文章编号：1000-5773(2003)02-0088-07

压力和温度对固氘掺锂体系的影响*

马琰铭，崔 田，何文炯，周 强，刘志明，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，研究了压力和温度变化对固氘掺锂体系的影响。结果表明，在高压条件下(0.9～2.4 GPa)，锂原子掺入固体氘后，要占据五个氘分子空位形成稳定结构。温度变化不能改变这一五空位占据。固氘掺锂体系锂原子吸收谱随压力和温度的变化趋势类似于固氢掺锂体系锂原子吸收谱随压力和温度变化的趋势。但在某一固定压力和温度点，这两种吸收谱却由于氘分子和氢分子零点振动的不同有着明显的差异。随着温度或压力的增加，这两种吸收谱间的差异越来越小。

关键词：路径积分蒙特卡罗；锂原子吸收谱；压力；温度
中图分类号：O521 **文献标识码**：A

1 引 言

轻金属(如锂)掺杂进固氢(氘)以后，会大幅度提高固氢(氘)的储能。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掺杂到固氢和固氘内，从而推动了这一高储能体系的研究。就理论研究而言，Scharf 等人[2,3]用量子路径积分蒙特卡罗方法进行的 $T=4$ K 和零压条件下固氢掺锂体系锂原子吸收谱的研究，以及随后 Cheng 等人[4]用变分和扩散蒙特卡罗方法进行的零温零压条件下锂原子的吸收谱的研究工作，均属于本领域内开创性工作。

众所周知，压力可以有效地改变分子或原子间距，引发物质结构与性能[5～8]的变化，导致常压下观察不到的物理或化学现象发生。为了理解压力效应，在我们的前期工作中[9,10]，研究了压力和温度变化对固氢掺锂体系锂原子俘获点和吸收谱的影响。在本文中，我们将使用量子蒙特卡罗方法，进一步研究压力和温度变化对固氘掺杂体系杂质锂原子俘获点的影响，以及温度变化对固氘掺锂体系锂原子吸收谱的影响，以便深入地理解基体对掺杂原子影响的物理实质。到目前为止，压力和温度的变化对该类掺杂体系影响的实验研究还没开展，更显示出理论研究工作的重要性和必要性。

2 理论方法与模型

由于该掺杂体系具有很强的量子性质，必须用量子理论进行描述。在等效相互作用近似下，掺杂体系由下面的哈密顿量描述

$$\begin{aligned} H &= T + V \\ T &= -\frac{\hbar^2}{2m_1}\sum_{i=1}^{N-n_v}\nabla^2_{\boldsymbol{R}_i} - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla^2_{\boldsymbol{R}_{\mathrm{Li}}} \\ V &= \sum_{i=1}^{N-n_v} V_{\mathrm{Li\text{-}D_2}}(|\boldsymbol{R}_{\mathrm{Li}} - \boldsymbol{R}_i|) + \sum_{i<j}^{N-n_v} V_{\mathrm{D_2\text{-}D_2}}(|\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j|) \end{aligned} \tag{1}$$

* **收稿日期**：2002-06-16；**修回日期**：2002-09-28
基金项目：国家自然科学基金(10144004)；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，副教授.

式中:m_1 和 $\boldsymbol{R}_i$ 为氘分子质量与第 i 个分子的质心位置矢量,m_2 和 $\boldsymbol{R}_{\mathrm{Li}}$ 为锂原子质量及其位置矢量,$V_{\mathrm{D_2\text{-}D_2}}$ 以及 $V_{\mathrm{Li\text{-}D_2}}$ 分别为两个氘分子间、氘分子与锂原子间的相互作用势。n_v 为由一个锂原子替代出的氘分子个数。

初始的模拟单元由两个夹角为 60°的基矢量和与这两个基矢垂直的第三个基矢量构成。模拟单元的初始大小定在正好可以放入由 96 个氘分子,以形成的理想 hcp 结构。在计算中使用了周期性边界条件以便减小有限尺寸效应和表面效应带来的误差。锂原子以替代方式掺杂进模拟单元。一个锂原子可以替代出 n_v 个氘分子,这时模拟单元中仅有$(96-n_v)$个氘分子存在,锂原子放在被替代出的氘分子形成的空位的质心上。若 $n_v=1$,则表明锂原子将一个氘分子替代出模拟单元,而锂原子放在被替代氘分子所在模拟单元中的位置。若 $n_v=2$ 则表明锂原子将两个氘分子替代出模拟单元,同时锂原子放在两个离去氘分子形成的空位的质心位置,其它类推。在我们的计算中,将氘分子近似地看成球形分子,采用适用于高压固氘环境下的各向同性 Hemely-corrected SG 势[11,12]描述氘分子与氘分子之间的相互作用,Cheng 拟合势[4]描述基态和激发态锂同氘之间的相互作用。运用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。基于 Lax[13] 的半经典谱理论及 Balling 和 Wright[14] 求解锂的激发态与氘互作用能量微扰方案,来计算锂原子的吸收谱。文献[9]给出了量子蒙特卡罗方法、模拟技术的详细描述,并给出了计算吸收谱的理论公式。

3　结果和讨论

表 1 中列出了在 $T=5$ K 和不同压力条件下,对不同俘获点 $n_v=1\sim6$,固氘掺锂体系的能量结果。可以看出,随着压力升高体系能量的各种平均值都有很大的增加,主要原因是加压导致氘分子间间距和氘分子与锂原子间间距的减小,引起了体系势能的提高。在 0.02 GPa 压力点,替代数 $n_v=4$ 时体系的总能量最小。结果表明,在较低压力点(0.02 GPa),锂原子会将 4 个最近邻氘分子替代出去,并占据由于 4 个氘分子离去而出现的空位,形成最稳定的结构。随着压力增加,在 0.9 GPa 压力点,当 $n_v=5$ 时,体系的总能量最小,表明了在较高压力点(0.9 GPa),锂原子会占据 5 个最近邻氘分子离去的空位。随着压力增加到 2.4 GPa,掺杂体系保持 5 个氘分子空位的占据。表 2 中列出了在 1.2 GPa 压力条件下,对不同俘获点,固氘掺锂体系的能量随温度变化的结果。随着温度升高,体系能量的各种平均值都有较大的增加。我们发现在温度点 25 K 和 45 K,仍旧是当 $n_v=5$ 时体系的总能量最小,也就是说,在我们研究的温度范围内,升温没有改变高压环境下掺杂体系锂原子 5 空位占据这一事实。

文献[9]报道了不同俘获点($n_v=1\sim6$)固氢掺锂体系锂原子的吸收谱。可以将这些吸收谱分成两种类型:一类是三体吸收谱线形($n_v=1$ 和 4),另一类是单峰加双峰吸收谱线形($n_v=2,3,5$ 和 6)。为简便起见,本文只给出了具有代表性的 $n_v=2$ 和 4 两类俘获点的计算结果。

图 1 是在 $p=1.2$ GPa 和不同温度条件下,$n_v=2$ 时固氘掺锂体系锂原子吸收谱。从图中可以看出,不同温度条件下的锂原子吸收谱都呈现一单峰加双峰的吸收谱线形。随着温度的增加,单峰与双峰的劈裂在逐渐减小,而吸收谱半宽则逐渐增加。温度的增加还导致了吸收谱第一和第三个峰的蓝移以及第二峰的红移。对 $n_v=2$ 情况,固氘掺锂体系锂原子吸收谱的温度依赖性与固氢掺锂体系的结果极其类似[10]。

图 2 是 $n_v=4$ 时固氘掺锂体系锂原子的吸收谱。吸收谱呈现出高对称三体吸收线形。不同温度点的吸收谱在线形上的差异不大,但随温度的增加,吸收谱半宽有着明显的增加。吸收谱第二和第三个峰随温度的升高发生蓝移,而第一个峰则发生了红移。这一结果也类似于固氢掺锂体系吸收谱结果[10]。

如上所述,对一选定的俘获点,固氘掺锂体系锂原子吸收谱对温度的依赖性十分类似于固氢掺锂体系的结果。但对一给定温度点,固氘掺锂体系锂原子的吸收谱和固氢掺锂体系的结果却有着差异。图 3 是 $n_v=4$ 时,不同温度点固氘和固氢掺锂体系吸收谱的比较。从图可以看出,在低温 $T=5$ K 时两吸收谱差异较明显,在较高温 $T=45$ K 时两吸收谱差异较小。为了更清楚起见,可以根据文献[9]中的方

程(31),计算 $n_v=2$ 和 4 俘获点时的吸收谱质心谱移,结果如表 3 所示。从表中可以看出,在低温时两吸收谱质心谱移之间的差异要明显大于高温时的结果。这进一步证实了直接比较吸收谱谱形的结果。众所周知,由于质量不同氢分子的零点振动要比氘分子强得多。在低温区,零点振动对体系有着重要的影响,直接导致了两体系吸收谱的较大差异。随着温度升高,由于分子的热振动剧烈地增加,零点振动对体系的影响会越来越小,导致两体系吸收谱的差异越来越小。

表 1 在 $T=5$ K 和不同压力条件下,对不同俘获点 $n_v=1\sim6$ 时固氘掺锂体系的能量结果

Table 1 The energies of the doped system for $n_v=1\sim6$ at $T=5$ K and 0.02, 0.9, 1.2, and 2.4 GPa, respectively

p /(GPa)	n_v	$\langle V_{D_2}/(N-n_v)\rangle$ /(K)	$\langle T_{D_2}/(N-n_v)\rangle$ /(K)	$\langle V_{Li}\rangle$ /(K)	$\langle T_{Li}\rangle$ /(K)	E_{total} /(K)
0.02	1	−180.0	55.0	22.1	55.7	−11797.2
	2	−182.4	55.5	−71.7	50.5	−11949.8
	3	−183.6	55.7	−141.5	48.8	−11987.4
	4	−184.8	56.1	−224.1	48.5	−12016.0
	5	−184.9	56.3	−289.8	42.4	−11950.0
	6	−183.2	55.5	−340.7	43.0	−11790.0
0.9	1	−69.6	126.7	4788.3	106.3	10319.2
	2	−64.2	126.7	3700.0	95.2	9660.8
	3	−62.4	127.1	3008.9	96.3	9122.3
	4	−58.7	127.6	2468.2	93.0	8807.9
	5	−58.5	127.6	1994.3	94.2	8376.7
	6	−52.7	127.7	1791.8	90.4	8632.2
1.2	1	−5.5	136.7	5815.0	115.6	18404.1
	2	1.8	136.6	4608.6	101.0	17719.2
	3	4.4	136.9	3779.2	103.9	17024.0
	4	5.5	137.6	3136.0	100.0	16401.2
	5	9.3	137.7	2602.2	101.8	16081.0
	6	16.5	137.5	2389.6	99.4	16349.0
2.4	1	265.6	162.5	9193.8	129.5	49983.3
	2	279.3	162.2	7598.4	118.6	49218.0
	3	284.0	162.3	6381.0	118.4	48005.3
	4	287.6	162.4	5494.8	114.7	47009.5
	5	296.9	162.1	4710.4	120.0	46599.4
	6	305.1	161.5	4556.0	116.8	46666.8

Note: $\langle T_{D_2}/(N-n_v)\rangle$ is the kinetic energies per D_2 molecule; $\langle V_{D_2}/(N-n_v)\rangle$ is the potential energy per D_2 molecule; $\langle T_{Li}\rangle$ is the Li atomic kinetic energy; $\langle V_{Li}\rangle$ is the Li atomic potential energy; E_{total} is the total energy for the system.

表 2　在 1.2 GPa 压力条件下对不同俘获点,固氘掺锂体系的能量随温度变化的结果

Table 2　The energies of the doped system for $n_v=1\sim6$ at $p=1.2$ GPa and $T=25,45$ K, respectively

T /(K)	n_v	$\langle V_{D_2}/(N-n_v)\rangle$ /(K)	$\langle T_{D_2}/(N-n_v)\rangle$ /(K)	$\langle V_{Li}\rangle$ /(K)	$\langle T_{Li}\rangle$ /(K)	E_{total} /(K)
25	1	−0.8	151.8	5760.4	132.5	20237.9
	2	8.0	150.6	4619.7	119.1	19647.2
	4	11.9	151.0	3110.0	111.9	18199.5
	5	12.9	152.0	2582.7	112.7	17701.3
	6	19.4	150.9	2351.8	119.4	17798.2
45	1	4.5	155.2	5687.6	129.2	20988.4
	2	10.5	156.8	4567.2	123.6	20417.0
	4	16.5	157.8	3176.3	123.5	19335.4
	5	16.1	156.7	2596.1	121.3	18442.2
	6	23.0	155.8	2407.0	117.1	18616.1

Note: $\langle T_{D_2}/(N-n_v)\rangle$ is the kinetic energies per D_2 molecule; $\langle V_{D_2}/(N-n_v)\rangle$ is the potential energy per D_2 molecule; $\langle T_{Li}\rangle$ is the Li atomic kinetic energy; $\langle V_{Li}\rangle$ is the Li atomic potential energy; E_{total} is the total energy for the system.

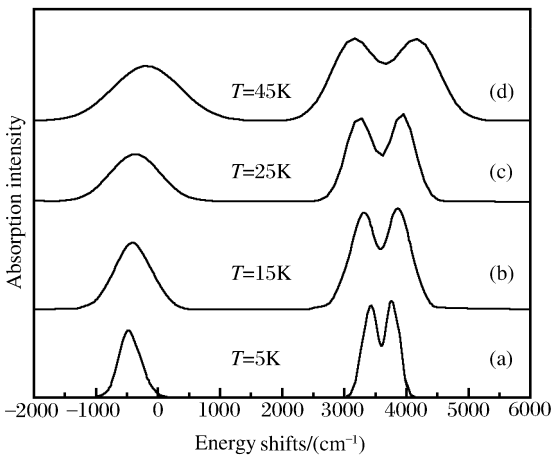


图 1　在 $p=1.2$ GPa 和不同温度条件下,$n_v=2$ 时固氘掺锂体系锂原子吸收谱

Fig. 1　Temperature dependence of the simulated absorption spectrum of a Li atom in solid D_2 for $n_v=2$ at $p=1.2$ GPa ((a)～(d) show the calculated spectra for $T=5,15,25$, and 45 K, respectively)

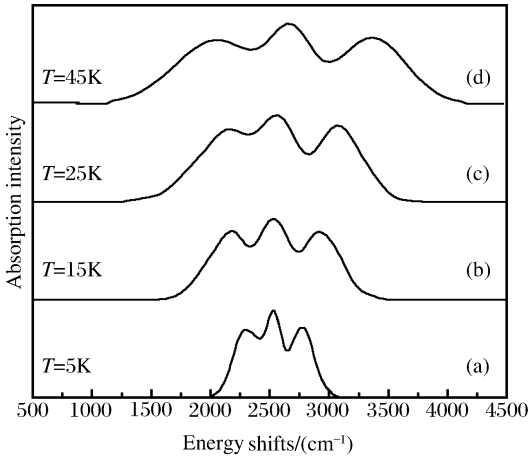
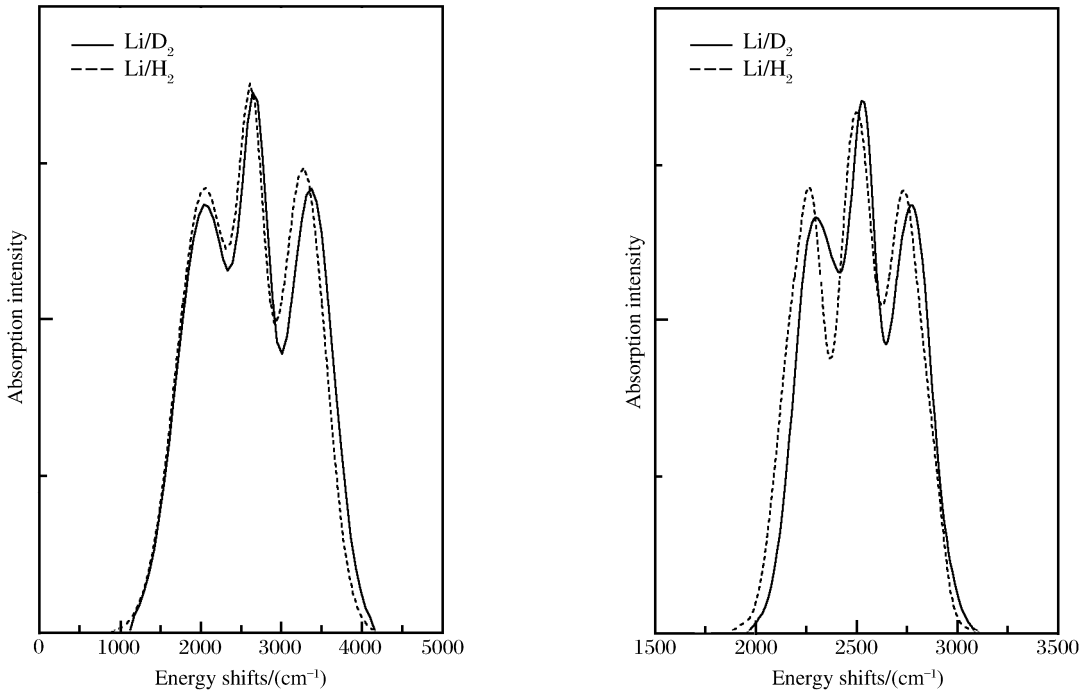


图 2　在 $p=1.2$ GPa 和不同温度条件下,$n_v=4$ 时固氘掺锂体系锂原子吸收谱

Fig. 2　Temperature dependence of the simulated absorption spectrum of a Li atom in solid D_2 for $n_v=4$ at $p=1.2$ GPa ((a)～(d) show the calculated spectra for $T=5,15,25$, and 45 K, respectively)



(a) $T=45$ K (b) $T=5$ K

图 3 $n_v=4$ 时不同温度点固氘和固氢掺锂体系吸收谱的比较

Fig. 3 The comparison of the Li absorption spectra in the Li/D_2 solid (solid line) with that in the Li/H_2 solid (dashed line) for $n_v=4$ at $p=1.2$ GPa

表 3 $n_v=2$ 和 4 时固氘和固氢掺锂体系锂原子的吸收谱质心谱移

Table 3 The centroid spectral shift (CSS) of the Li absorption spectrum of Li in solid H_2 and D_2 for $n_v=2$ and 4 at $p=1.2$ GPa, $T=5$ and 45 K, respectively

n_v	T /(K)	$CSS^H/(cm^{-1})$	$CSS^D/(cm^{-1})$	$DIF/(cm^{-1})$
2	5	2162.5	2170.0	7.5
	45	2128.0	2129.2	1.2
4	5	2425.7	2459.7	34.0
	45	2391.9	2419.3	27.4

Note: CSS^H is the CSS of Li in solid H_2; CSS^D is the CSS of Li in solid D_2. DIF is the difference between CSS^D and CSS^H.

另外,固氘掺锂体系锂原子吸收谱对压力的依赖关系也类似于固氢掺锂体系的结果。但在一给定压力点,两体系吸收谱同样有着差异。图 4 是在 $T=5$ K、$p=0.02$ 和 1.2 GPa 的条件下,$n_v=2$ 和 4 时吸收谱的比较。可以看出,两吸收谱在低压时差异较大,而在高压时差异较小。这些结果同样可以由氢分子和氘分子的零点振动幅度的差异及其变化来解释。

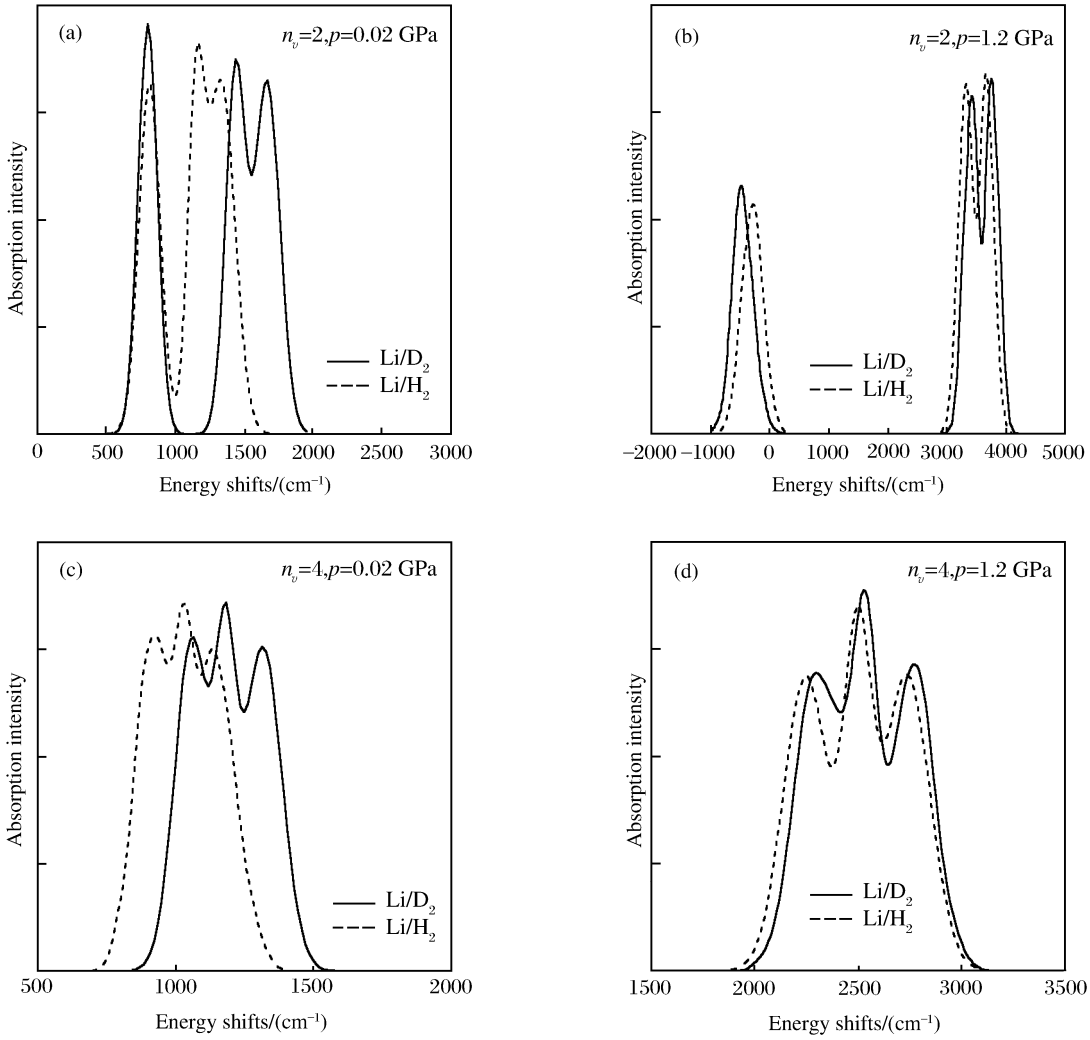


图 4　在 T=5 K、p=0.02 和 1.2 GPa 的条件下,n_v=2 和 4 时锂原子吸收谱的比较

Fig. 4　The comparison of the Li absorption spectra in the Li/D_2 solid (solid line) with that in the Li/H_2 solid (dashed line) at T=5 K

References:

[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: 110－118.

[2] Scharf D, Martyna G J, Klein M L. Path-Integral Monte Carlo Study of A Lithium Impurity in Para-Hydrogen [J]. J Chem Phys, 1993, 99: 8997－9012.

[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: 9013－9019.

[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: 3155－3175.

[5] Sundqvist B. Fullerenes under High Pressures [J]. Adv Phys, 1999, 48(1): 1－134.

[6] Hanfland M, Syassen K, Christensen N E, et al. New High-Pressure Phases of Lithium [J]. Nature, 2000, 408: 174－178.

[7] Cui Q L, Tu B Z, Pan Y W, et al. Synchrotron Radiation Diffraction of Gallium Oxide under High Pressure [J].

Chinese Journal of High Pressure Physics,2002,16(2):81－84.(in Chinese)
崔启良,涂宝招,潘跃武,等.氧化镓的同步辐射研究[J].高压物理学报,2002,16(2):81－84.

[8] Zhao P,Bao Z X,Liu C X,et al. Electrical Properties and Phase Transition of Sr_2FeMoO_6 under High Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2002,16(2):137－139.(in Chinese)
赵 攀,鲍中兴,柳翠霞,等.高压下 Sr_2FeMoO_6 的电学性质与相变[J].高压物理学报,2002,16(2):137－139.

[9] Ma Y M,Cui T,Zou G T. Effects of Pressure on the Trapping Site Structures and Absorption Spectra of Li in Solid H_2: A Path Integral Monte Carlo Study [J]. J Chem Phys,2001,114:3092－3104.

[10] Ma Y M,Cui T, Zou G T. Temperature Effects on the Absorption Spectra of Li in Solid H_2 under High Pressure: A Path Integral Monte Carlo Study [J]. J Low Temp Phys,2001,124:587－598.

[11] Hemley R J, Mao H K,Finger L W. Equation of State of Solid Hydrogen and Deuterium From Single-Crystal X-Ray Diffraction to 26.5 GPa [J]. Phys Rev,1990,B42:6458－6470.

[12] Duffy T S,Vos W L,Zha C S,et al. Sound Velocities in Dense Hydrogen and the Interior of Jupiter [J]. Science, 1994,263:1590－1593.

[13] Silvera I F,Wijingaarden R J. New Low-Temperature Phase of Molecular Deuterium at Ultrahigh Pressure [J]. Phys Rev Lett,1981,47:39－42.

[14] Sharma S K,Mao H K,Bell P M. Raman Measurements of Hydrogen in the Pressure Range 0.2～630 kbar at Room Temperature [J]. Phys Rev Lett,1980,44:886－888.

[15] Wijingaarden R J,Lagendijk A,Silvera I F. Pressure Dependence of the Vibron in Solid Hydrogen and Deuterium up to 600 kbar [J]. Phys Rev,1982,B26:4957－4962.

[16] Mao H K,Bell P M,Hemley R J. Ultrahigh Pressures:Optical Observations and Raman Measurements of Hydrogen and Deuterium to 1.47 Mbar [J]. Phys Rev Lett,1985,55:99－102.

[17] Hemley R J,Mao H K. Isotope Effects in Dense Solid Hydrogen:Phase Transition in Deuterium at 190±20 GPa [J]. Phys Rev Lett,1989,63:1393－1395.

[18] Harris A B,Meyer H,Qin X. Solid H_2 and D_2:Remarkable Differences in Some NMR Properties [J]. Phys Rev, 1994,B49:3844－3856.

Pressure and Temperature Effects on the System of Lithium Doped in Solid D_2

MA Yan-Ming,CUI Tian,HE Wen-Jiong,ZHOU Qiang,
LIU Zhi-Ming,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 and temperature effects on the system of Li in solid D_2. Our results show that under high pressure (0.9～2.4 GPa),when the lithium atom doped into solid D_2,it will occupy five-vacancy trapping site. Application of temperature can not change this fact. Pressure and temperature effects on the Li atomic absorption spectrum of Li in solid D_2 are similar to the results of Li in solid H_2. However,at a given pressure and temperature point,the difference between the two kinds of absorption spectrum is significant. With the increase of pressure or temperature,the difference between the two kinds of absorption spectrum is getting less visible.

Key words: path-integral Monte Carlo;Li absorption spectrum;pressure;temperature