.10.+v, 71.15.-m

DOI: 10.7498/aps.71.20210824

1 引言

氢的金属化研究, 是当前凝聚态物理学最重要的研究领域之一, 具有重要的工程意义和科学意义.

理论和实验均证实, 富氢材料中的氢由于化学或物理预压缩作用, 相比于纯氢, 富氢材料体系可以在较低的压力下金属化并呈现超导电性^[1]. Roald Hoffmann、马琰铭、Eremets 等研究组^[2-5]对各种富氢材料开展了广泛的研究. 在高压下二元富氢材料中已发现了系列高温超导体^[6], 特别是首先被理论预测随后被实验证实的新型硫化物 H₃S^[7] 和镧系氢化物 LaH₁₀^[8-11], 以及 2019 年报道的实验已合成并证实超导性的 YH₆^[12] 和 YH₉^[12], 它们的超导转变温度均超过 200 K; 最近实验证实了钪氢化物 (YH_{9+x})^[13] 超导温度高达 262 K.

组成元素数量的增加一般会导致多元氢化物中稳定超导化合物的数量迅速增加, 这使得三元氢

化物体系比二元氢化物体系更适合用于寻找高温超导体. 2019 年, 孙莹等^[14]通过理论计算研究发现立方相 Li₂MgH₁₆ 氢笼合物 (空间群 *Fd-3m*) 在 250 GPa 下具有高达 473 K 的超导温度; 然而, 该三元化合物是高压亚稳相, 不容易被高压实验制备. 在 Li-Mg-H 体系中, Li 和 Mg 金属原子作为电子供体, 使 H₂ 分子解离为 H 原子, 形成氢的笼子. 相较于 Mg 原子, 稀土金属可以提供更多的电子用于 H₂ 分子单元的解离, 如将 Mg 原子换做稀土金属原子有可能设计实现含有更大“氢笼”的氢笼合物高温超导体. 基于此思路, 孙莹^[15]将 Li₂MgH₁₆ 中的 Mg 替换成 Y, 获得了一种热力学和动力学均稳定的立方 Li₂YH₁₇ 新型氢笼合物 (空间群 *Fd-3m*), 并预言 200 GPa 下其超导转变温度约为 112 K. 相比于 Li₂MgH₁₆, Li₂YH₁₇ 将有可能通过高压实验合成.

目前三元体系的高温超导研究尚处于起步阶段, 设计稳定的、易于合成的三元高温超导体仍然是

* 国家自然科学基金 (批准号: 21401173) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiaoqiugood@sina.com

‡ 通信作者. E-mail: gaotao@scu.edu.cn

亟需解决的重要科学问题. 鉴于 LiH ^[4] 和 YH_3 ^[9,16,17] 是稳定存在且易于获得的二元氢化物, 本文以 $n\text{LiH} + \text{YH}_3 \rightarrow \text{Li}_n\text{YH}_{n+3}$ ($n = 1-3$) 为合成路线, 探索三元氢化物 $\text{Li}_n\text{YH}_{n+3}$ 在 0—300 GPa 压力范围内的稳定构型, 以期为 Li-Y-H 三元体系氢化物的超导电性研究及实验合成提供数据支撑.

2 计算方法

基于粒子群优化算法的 CALYPSO 晶体结构预测方法和软件^[18-20]已成功应用于多元体系的高压结构预测, 该方法只需要给定化合物的化学成分即可在给定压力下预测稳定或亚稳定结构. 采用 CALYPSO 方法在 0—300 GPa 压力范围内每隔 50 GPa 针对 3 种不同化学计量比的 Li-Y-H 三元体系 (LiYH_4 , Li_2YH_5 , Li_3YH_6) 进行了 1—4 倍分子式结构搜索.

在获得晶体结构之后, 利用第一性原理计算软件包 VASP (Vienna ab-initio simulation package)^[21]进行了结构弛豫、电子局域函数 (ELF)、电子能带结构和态密度等方面的计算. 采用梯度校正 (Generalized gradient approximation, GGA)^[22]下的 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE)^[22,23]方法交换关联泛函. 布里渊区中的 K 网格的精度选取为 $2\pi \times 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), 截断能设置为 400 eV. ELF 分析^[24]被用于描述和可视化分子和固体中的化学键. 利用 Bader 电荷分析方法分析电荷转移^[25-27]. 稳定结构的声子色散曲线和声子态密度的计算分别是通过密度泛函微扰理论和有限位移方法结合 PHONOPY 代码程序^[28]来实现的. 电声耦合作用的计算是通过 QUANTUM-ESPRESSO 软件包^[29]来计算的; 选用了 Perdew-Wang LDA 类型的模守恒赝势, 截断能选取为 80 Ry, 第一布里渊区内的 q 点网格选取为 $6 \times 6 \times 2$.

3 结果和讨论

3.1 LiYH_4

LiYH_4 各结构的焓差曲线如图 1 所示, 其相变序列为 $P2_1/m \rightarrow P4/nmm \rightarrow Cmmm$, 相转变压力分别为 25 GPa 和 301 GPa. $P2_1/m$ ($Z=2$, 图 2(a)) 为单斜结构, 在 YH_3 ^[30]中也报道了类似结构; 在结构弛豫的过程中, 当施加的压力增大到 150 GPa

左右时, 它的对称性转变为 $P4/nmm$. 在这个结构中, Li 和 Y 原子分别被 3 个氢原子和 9 个氢原子围绕, Li-H 和 Y-H 最短距离分别为 1.88 Å 和 2.13 Å. 四方结构 $P4/nmm$ ($Z=2$, 图 2(b)) 中每个 Li 原子周围有 9 个氢原子, Y 原子周围有 12 个氢原子, Li-H/Y-H 最短距离为 1.49 Å/1.87 Å. 正交结构 $Cmmm$ ($Z=2$, 图 2(c)) 中每个 Li 原子周围有 8 个氢原子, Y 原子周围有 14 个氢原子, Li-H/Y-H 最短距离为 1.42 Å/1.69 Å. 可见, 在这些结构中 Li-H 距离均小于 Y-H 距离, 且随着压力增大, 金属与氢之间距离逐渐减小.

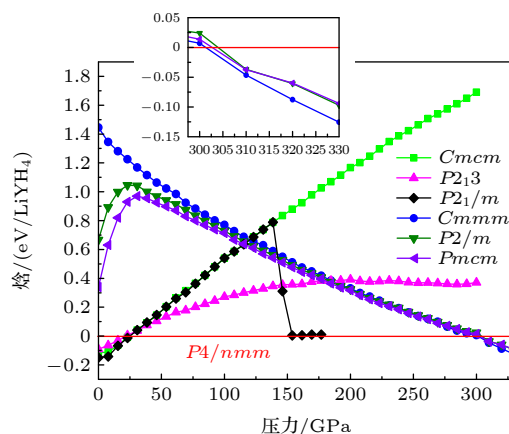


图 1 LiYH_4 每分子式的基态静态焓随压力的变化关系, 以具有 $P4/nmm$ 空间群的 LiYH_4 结构为基准; 插图为 300—330 GPa 压力范围内的局部放大图

Fig. 1. Ground-state static enthalpy curves per formula unit as a function of pressure (with respect to the $P4/nmm$ structure) for static LiYH_4 . The inset is a partial enlargement of the pressure range 300–330 GPa.

由于氢原子的质量非常小, 且轻元素常伴随高振动频率, 零点振动能 (ZPE, 粒子在绝对零度时的振动所具有的能量; 一般情况下含有氢或氘等元素的材料, 应加上零点能计算总能. 对不同含氢量体系中各相结构的整体稳定压力范围有不同程度的影响. 考虑零点能修正后, $P2_1/m$ 相 LiYH_4 在 17 GPa 的较低压力下相转变为 $P4/nmm$ 相 (图 3(a)); $P4/nmm$ 相在 301 GPa 转化成 $Cmmm$ 相 (零点能的详细数据参见 Table S1).

LiYH_4 的 $P2_1/m$ 、 $P4/nmm$ 、 $Cmmm$ 结构中最短的 H-H 距离分别为 2.35 Å, 1.89 Å、1.31 Å, 随压力的增大, 结构中 H-H 距离减小趋势明显. 三维电子局域函数 (ELF) (图 4) 显示, LiYH_4 高压相 $Cmmm$ 在 300 GPa 下 H1 和 H6 原子之间存在较

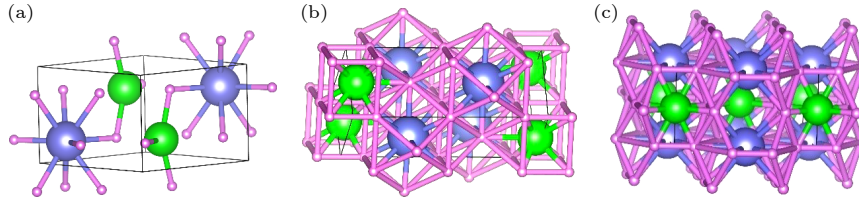


图 2 LiYH_4 的晶体结构. 绿色、紫色、粉色小球分别代表 Li, Y, H 原子 (Li-H, Y-H 和 H-H 距离分别小于 2.20 Å, 2.47 Å 和 2.00 Å) (a) 101.325 kPa 时的 $P2_1/m$; (b) 压力为 150 GPa 时的 $P4/nmm$; (c) 压力为 300 GPa 时的 $Cmmm$

Fig. 2. Crystal structures of (a) $P2_1/m$ LiYH_4 at 1 atm, (b) $P4/nmm$ LiYH_4 at 150 GPa and (c) $Cmmm$ LiYH_4 at 300 GPa. The green, purple and pink spheres represent Li, Y and H atoms, respectively. Lines are drawn for Li-H, Y-H and H-H separations shorter than 2.20 Å, 2.47 Å and 2.00 Å, respectively.

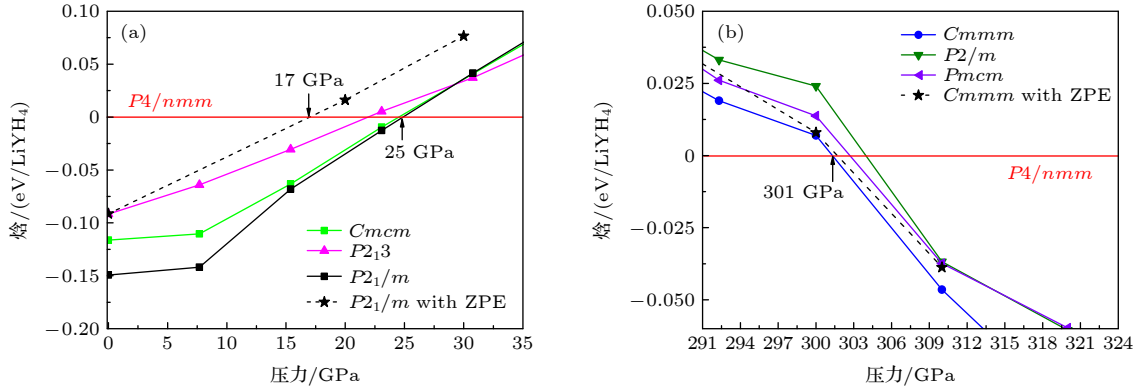


图 3 考虑零点能 (ZPE) 修正后不同 LiYH_4 结构的焓值在 (a) 0—35 GPa 范围内和 (b) 290—325 GPa 范围内随压力的变化关系
Fig. 3. Change of enthalpy of different LiYH_4 structures with pressure in the range of (a) 0–35 GPa and (b) 290–325 GPa after the correction of zero point energy (ZPE) was considered.

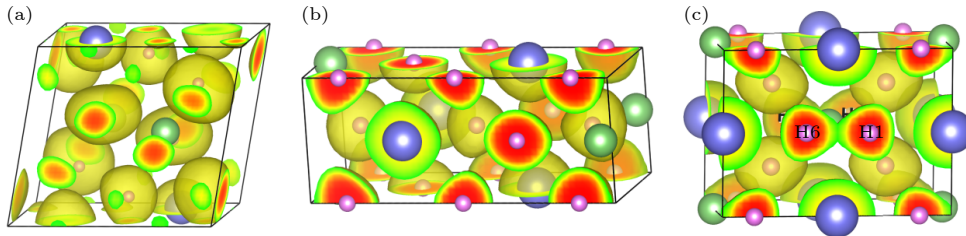


图 4 不同 LiYH_4 结构 (a) $P2_1/m$ (1 atm), (b) $P4/nmm$ (150 GPa) 和 (c) $Cmmm$ (300 GPa) 的等值面值为 0.5 的三维电子局域函数 (ELF)

Fig. 4. Three-dimensional electron local function (ELF) with anisurface value of 0.5 for different LiYH_4 phase structures (a) $P2_1/m$ (101.325 kPa), (b) $P4/nmm$ (150 GPa) and (c) $Cmmm$ (300 GPa).

弱的相互作用 (图 4(c)), 实际上, H1 和 H6 原子之间相交的区域 (绿色区域) ELF 数值较小, 不足 0.5, 不能判断它们之间是否形成了共价键; 而如图 4(a) 和 4(b) 所示, 当 ELF 图的等值面值设置为 0.5 时, 低压相 $P2_1/m$ 和 $P4/nmm$ 中 H 原子之间不存在相互作用, 在 3.5 节中 Bader 电荷分析 $P4/nmm$ 结构中 H 呈离子性, 进一步说明该结构中 H 原子之间没有共价相互作用.

3.2 Li_2YH_5

对于 Li_2YH_5 , 压力低于 14 GPa 时, $Cmc2_1$ ($Z=4$,

图 5(a))、 $Pmn2_1$ ($Z=4$, 图 5(b)) 和 $Pmnm$ ($Z=4$, 图 5(c)) 结构在焓上非常接近. 如图 6 中插图所示, 8 GPa 以下, $Cmc2_1$ 结构焓值最低; 8—14 GPa, $Pmnm$ 结构最稳定; 压力高于 14 GPa 时, $I4/mmm$ ($Z=2$, 图 5(d)) 结构最稳定. $Cmc2_1$, $Pmn2_1$ 和 $Pmnm$ 相的焓值在 0—80 GPa 压力范围内非常接近, 压力高于 80 GPa 时, $Cmc2_1$ 和 $Pmn2_1$ 相的焓值明显低于 $Pmnm$ 的焓值. 从图 6 中插图可以看出, 零点振动能对其稳定压力范围影响不大, 且不影响整体相变序列. $Cmc2_1$ 和 $Pmnm$ 相均为正交结构, 其中每个 Li 原子周围有 6 个氢原子, Y 原子

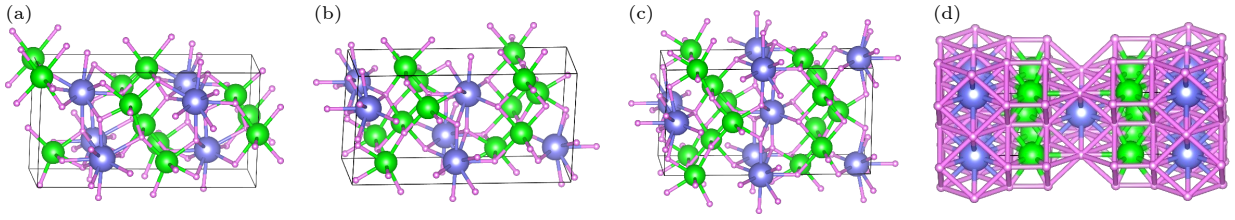


图 5 Li_2YH_5 的晶体结构. 绿色、紫色、粉色小球分别代表 Li, Y, H 原子 (Li-H, Y-H 和 H-H 距离分别小于 2.20 Å, 2.47 Å 和 2.00 Å) (a) 101.325 kPa 下的 $Cmc2_1$; (b) 101.325 kPa 下的 $Pmn2_1$; (c) 101.325 kPa 下的 $Pmmn$; (d) 300 GPa 下的 $I4/mmm$

Fig. 5. The crystal structures of (a) $Cmc2_1$ Li_2YH_5 at 101.325 kPa, (b) $Pmn2_1$ Li_2YH_5 at 101.325 kPa, (c) $Pmmn$ Li_2YH_5 at 101.325 kPa and (d) $I4/mmm$ Li_2YH_5 at 300 GPa. The green, purple and pink spheres represent Li, Y and H atoms, respectively. Lines are drawn for Li-H, Y-H and H-H separations shorter than 2.20 Å, 2.47 Å and 2.00 Å, respectively.

周围分别有 10 个氢原子和 9 个氢原子, Li-H/Y-H 最短距离为 1.88 Å/2.19 Å ($Cmc2_1$ 相)、1.86 Å/2.22 Å ($Pmmn$ 相). $I4/mmm$ 为四方结构, 其中每

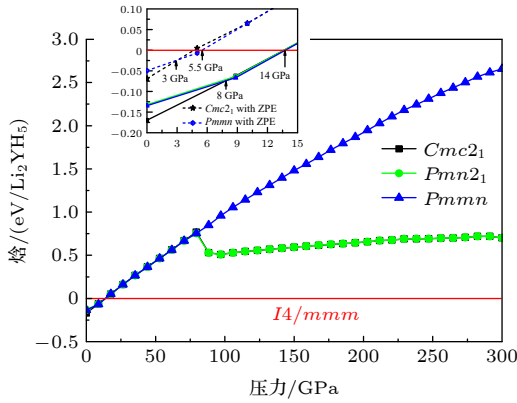


图 6 Li_2YH_5 每分子式的基态静态焓随压力的变化关系, 以具有 $I4/mmm$ 空间群的 Li_2YH_5 结构为基准; 插图为考虑零点能 (ZPE) 修正后焓随压力的变化

Fig. 6. Ground-state static enthalpy curves per formula unit as a function of pressure (with respect to the $I4/mmm$ structure) for static Li_2YH_5 . The inset shows a modified enthalpy curve considering zero point energy (ZPE).

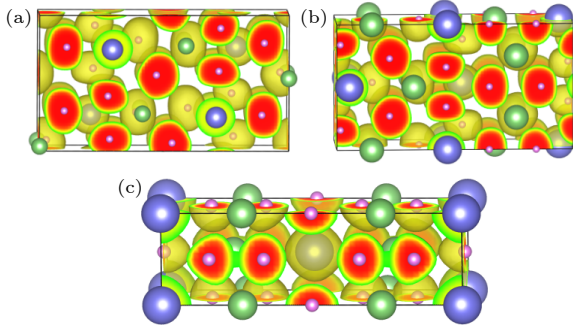


图 7 不同 Li_2YH_5 结构 (a) $Cmc2_1$ (101.325 kPa), (b) $Pmmn$ (101.325 kPa) 和 (c) $I4/mmm$ (300 GPa) 的等值面值为 0.5 的三维电子局域函数 (ELF)

Fig. 7. Three-dimensional electron local function (ELF) with anisotropy value of 0.5 for different Li_2YH_5 phase structures (a) $Cmc2_1$ (101.325 kPa), (b) $Pmmn$ (101.325 kPa) and (c) $I4/mmm$ (300 GPa).

个 Li 原子周围有 9 个氢原子, Y 原子周围有 12 个氢原子, Li-H/Y-H 最短距离为 1.38 Å/1.77 Å.

Li_2YH_5 的 $Cmc2_1$, $Pmmn$, $I4/mmm$ 结构中最短的 H-H 距离分别为 2.04 Å, 2.36 Å, 1.48 Å, 比 H_2 分子本身的 H-H 键长 (0.74 Å) 和单原子氢在 500 GPa 时的 H-H 距离 (0.98 Å)^[31] 要长得多, 从它们的 ELF 图 (图 7) 可看出, $Cmc2_1$ 和 $Pmmn$ 结构中 H 原子之间没有相互作用, $I4/mmm$ 结构中部分 H 原子与其最邻近的一个 H 原子之间存在较弱的相互作用.

3.3 Li_3YH_6

Li_3YH_6 的相变序列为单斜 $P2_1/m$ ($Z = 2$, 图 8(a)) → 正交 $Cmcm$ ($Z = 4$, 图 8(b)) → 四方 $P4/nmm$ ($Z = 2$, 图 8(c)) 结构, 如图 9 所示, 各相

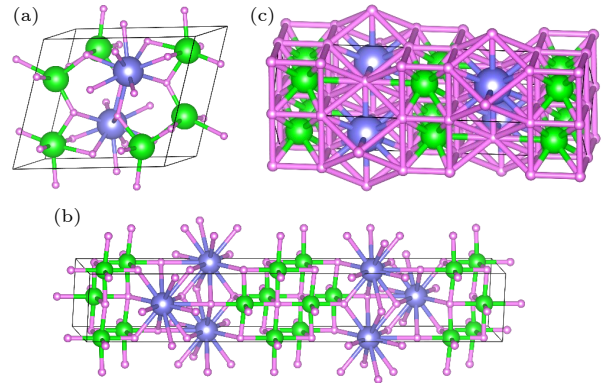


图 8 Li_3YH_6 的晶体结构. 绿色、紫色、粉色小球分别代表 Li, Y, H 原子 (Li-H, Y-H 和 H-H 距离分别小于 2.20 Å, 2.47 Å 和 2.00 Å) (a) $P2_1/m$ (101.325 kPa); (b) $Cmcm$ (100 GPa); (c) $P4/nmm$ (300 GPa)

Fig. 8. Crystal structures of (a) $P2_1/m$ Li_3YH_6 at 101.325 kPa, (b) $Cmcm$ Li_3YH_6 at 100 GPa and (c) $P4/nmm$ Li_3YH_6 at 300 GPa. The green, purple and pink spheres represent Li, Y and H atoms, respectively. Lines are drawn for Li-H, Y-H and H-H separations shorter than 2.30 Å, 2.47 Å and 2.00 Å, respectively.

之间转变压力分别为 11 GPa 和 82 GPa. 考虑零点能修正后, 正交 $Cmcm$ 相 Li_3YH_6 在 55 GPa 的较低压力下相转变为 $P4/nmm$ 相.

Li_3YH_6 的 $P2_1/m$, $Cmcm$, $P4/nmm$ 结构中 Li-H/Y-H 最短距离分别为 1.81 Å/2.22 Å, 1.51 Å/1.94 Å, 1.39 Å/1.75 Å, 其中 H 原子与 H 原子的最小间距分别为 2.17 Å, 1.84 Å, 1.50 Å, 均大于笼形稀土氢化物 ReH_6 , ReH_9 , ReH_{10} (高温超导候选材料, Re 为稀土元素) 结构中的 H-H 间距 (约 1 Å)^[8]. 同其他两种配比化合物 ($LiYH_4$ 和 Li_2YH_5) 一样, 随着压力升高, 金属与氢之间的距离以及氢与氢之间的距离均逐渐减小. 电子局域函数 ELF 可进一步分析上述结构中原子间的成键情况. 如图 10 所示, Li/Y 和 H 之间没有局域电荷, 表明了 Li/Y 原子与 H 原子之间的化学成键是纯离子键; 由于 H-H

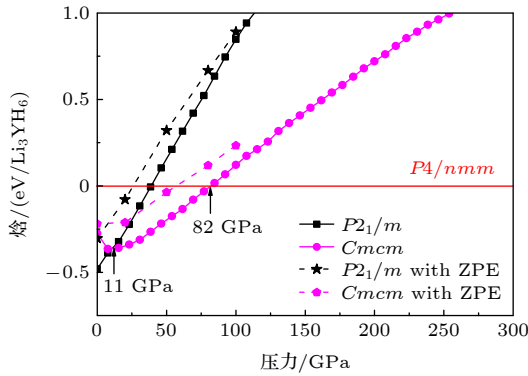


图 9 Li_3YH_6 的每个公式单位的焓值随压力的变化关系, 以 $P4/nmm$ 结构的焓值为基准 (考虑 ZPEs 的影响)

Fig. 9. Enthalpy curves per formula unit as a function of pressure with respect to the predicted $P4/nmm$ structure for static Li_3YH_6 , ZPEs included.

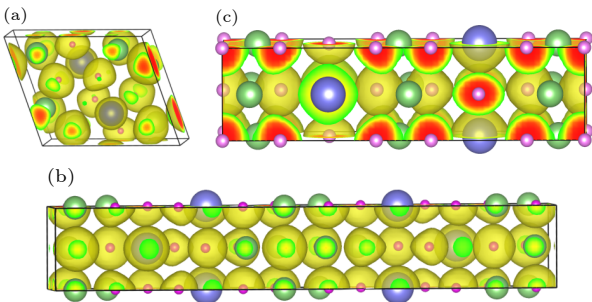


图 10 不同 Li_3YH_6 结构 (a) $P2_1/m$ (101.325 kPa), (b) $Cmcm$ (100 GPa) 和 (c) $P4/nmm$ (300 GPa) 的等值面值为 0.5 的三维局域函数 (ELF)

Fig. 10. Three-dimensional electron local function (ELF) with an isosurface value of 0.5 for different Li_3YH_6 phase structures (a) $P2_1/m$ (1 101.325 kPa), (b) $Cmcm$ (100 GPa) and (c) $P4/nmm$ (300 GPa).

距离太远, 最近邻的 H 原子之间也没有局域电荷, 表明 H 原子之间没有共价相互作用.

3.4 Li_nYH_{n+3} ($n = 1-3$) 的热力学稳定性和动力学稳定性

通过 $nLiH + YH_3 \rightarrow Li_nYH_{n+3}$ ($n = 1-3$) 合成途径来分析 Li_nYH_{n+3} 的热力学稳定性. 对于 $LiYH_4$ 的 $P2_1/m$, $P4/nmm$, $Cmmm$ 3 个结构, 将它们的焓值分别与 $LiH + YH_3$ 的焓值作差, 得到如图 11 所示的这 3 个结构相对于 $LiH + YH_3$ 的焓差曲线. 图 11 中焓差为负的区域为 $LiYH_4$ 的热力学稳定区域, 焓差为正则表示 $LiYH_4$ 会分解成 LiH 和 YH_3 . 从图中可以看出 $LiYH_4$ 的 $P4/nmm$ 相在 169—221 GPa 压力范围内是稳定的, 可以由 LiH 和 YH_3 按 1:1 配比加压合成. 考虑 $LiYH_4$ - $P4/nmm$ 的零点能修正后, 其热力学稳定压力范围为 169—209 GPa.

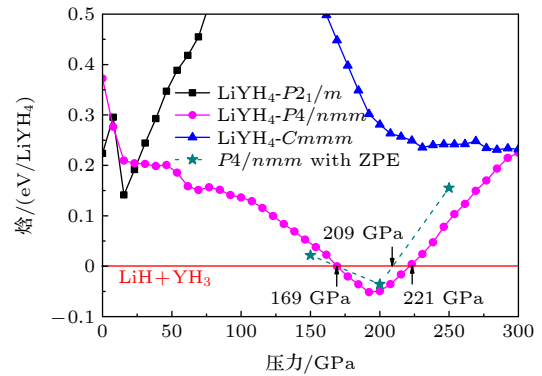


图 11 $LiYH_4$ 的不同结构 ($P2_1/m$, $P4/nmm$ 和 $Cmmm$) 相对于 $LiH + YH_3$ 的焓随压力的变化曲线 (包含 ZPEs 的影响)

Fig. 11. Enthalpy curves of various structures ($P2_1/m$, $P4/nmm$ and $Cmmm$) of $LiYH_4$ relative to the products $LiH + YH_3$ as functions of pressure, ZPEs included.

图 12 给出了 Li_2YH_5 各压力区间内稳定结构相对于 $2LiH + YH_3$ 的焓差曲线. 从图中可以看出, $I4/mmm$ 相 Li_2YH_5 结构可由 LiH 和 YH_3 按 2:1 配比在 141 GPa 以上合成. 图 13 则显示 $P4/nmm$ 相 Li_3YH_6 在未考虑 ZPE 的影响时可以由 LiH 和 YH_3 按 3:1 配比在 166 GPa 以上合成, 当考虑 ZPE 后, $P4/nmm$ 相结构在 173 GPa 以上是稳定的, 不会分解为 LiH 和 YH_3 .

利用公式

$$\Delta H = \frac{h(Li_nYH_{n+3}) - nh(LiH) - h(YH_3)}{n + 1}, \quad (1)$$

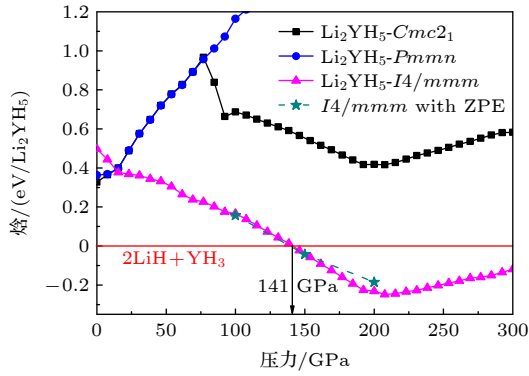


图 12 Li_2YH_5 的不同结构 ($Cmc2_1$, $Pmmn$ 和 $I4/mmm$) 相对于 $2\text{LiH} + \text{YH}_3$ 的焓随压力的变化曲线 (包含 ZPEs 的影响)

Fig. 12. Enthalpy curves of various structures ($Cmc2_1$, $Pmmn$ and $I4/mmm$) of Li_2YH_5 relative to the products $2\text{LiH} + \text{YH}_3$ as functions of pressure, ZPEs included.

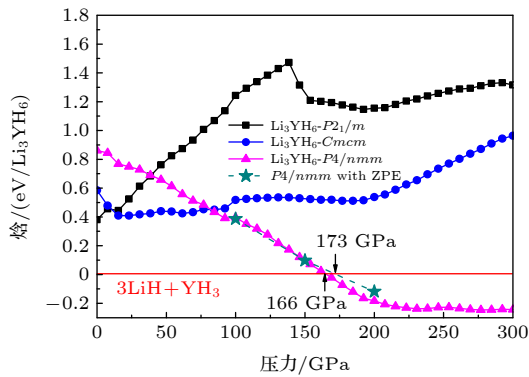


图 13 Li_3YH_6 的不同结构 ($P2_1/m$, $Cmcmm$ 和 $P4/nmm$) 相对于 $3\text{LiH} + \text{YH}_3$ 的焓随压力的变化曲线 (包含 ZPEs 的影响)

Fig. 13. Enthalpy curves of various structures ($P2_1/m$, $Cmcmm$ and $P4/nmm$) of Li_3YH_6 relative to the products $3\text{LiH} + \text{YH}_3$ as functions of pressure, ZPEs included.

计算了 $\text{Li}_n\text{YH}_{n+3}$ ($n = 1-3$) 相对于 LiH 和 YH_3 的形成焓, 其中 h 代表化合物的绝对焓值. 通过形成焓的计算结果, 绘制 $\text{Li}_n\text{YH}_{n+3}$ ($n = 1-3$) 3 种不同配比化合物的热力学凸包图, 如图 14 所示, 落在凸包线上的结构 (实心标志) 是热力学稳定的, 原则上在实验上是可以被合成的; 而不在凸包线上的结构 (空心标志) 则是亚稳的或者是不稳定的. 从图 14 可以看出, LiYH_4 在 200 GPa 时是稳定的; Li_2YH_5 在 150, 200 和 250 GPa 压力下均保持热力学稳定性; Li_3YH_6 则在 250 和 300 GPa 下是热稳定的; 它们在上述各自稳定压力下相对于图中已知的任何分解路径都是稳定的化学配比. 显然, 该结果与图 11—13 的结果相符. 然而, 还可以

从图 14 看出, 相较于其他两种配比三元氢化物, Li_2YH_5 稳定压力范围更广, 而且最低稳定压力更低.

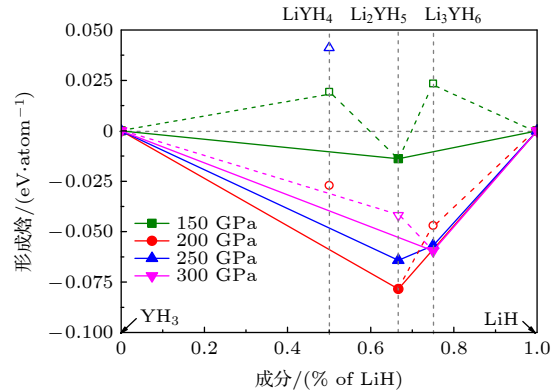


图 14 $\text{Li}_n\text{YH}_{n+3}$ ($n = 1-3$) 在不同压力下相对于 LiH 和 YH_3 的形成焓. 实心的标志表明氢化物在对应的压力下稳定, 而空心的标志表明是亚稳或者不稳定的.

Fig. 14. Enthalpy of formation of $\text{Li}_n\text{YH}_{n+3}$ ($n = 1-3$) with respect to LiH and YH_3 at different pressures. The solid mark indicates that the hydride is stable at the corresponding pressure, while the hollow mark indicates that it is metastable or unstable.

对于热力学稳定的 LiYH_4 - $P4/nmm$, Li_2YH_5 - $I4/mmm$, Li_3YH_6 - $P4/nmm$ 结构, 进一步计算其在 200 GPa 压力下的声子色散曲线和态密度, 如图 15 所示. 分析得知, 整个布里渊区并没有虚频振动模式出现, 说明上述结构是动力学稳定的. 可以看出, 低频区 ($< 10\text{ THz}$) 振动模式主要来源于 Y 原子的振动; 中频区 ($10-30\text{ THz}$) 的振动主要来自于 Li 原子的振动, 其中少部分来自 H 原子的振动; 高频区的振动 ($\geq 45\text{ THz}$) 主要来自于 H 原子的振动, 这主要是由于 H 原子的质量比 Li/Y 原子的质量小所造成的. 同时以发现, 3 个结构中的振动最高频率分别为约 70 THz (2335 cm^{-1}), 约 65 THz (2168 cm^{-1}), 小于 500 GPa 下“金属”氢的振动频率 2600 cm^{-1} ^[32], 但与 300 GPa 下 LaH_{10} ($Fm-3m$) 中氢的振动频率 (2300 cm^{-1})^[8,9] 相近. 对 LiYH_4 , Li_2YH_5 和 Li_3YH_6 相变序列中的结构, 均进行声子谱计算, 发现除 LiYH_4 - $P2_1/m$ 和 Li_3YH_6 - $P2_1/m$ 不具有动力学稳定性之外, 其他结构都没有虚频率的声子 (Fig.S1).

3.5 $\text{Li}_n\text{YH}_{n+3}$ ($n = 1-3$) 电子结构分析

通过将 $\text{Li}_n\text{YH}_{n+3}$ ($n = 1-3$) 在不同压力下的电子能带的导带底和价带顶的能量值作差得到带

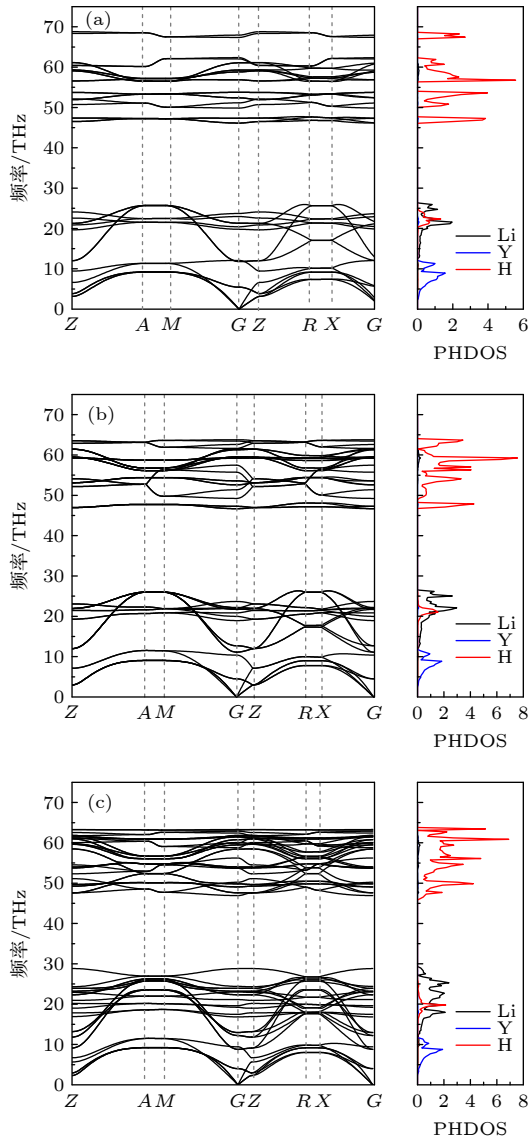


图 15 200 GPa 下 (a) $P4/nmm$ (LiYH_4), (b) $I4/mmm$ (Li_2YH_5) 和 (c) $P4/nmm$ (Li_3YH_6) 的声子色散曲线(左)和投影声子态密度(右)

Fig. 15. Phonon dispersion (left), projected phonon density of states (PHDOS) (right) for (a) $P4/nmm$ (LiYH_4), (b) $I4/mmm$ (Li_2YH_5) and (c) $P4/nmm$ (Li_3YH_6) at 200 GPa.

隙随着压力的变化曲线,如图 16 所示,图中小于 0 eV 的部分代表此时的能带没有带隙(呈金属特征),大于 0 eV 的部分表明此压力下该结构是绝缘体或半导体.分析得到,除 Li_3YH_6 - $P4/nmm$ 结构在常压下呈现金属特征之外, LiYH_4 - $P4/nmm$, Li_2YH_5 - $I4/mmm$ 在常压下都是绝缘体,且随压力升高均发生金属化转变,转变压力分别为 25 GPa 和 8 GPa.图 17 显示了这 3 种热力学和动力学均稳定的结构在 200 GPa 时的电子能带结构和态密度,表明了 3 种化合物的金属性.从图中还可以发

现,对于 $P4/nmm$ (LiYH_4), $I4/mmm$ (Li_2YH_5), $P4/nmm$ (Li_3YH_6) 这 3 种结构,处于费米能级处的总电子态密度很小, Y 元素对其起到了主要贡献作用,而 H 的贡献几乎为零.随后对上述结构进行了 Bader 电荷分析,如表 1—3 所示, Li 和 Y 原子的部分电荷向 H 原子转移,这表明 Li 和 Y 原子都是带正电的电子供体, H 原子为带负电的电子受体, H 与 Li/Y 原子间存在离子相互作用.同时, H-H 之间不形成 H_2 单元,而是呈现离子性.

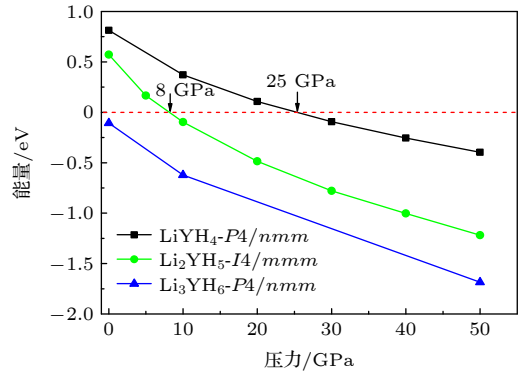


图 16 $\text{Li}_n\text{YH}_{n+3}$ ($n = 1-3$) 体系的带隙随压力的变化关系
Fig. 16. Change curves of the electron band gap with pressure for $\text{Li}_n\text{YH}_{n+3}$ ($n = 1-3$).

表 1 通过 Bader 电荷分析得到的 $P4/nmm$ (LiYH_4) 在 200 GPa 的压力下, Li, Y 和 H 原子剩余的价电子数量; $\sigma(e)$ 代表得失价电子数目(正值表示失去电子,负值表示得到电子)

Table 1. Number of remaining valence electrons in Li, Y and H atoms of $P4/nmm$ (LiYH_4) obtained by bader charge analysis under the pressure of 200 GPa; $\sigma(e)$ represents the number of valence electrons gained and lost (positive means lost electrons, negative means gained electrons).

原子	剩余价电子数目	得失电子情况 $\sigma(e)$
Li1	0.299804	0.700196
Li2	0.300035	0.699965
Y1	9.688036	1.311964
Y2	9.688036	1.311964
H1	1.538704	-0.538704
H2	1.508556	-0.508556
H3	1.495277	-0.495277
H4	1.469508	-0.469508
H5	1.538704	-0.538704
H6	1.469508	-0.469508
H7	1.508556	-0.508556
H8	1.495277	-0.495277

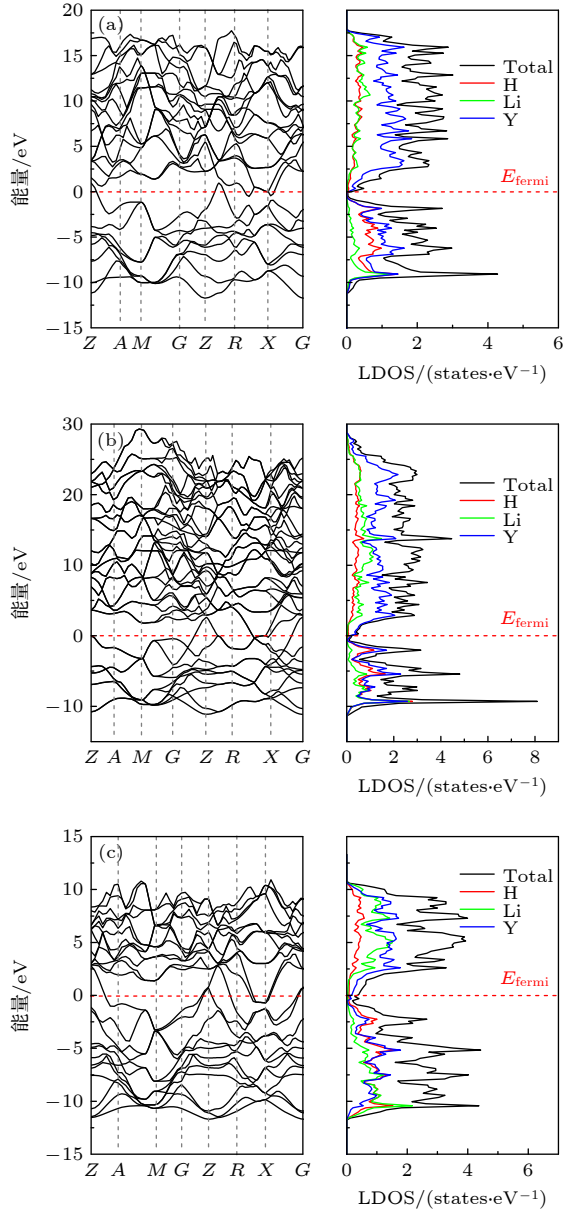


图 17 (a) LiYH_4 - $P4/nmm$, (b) Li_2YH_5 - $I4/mmm$ 和 (c) Li_3YH_6 - $P4/nmm$ 相结构在 200 GPa 下的电子能带结构和局域态密度; 水平虚线表示费米能级

Fig. 17. Electronic band structures and local density of states for (a) $P4/nmm$ LiYH_4 , (b) $I4/mmm$ Li_2YH_5 and (c) $P4/nmm$ Li_3YH_6 , calculated at 200 GPa. The horizontal dotted line indicates the Fermi energy levels.

假设 $P4/nmm$ (LiYH_4), $I4/mmm$ (Li_2YH_5), $P4/nmm$ (Li_3YH_6) 这 3 种结构中存在 H_2 单元, 那么在 200 GPa 时, 平均每个 H_2 单元接受的电子数分别为 1.006e, 1.049e, 1.103e, 比 300 GPa 下 $P-3m1$ ($\text{Li}_2\text{MgH}_{16}$) 结构中每个 H_2 单元接收的额外电子数目 (0.39e^[15]) 多得多. 同时, 如前所述, 这 3 个结构中最近邻的 H 原子之间的距离分别为 1.89 Å, 1.48 Å, 1.50 Å, 均远大于常温常压下 H_2 分子中

表 2 通过 Bader 电荷分析得到的 $I4/mmm$ (Li_2YH_5) 在 200 GPa 的压力下, Li, Y 和 H 原子剩余的价电子数量; $\sigma(e)$ 代表得失价电子数目 (正值表示失去电子, 负值表示得到电子)

Table 2. Number of remaining valence electrons in Li, Y and H atoms of $I4/mmm$ (Li_2YH_5) obtained by bader charge analysis under the pressure of 200 GPa; $\sigma(e)$ represents the number of valence electrons gained and lost (positive means lost electrons, negative means gained electrons).

原子	剩余价电子数目	得失电子情况 $\sigma(e)$
Li1	0.309583	0.690417
Li2	0.309831	0.690169
Li3	0.309583	0.690417
Li4	0.309583	0.690417
Y1	9.758049	1.241951
Y2	9.758049	1.241951
H1	1.548559	-0.548559
H2	1.518422	-0.518422
H3	1.518422	-0.518422
H4	1.548559	-0.548559
H5	1.488825	-0.488825
H6	1.548435	-0.548435
H7	1.518422	-0.518422
H8	1.518422	-0.518422
H9	1.548435	-0.548435
H10	1.488825	-0.488825

H—H 键长 (0.74 Å), 同时也比 500 GPa 下“金属”氢中的 H—H 间距 (0.98 Å)^[32] 大得多. 根据之前的文献报道, 如果每个 H_2 单元接受的电子数达到 0.6e 左右, H—H 键长增大到约 1 Å 时, H_2 分子就会解离; 一旦 H_2 分子的数量和它们接受的电子之间达到了最佳的妥协, 一种替代的低能量结构 (如笼形结构) 就出现了^[8,15]. 计算的结果与这一规律相符, 进一步说明了 3 个结构中没有 H_2 单元. 由于 H 的比例不够高, 没有足够的 H_2 单元去接收 Li 和 Y 提供的电子, 使得没有足够多的 H 为费米能级做贡献. 初步探索了 $P4/nmm$ (LiYH_4), $I4/mmm$ (Li_2YH_5), $>P4/nmm$ (Li_3YH_6) 相的超导电性, 计算了它们的电声耦合常数 λ , 均在 0—0.2 之间, 和 UH_6 体系的电声耦合参数接近 ($\lambda = 0.38$, $T_c = 1.32$ K)^[16], 远远小于其他已报道的高温超导体的电子-声子耦合参数 (H_3S ($\lambda = 2.30$, $T_c = 200$ K)^[16], YH_6 ($\lambda = 3.00$, $T_c = 165$ K)^[16], MgH_{16} ($P-1$, $\lambda = 0.83$, $T_c = 48$ — 73 K)^[15], LiMgH_{16} ($P1$, $\lambda = 1.63$,

表 3 通过 Bader 电荷分析得到的 $P4/nmm$ (Li_3YH_6) 在 200 GPa 的压力下, Li, Y 和 H 原子剩余的价电子数量; $\sigma(e)$ 代表得失价电子数目 (正值表示失去电子, 负值表示得到电子)

Table 3. Number of remaining valence electrons in Li, Y and H atoms of $P4/nmm$ (Li_3YH_6) obtained by bader charge analysis under the pressure of 200 GPa; $\sigma(e)$ represents the number of valence electrons gained and lost (positive means lost electrons, negative means gained electrons).

原子	剩余价电子数目	得失电子情况 $\sigma(e)$
Li1	0.305713	0.694287
Li2	0.309284	0.690716
Li3	0.313798	0.686202
Li4	0.309165	0.690835
Li5	0.313798	0.686202
Li6	0.305713	0.694287
Y1	9.761139	1.238861
Y2	9.761139	1.238861
H1	1.548839	-0.548839
H2	1.548839	-0.548839
H3	1.674347	-0.674347
H4	1.528941	-0.528941
H5	1.475093	-0.475093
H6	1.556821	-0.556821
H7	1.556821	-0.556821
H8	1.548839	-0.548839
H9	1.475093	-0.475093
H10	1.528941	-0.528941
H11	1.548839	-0.548839
H12	1.628839	-0.628839

$T_c = 160 - 178$ K)^[15], $\text{Li}_2\text{MgH}_{16}$ ($P-3m1$, $\lambda = 1.25$, $T_c = 180 - 201$ K)^[15], $\text{Li}_3\text{MgH}_{16}$ ($C2$, $\lambda = 2.78$, $T_c = 197 - 212$ K)^[15], $\text{Li}_2\text{MgH}_{16}$ ($Fd-3m$, $\lambda = 3.35$, $T_c = 430 - 473$ K)^[15], $\text{Li}_2\text{YH}_{17}$ ($Fd-3m$, $\lambda = 1.00$, $T_c = 112$ K)^[15]; 后续拟考虑开展更高氢含量的 Li-Y-H 三元体系研究, 为发现并合成新型高温超导提供理论支撑.

4 结 论

利用基于粒子群优化算法的结构预测方法结合第一性原理计算对三元氢化物 $\text{Li}_n\text{YH}_{n+3}$ ($n = 1 - 3$) 高压下的晶体结构进行了研究. 结果表明 LiYH_4 - $P4/nmm$, Li_2YH_5 - $I4/mmm$ 和 Li_3YH_6 - $P4/nmm$ 结

构可分别在 169—221 GPa, 141—300 GPa 和 166—300 GPa 压力范围内由 LiH 和 YH_3 按一定配比加压合成. 在 $\text{Li}_n\text{YH}_{n+3}$ ($n = 1 - 3$) 体系中虽未发现笼合物结构, 但 LiYH_4 - $P4/nmm$, Li_2YH_5 - $I4/mmm$ 和 Li_3YH_6 - $P4/nmm$ 结构中 Li 原子均被 9 个 H 原子围绕, Y 原子均被 12 个氢原子围绕, 并具有金属化特征. 与 LiYH_4 和 Li_3YH_6 相比, Li_2YH_5 稳定结构的稳定压力范围更广, 且最低稳定压力更小, 在实验上更容易通过 LiH 和 YH_3 加压合成. 稳定结构的电荷转移分析结果表明: 由于 $\text{Li}_n\text{YH}_{n+3}$ ($n = 1 - 3$) 的 H 含量较低, 接收电子的 H_2 单元数量和 Li, Y 可提供的电子数量没有达成一定的比例, 使得 H 在费米能级附近的贡献有限; 又因为富氢化合物的高温超导性主要来源于化合物中 H_2 单元解离后的单 H 对费米能级附近的贡献, 以至于 $\text{Li}_n\text{YH}_{n+3}$ ($n = 1 - 3$) 的金属性不强, 未呈现出很好的超导电性; 后续可向 $\text{Li}_n\text{YH}_{n+3}$ ($n = 1 - 3$) 体系中加入氢, 以期发现新的超导体系. 本文的结论为三元富氢化合物的实验合成提供了有益的指导, 对新型三元高温超导体的理论设计具有一定的参考意义.

参考文献

- [1] Ashcroft N W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 187002
- [2] Shamp A, Zurek E 2017 *Nov. Supercond. Mater.* **3** 14
- [3] Eremets M I, Trojan I A, Medvedev S A, Tse J S, Yao Y 2008 *Science* **319** 1509
- [4] Zurek E, Hoffmann R, Ashcroft N W, Oganov A R, Lyakhov A O 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A.* **106** 17640
- [5] Sun Y, Liu H Y, Ma Y M 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 017407 (in Chinese) [孙莹, 刘寒雨, 马琰铭 2021 物理学报 **70** 017407]
- [6] Bi T, Zarifi N, Terpstra T, Zurek E 2019 *Reference Module in Chemistry, Molecular Science and Chemical Engineering*
- [7] Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A, Ksenofontov V, Shylin S I 2015 *Nature* **525** 73
- [8] Peng F, Sun Y, Pickard C J, Needs R J, Wu Q, Ma Y M 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 107001
- [9] Liu H Y, Naumov I I, Hoffmann R, Ashcroft N W, Hemley R J 2017 *Proc Natl Acad Sci U S A.* **114** 6990
- [10] Somayazulu M, Ahart M, Mishra A K, Geballe Z M, Baldini M, Meng Y, Struzhkin V V, Hemley R J 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 027001
- [11] Wang C Z, Yi S, Cho J H 2019 *Phys. Rev. B* **100** 060502
- [12] Kong P P, Minkov V S, Kuzovnikov M A, Besedin S P, Drozdov A P, Mozaffari S, Balicas L, Balakirev F F, Prakash V B, Greenberg E, Knyazev D A, Eremets M I 2019 arXiv: 1909.10482
- [13] Snider E, Dasenbrock-Gammon N, McBride R, Wang X Y, Meyers N, Lawler K V, Zurek E, Salamat A, Dias R P 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 117003
- [14] Sun Y, Lv J, Xie Y, Liu H Y, Ma Y M 2019 *Phys. Rev. Lett.*

123 097001

- [15] Sun Y 2020 *Ph. D. Dissertation* (Jilin: Jilin University) (in Chinese) [孙莹 2020 博士学位论文 (吉林: 吉林大学)]
- [16] Grishakov K S, Degtyarenko N N, Mazur E A 2019 *J. Exp. Theor. Phys.* **128** 105
- [17] Li Y W, Hao J, Liu H Y, Tse J S, Wang Y C, Ma Y M 2015 *Sci. Rep.* **5** 9948
- [18] Wang Y C, Lv J, Zhu L, Ma Y M 2012 *Comput. Phys. Commun.* **183** 2063
- [19] Wang Y C, Lv J, Zhu L, Ma Y M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 094116
- [20] Gao B, Gao P Y, Lu S H, Lv J, Wang Y C, Ma Y M 2019 *Sci. Bull.* **064** 301
- [21] Kresse G G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [22] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **46** 12947
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Becke A D, Edgecombe K E 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 5397
- [25] Tang W, Sanville E, Henkelman G 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 084204
- [26] Bader R F W 1985 *Acc. Chem. Res.* **18** 9
- [27] Henkelman G, Arnaldsson A, Jonsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354
- [28] Togo A, Oba F, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134106
- [29] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti G L, Cococcioni M, Dabo I 2009 *J. Phys.: Condens. Matter.* **21** 395502
- [30] Liu L L, Sun H J, Wang C Z, Lu W C 2017 *J. Phys.: Condens. Matter* **29** 325401
- [31] Dias R P, Silvera I F 2017 *Science* **355** 715
- [32] McMahon J M, Ceperley D M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 165302

Structure and stability of possible new L i-Y-H ternary hydrides*

Li Huan¹⁾²⁾ Ye Xiao-Qiu^{1)†} Tang Jun¹⁾ Ao Bing-Yun¹⁾ Gao Tao^{2)‡}

1) (*Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, China*)

2) (*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

(Received 30 April 2021; revised manuscript received 7 September 2021)

Abstract

The research on the superconductivity of hydrogen-rich compounds has become a hot research topic in the field of high-temperature superconductors in recent years and yttrium hydride YH_{9+x} has been experimentally confirmed to have high temperature superconductivity (near room temperature ($T_c = 262$ K)), following behind the research of H_3S ($T_c = 200$ K) and LaH_{10} ($T_c = 260$ K). The theoretical study of binary hydrogen-rich systems is relatively mature, while the structural characteristics and superconductivity of ternary or quaternary hydrogen-rich compounds are still under exploration. In this paper, $n\text{LiH} + \text{YH}_3 \rightarrow \text{Li}_n\text{YH}_{n+3}$ ($n = 1-3$) is the synthesis way to explore the stable configuration of ternary hydride $\text{Li}_n\text{YH}_{n+3}$ in a pressure range of 0–300 GPa. The crystal structure, electronic structure, thermodynamic and kinetic stability of LiYH_4 , Li_2YH_5 and Li_3YH_6 in the pressure range of 0–300 GPa are studied based on the structure prediction by particle swarm optimization algorithm and first-principles calculation. The CALYPSO method is used to search for 1–4 times molecular formula structures for Li-Y-H ternary systems with different stoichiometric ratios in the pressure range of 0–300 GPa in steps of 50 GPa. The results show that LiYH_4 - $P4/nmm$, Li_2YH_5 - $I4/mmm$, and Li_3YH_6 - $P4/nmm$ can be respectively synthesized with a certain ratio between LiH and YH_3 respectively in a pressure range of 169–221 GPa, 141–300 GPa and 166–300 GPa. The Li_2YH_5 has the lowest stable pressure and widest range which can be the possible choice in experiment. The results can provide the data support for the superconductivity research and experimental synthesis of hydrides in Li-Y-H ternary system.

Keywords: ternary hydride, Li-Y-H, structure prediction, first-principles research

PACS: 74.70.Dd, 74.70.Dd, 74.10.+v, 71.15.-m

DOI: 10.7498/aps.71.20210824

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21401173).

† Corresponding author. E-mail: xiaoqiugood@sina.com

‡ Corresponding author. E-mail: gaotao@scu.edu.cn