DOI: 10.11858/gywlxb.20230722

固体氢在极端压强下的超导性能

杜 昱[1,2], 孙 莹[1,2], 王彦超[1,2], 钟 鑫[1,2]

（1. 吉林大学物质模拟方法与软件教育部重点实验室, 吉林 长春 130012;
2. 吉林大学物理学院, 吉林 长春 130012）

摘要: 氢元素在常压下具有最简单的晶体结构和物理性质。随着压强增加, 氢单质发生相变, 由绝缘体转变为金属, 被称为金属氢。数值模拟表明, 金属氢具有高温超导电性, 因此, 金属氢研究也被称为高压物理领域的“圣杯”课题。利用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 对固体氢在极端高压（0.5～5.0 TPa）下的结构和超导电性开展了系统研究。研究结果表明: 固体氢的高压相变序列为 $I4_1/amd$→oC12→cI16; 对于同一种结构, 随着压强增加, 电声耦合系数减小, 费米面处电子态密度减小, 特征振动频率增加, 超导转变温度发生小幅变化; 在 2.0 TPa 压强下, 固体氢的超导转变温度高达 418 K（库伦赝势经验值 μ^*=0.10）。研究工作将为金属氢及其超导电性的后续理论和实验研究提供参考。

关键词: 金属氢; 超高压强; 高温超导; 相变

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

氢作为宇宙中含量最丰富的元素, 位于元素周期表中第一位, 其原子核外只有一个电子, 因此, 氢应该具有最简单的物理性质。在标准大气压下, 氢与其他第一主族元素不同, 以宽带隙绝缘分子相存在, 这是由于 2 个氢原子提供 2 个电子, 形成强共价键。在极端高压条件下, 理论预言氢单质发生高压相变, 可能具有金属性和高温超导电性。因此, 氢一直是凝聚态物理领域研究的焦点。

金属氢这一概念最早始于 1935 年, 基于 J. D. Bernal 关于“任何元素都应该在足够高的压力下变成金属”的观点, 美国普林斯顿大学 Wigner 等[1] 预言固体氢分子在 25 GPa 下会发生解离并形成全氢原子化的具有立方结构的金属固体氢。随着密度泛函理论等第一性原理计算方法的大规模应用, 理论计算精度和计算速度大大提高。随着研究的深入, 金属化压强的理论估计值被不断修正, Pickard 等[2] 和 McMahon 等[3] 分别基于第一性原理计算预测了分子相固体氢在约 500 GPa 时相变为原子相金属氢。然而, 截至目前, 在静高压实验可达的极限压力（400～500 GPa）条件下, 仍未观察到全氢原子化金属氢的确切证据。Eremets 等[4] 发现氢在 350～440 GPa 时表现为半金属分子氢; Dias 等[5] 在 495 GPa 下制备出了高反射率的金属氢, 但该结果仍需进一步验证; Loubeyre 等[6] 在 425 GPa 附近观察到氢的直接带隙从 0.6 eV 骤降至 0.1 eV 以下, 并认为该结果很可能与金属态的形成有关。利用高压技术实现金属氢是极具挑战性的, 固态分子氢如何以及何时转变为金属仍然是一个悬而未决的问题。

1957 年, 美国物理学家 J. Bardeen、L. V. Cooper、J. R. Schrieffer 提出了巴丁-库珀-施里弗（Bardeen-Cooper-Schrieffer, BCS）理论, 首次从微观角度成功解释了超导现象, 他们认为费米面附近的电子会通

* **收稿日期:** 2023-08-21; **修回日期:** 2023-10-18

基金项目: 国家自然科学基金（52288102, 52090024）; 科技部重点研发计划（2022YFA1402304）; 中国科学院战略性先导科技专项（XDB33000000）

作者简介: 杜 昱（1999—）, 女, 博士研究生, 主要从事极端高压下的计算凝聚态物理研究. E-mail: duyu21@mails.jlu.edu.cn

通信作者: 钟 鑫（1988—）, 女, 博士, 副教授, 主要从事高压下新型高温超导材料设计与超导电性研究. E-mail: zx777@jlu.edu.cn

过电声耦合产生吸引的相互作用形成“库珀对”，“库珀对”的产生减小了电子基态的能量，使得电子凝聚在基态，从而出现零电阻效应，人们将能被该微观理论解释的超导体称为 BCS 超导体，又称为传统超导体。根据 BCS 超导微观理论，金属材料的超导转变温度与德拜温度成正比，而德拜温度与原子质量成反比，意味着自然界中质量最小的氢元素一旦发生金属化，将会成为最理想的潜在高温超导体。由于实现氢的金属化需要极端高压，因此，极端高压条件下氢的高温超导电性也备受关注。1968 年，Ashcroft[7] 首次预言金属氢可能是高温超导体。此后，人们在氢的超导转变温度预测方面进行了大量的努力，提出了一系列氢的金属相，并预测不同金属相的超导转变温度（T_c）高达 100～700 K。其中，预测分子相金属氢在压强约为 450 GPa 时的超导转变温度达到 242 K[8]。对于原子相金属氢，早期的理论研究是基于面心立方（face-centered cubic, fcc）晶格结构展开的，预测具有面心立方晶格结构的原子相金属氢在压强为 480～802 GPa 和 2.0 TPa 时的超导转变温度分别为 282～291 K[9] 和 600～631 K[10−11]。2011 年，McMahon 等[3] 通过理论研究了固体氢在 0.5～5.0 TPa 极端高压条件下的相变序列，发现固体氢在压强约为 0.5 TPa 时由分子相转变为空间群为 $I4_1/amd$ 的原子相；随着压强不断增加，在 1.0 TPa 下相变为 $R\bar{3}m$ 相；并最终在压强高于 3.5 TPa 时相变为更紧密堆积的面心立方密堆结构和六方密堆（hexagonal close-packed, hcp）结构。同年，McMahon 等[12] 又根据这些预测信息，预测了金属氢在 0.5～3.5 TPa 高压下的超导电性，发现在加压过程中，$I4_1/amd$ 相原子氢的超导转变温度先升高后降低，在 700 GPa 下达到最高值，超导转变温度的理论值高达 481 K；随着金属氢由 $I4_1/amd$ 相转变为 $R\bar{3}m$ 相，T_c 从 370～377 K（0.5～1.5 TPa）跃变为 561～703 K（1.0～3.5 TPa）。2012 年，Liu 等[13] 利用 CALYPSO 结构预测软件，理论预测了在压强高于 2.1 TPa 时氢具有 3 种高压相，即 *Pnma*、cI16 和 oC12，它们具有比 $R\bar{3}m$ 相金属氢更低的能量。综上所述，基于前人的研究，有必要对 0.5～5.0 TPa 极端高压下氢的相变序列进行修正，并估算稳定结构的超导转变温度，为后续理论和实验研究提供参考。

本工作基于以往的研究成果，在 0.5～5.0 TPa 极端高压范围内，首先，对氢的 $I4_1/amd$、$R\bar{3}m$、*Pnma*、cI16、oC12 等高压相进行精细的理论模拟计算，对其高压相变序列作出更新；然后，估算不同压强下稳定结构的超导转变温度；最后，对金属氢的超导电性随压强的变化进行讨论，以期为氢基超导体研究提供一定的参考。

1　理论与方法

1.1　计算方法

在密度泛函理论框架下，使用 VASP 代码[14] 对 cI16（空间群为 $I\bar{4}3d$）、$R\bar{3}m$、$I4_1/amd$、*Pnma*、$R3m$、oC12（空间群为 *Cmcm*）6 种原子相金属氢结构开展高压研究。采用投影缀加平面波（projected augmented wave, PAW）[15] 方法描述氢原子的电子-离子相互作用，氢原子的价电子为 $1s^1$。选择基于 PBE（Perdew-Burke-Ernzerh）广义梯度近似（generalized gradient approximation, GGA）作为交换关联函数[16]，为确保计算得到的焓值收敛精度在 1 meV/atom 以内，计算时截断能取 1 200 eV，并以 $2\pi\times0.04$ Å^{-1} 作为 Monkhorst-Pack k 点网格的间距[17]。考虑到量子振动对轻元素的影响不可忽略，结合 PHONOPY 代码[18−19] 和 VASP 软件包[14]，模拟超胞的声子性质来计算零点振动能。

在确定固体氢高压相变序列的基础上，基于密度泛函微扰理论（density-functional perturbation theory, DFPT），使用 Quantum ESPRESSO 软件[20] 模拟固体氢稳定高压相的超导性质。计算过程中选用模守恒赝势，能量截断设置为 120 Ry，以保证计算的收敛性。分别采用以 Γ 点为中心的 48×48×48、56×56×56 和 48×48×48 密集 k 点网格模拟 $I4_1/amd$、oC12 和 cI16 相金属氢的电声耦合（采用 24×24×24、28×28×28 和 24×24×24 的 k 点网格计算声子），Methfessel-Paxton 一阶展宽设为 0.02 Ry，q 点则采用以 Γ 为中心的 6×6×6、7×7×7 和 6×6×6 网格，通过直接求解 Éliashberg 方程得到超导转变温度 T_c，使用典型的库仑赝势经验值 μ^*=0.10、μ^*=0.13 和 μ^*=0.17 估算超导转变温度。

1.2　Éliashberg 理论[21−24]

Éliashberg 方程是关于 Matsubara 带隙Δ和重正化因子 Z 的 2 个非线性耦合方程

$$Z(\mathrm{i}\omega_j)=1+\frac{\pi T}{\omega_j}\sum_{j'}\frac{\omega_{j'}}{\sqrt{\omega_{j'}^2+\Delta^2(\mathrm{i}\omega_{j'})}}\lambda(\mathrm{i}\omega_j-\mathrm{i}\omega_{j'}) \tag{1}$$

$$Z(\mathrm{i}\omega_j)\Delta(\mathrm{i}\omega_j)=\pi T\sum_{j'}\frac{\Delta(\mathrm{i}\omega_{j'})}{\sqrt{\omega_{j'}^2+\Delta^2(\mathrm{i}\omega_{j'})}}[\lambda(\mathrm{i}\omega_j-\mathrm{i}\omega_{j'})-\mu^*] \tag{2}$$

$$\lambda(\mathrm{i}\omega_j-\mathrm{i}\omega_{j'})=\int\frac{2\omega\alpha^2F(\omega)}{(\omega_j-\omega_{j'})^2}\mathrm{d}\omega \tag{3}$$

式中：ω 为频率，$\alpha^2F(\omega)$ 为电声耦合谱函数，T 为温度。当$\Delta(\mathrm{i}\omega_{j'})=0$时，求解Éliashberg 方程，可以得到超导转变温度 T_c。

2　结果与讨论

2.1　高压相变序列

图 1(a) 展示了固体氢的一系列高压结构相对于 $I4_1/amd$ 相的焓差（$H-H_{I4_1/amd}$）。在 0.5～2.3 TPa 压强区间内，$I4_1/amd$ 相的能量最低，结构最稳定。当压强高于 2.3 TPa 时，$I4_1/amd$ 结构相变为能量更低的 oC12 结构，后者在高达 5.0 TPa 的极端高压条件下仍具有最低的焓值。然而，由于氢的质量较小，振动频率较大，固体氢会具有较高的零点振动能（zero-point energy, ZPE），因此，需要考虑零点振动能对热力学稳定性的影响。McMahon 等[12] 和 Liu 等[13] 的研究表明，当考虑零点振动时，在 2.0 TPa 以上的极端高压范围内，oC12、cI16 和$R\bar{3}m$相固体氢具有较低的能量（在 2.5 TPa 以上的压强下 $I4_1/amd$ 相动力学不稳定）。因此，本研究采用超胞模拟三者在不同压强下的声子性质，并计算了其零点振动能，发现三者在 2.0～5.0 TPa 压强下均动力学稳定。以 oC12 相的能量为参考，绘制考虑零点振动能后的焓差（$H-H_{\mathrm{oC12}}$）曲线，如图 1(b) 所示。在考虑零点振动对固体氢热力学稳定性的影响之后，固体氢的高压相变序列发生了明显改变：oC12 相固体氢在压强高于 3.1 TPa 时相变为具有更低能量的 cI16 相。即考虑零点振动能后，固体氢的高压结构相变序列由 $I4_1/amd$→oC12 变为 $I4_1/amd$→oC12→cI16，与 Liu 等[13] 的研究结果一致。

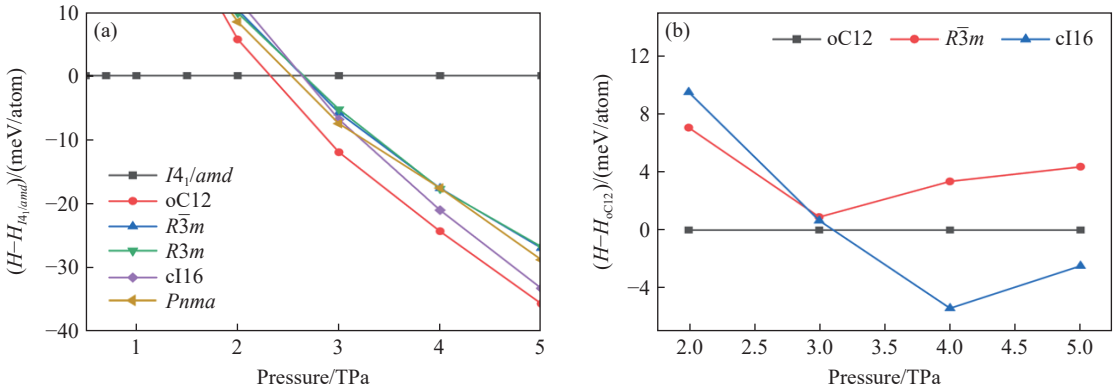


图 1　(a) 极端高压下各结构相对于 $I4_1/amd$ 相固体氢的焓差随压强的变化，(b) 考虑零点振动能后极端高压下各结构相对于 oC12 相固体氢的焓差随压强的变化

Fig. 1　(a) Calculated enthalpies of various structures as a function of pressure with respect to $I4_1/amd$ structure; (b) calculated enthalpies of various structures with the inclusion of ZPE as a function of pressure with respect to the oC12 structure

$I4_1/amd$、oC12 和 cI16 相固体氢的结构分别如图 2(a)、图 2(b) 和图 2(c) 所示（详细结构参数见表 1）。在 0.5～2.3 TPa 极端高压区间内，$I4_1/amd$ 相固体氢具有三维网络结构，邻近的氢原子间不再具有强共价键相互作用，即氢分子解离为原子氢，氢原子间的距离完全相等。在 1.0 TPa 下，氢原子间距

为 0.919 Å, 如图 2(a) 所示。随着压强的增加, $I4_1/amd$ 相三维固体氢网络结构相变为具有层状结构的 oC12 相固体氢, 每层由呈等腰三角形的 H_3 小单元构成, 如图 2(b) 所示。从图 2(d) 可以看出, 每个 H_3 小单元中氢原子之间的电子局域函数(electron localization function, ELF)值在 0.6 左右, 说明存在电子局域, 各氢原子之间存在较弱的共价键。3.0 TPa 下, 等腰三角形中原子间距 D_1=0.785 Å, D_2=0.840 Å, 2 个相邻的小单元之间的最近距离 D_3=0.874 Å。该结构与$R\bar{3}m$结构相似, 均为层状结构, 但 oC12 的密堆效率高于$R\bar{3}m$的密堆效率[13], 由焓值计算公式 $H=U+pV$(U 为内能, p 为压强, V 为体积)可知, oC12 的 pV 项更小, 因此, 具有更低的能量。随着压强进一步增加, 当压强高于 3.0 TPa 时, 固体氢进一步发生高

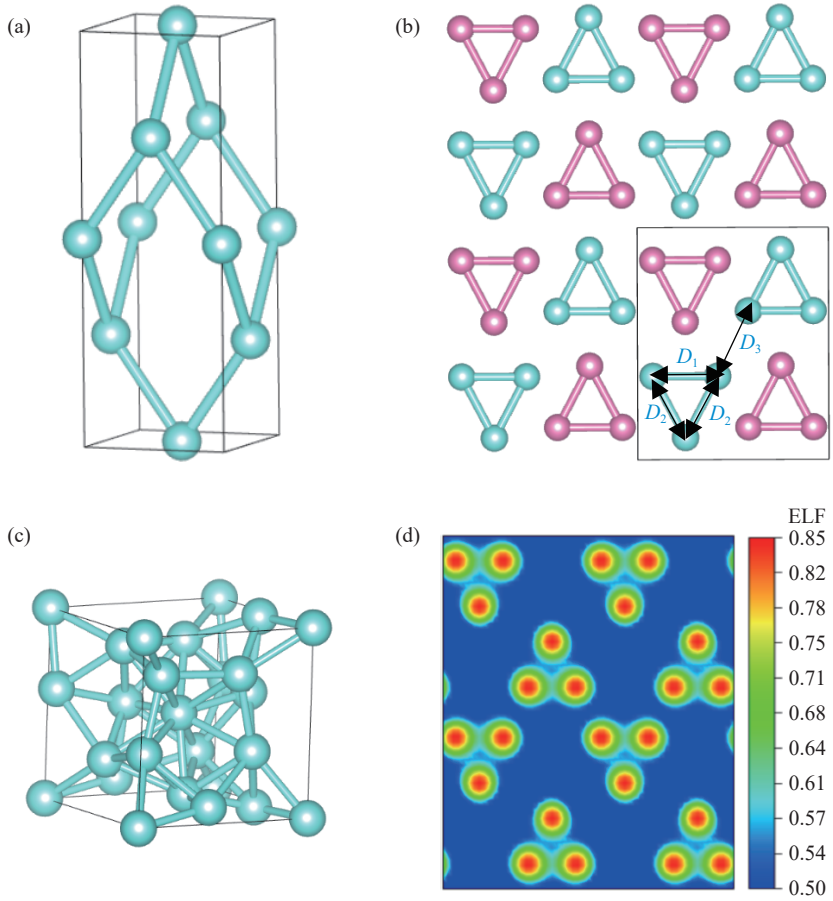


图 2　3.0 TPa 下 $I4_1/amd$ 相 (a)、oC12 相 (b)(不同颜色的原子代表不同层)、cI16 相 (c) 固体氢的结构和 oC12 相电子局域函数 (d)(均使用 VESTA 绘制[28])

Fig. 2　$I4_1/amd$ structure (a), oC12 structure (b) (spheres of different colors indicate different layers), and cI16 structure (c), and ELF profile of the oC12 structure (d) at 3.0 TPa (All structures and the ELF profile were drawn by using VESTA[28])

表 1　优化后的结构参数

Table 1　Optimized structural parameters

Structure	p/TPa	Lattice parameters	Atomic coordinates (fractional)			
$I4_1/amd$	1.0	$a=b$=1.067 9 Å, c=2.993 9 Å, $\alpha=\beta=\gamma$=90°	H1(4a)	0	1	0
oC12($Cmcm$)	3.0	a=0.947 9 Å, b=2.812 3 Å, c=2.319 0 Å, $\alpha=\beta=\gamma$=90°	H1(8f)	0.500 0	0.140 5	0.580 7
			H2(4c)	0.500 0	0.595 6	1.250 0
cI16($I\bar{4}3d$)	4.0	$a=b=c$=1.929 3 Å, $\alpha=\beta=\gamma$=90°	H1(16c)	0.955 5	0.455 5	0.044 5

压相变，极高的压强将 oC12 相层状结构重新压缩成为 cI16 相三维网络结构，如图 2(c) 所示。值得说明的是，cI16 相固体氢与极端高压强条件下的钠和锂具有相同的结构原型[25−27]。

2.2　超导电性

表 2 展示了各结构的超导转变温度及超导计算中重要参数随压强的变化。对于同一种结构，随着压强增加，电声耦合常数 λ 减小，费米面处的电子态密度 N_{E_F} 减小，特征振动频率 $\omega_{\log}$ 增加。

表 2　不同压强下各结构的超导转变温度及超导计算中的重要参数

Table 2　Calculated superconducting parameters and the superconducting transition temperature for $I4_1/amd$, oC12, cI16 under different pressures

Structure	p/TPa	λ	$\omega_{\log}$/K	N_{E_F}/(states·Ry^{-1}/atom)	T_c/K		
					μ^*=0.10	μ^*=0.13	μ^*=0.17
$I4_1/amd$	0.5	1.94	1 784.5	0.23	339	307	280
	1.0	1.87	2 039.0	0.20	382	354	320
	1.5	1.53	2 539.5	0.19	385	348	310
oC12	2.0	2.65	1 580.2	0.18	418	391	356
	3.0	1.77	2 324.7	0.16	398	356	318
	4.0	1.48	2 822.3	0.14	388	353	312
cI16	3.0	1.73	2 303.0	0.16	356	345	307
	4.0	1.42	2 782.6	0.14	392	362	322
	5.0	1.27	3 159.0	0.13	295	258	217

对于 λ 的变化，可以通过分析谱函数加以解释。从图 3 中可以看出，电声耦合几乎发生在所有频率模式中，对于同一个结构来说，不同压强下的电声耦合谱函数 $\alpha^2F(\omega)$ 的变化趋势相同。随着压强的增加，固体氢的声子振动频率 ω 增加，导致谱函数上移。而电声耦合常数 λ 的计算公式为

$$\lambda = 2\int_0^{\infty} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \mathrm{d}\omega \tag{4}$$

因此，谱函数右移会导致 λ 减小，即随着压强的增加，电声耦合强度减弱。

在所有频率下都发生了电声耦合，说明电子与离子的相互作用主要来源于库仑力。此外，在高频区电声耦合强度相对较强，说明可能出现额外的耦合。为了验证此观点，绘制了各结构的声子散射曲线，如图 4 所示，其中各数据点的尺寸用声子线宽表示。从图 4 中可以看出，在Γ点附近的高频区域声子线宽较大，表明晶体内存在局部振动造成的额外电声相互作用。

关于超导转变温度的变化，由图 5 可知，不同结构的超导转变温度随压强的变化呈现不同的变化趋势，说明超导转变温度与压强并不是简单的线性关系。这是因为，在Éliashberg 理论中，超导转变温度 T_c 会随着频率和电声耦合强度的增大

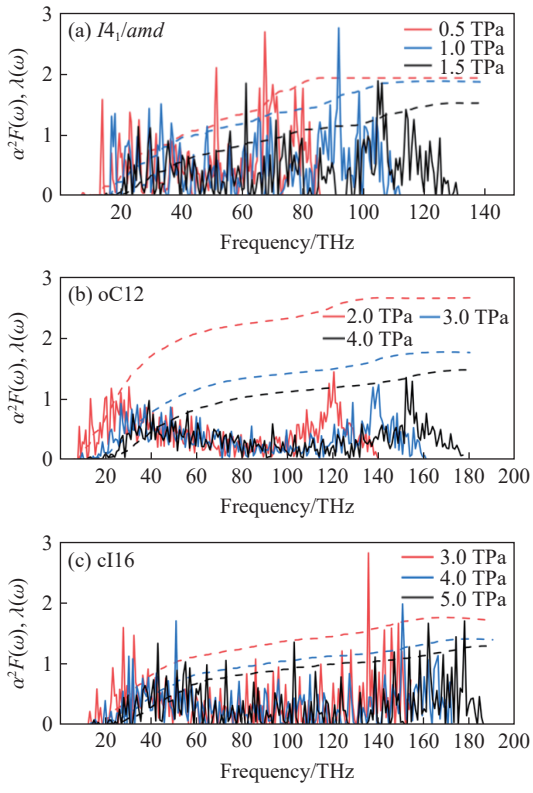
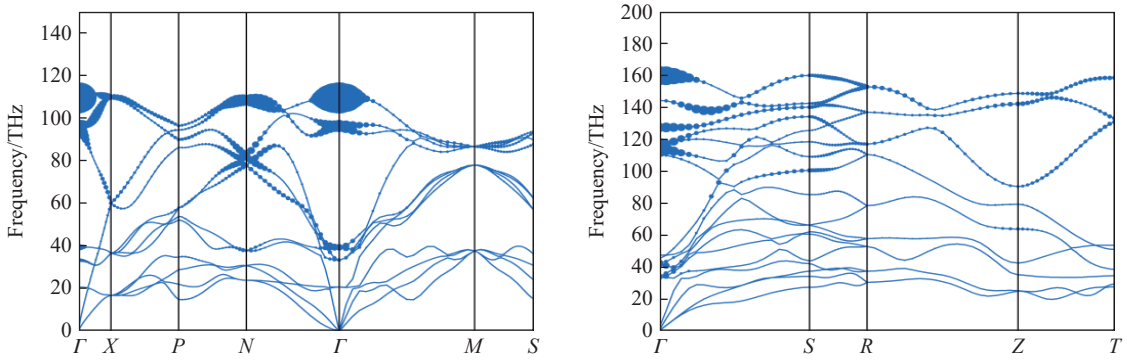


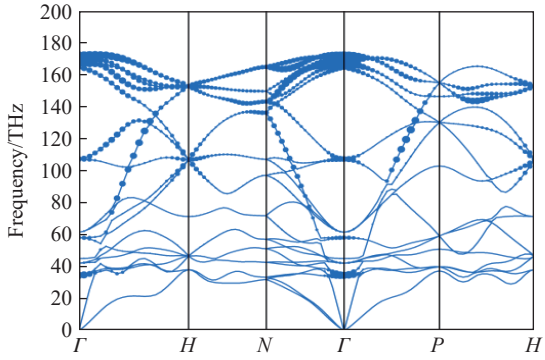
图 3　不同压强下各结构谱函数 $\alpha^2F(\omega)$ 及电声耦合系数 $\lambda(\omega)$

Fig. 3　Éliashberg spectral function $\alpha^2F(\omega)$ together with the electron-phonon integral $\lambda(\omega)$ at different pressures

而升高(在 λ 非常大的渐进情况中，$T_c \approx 0.15(\lambda\langle\omega^2\rangle)^{1/2}$ (μ^*=0.10) [29]。而随着压强的增加，固体氢的振动频率增大，电声耦合强度减弱，意味着只有当两者处于某种平衡时，在特定压强下固体氢的电声耦合强度和超导转变温度才能具有极大值。



(a) $I4_1/amd$ at 1.0 TPa　　(b) oC12 at 3.0 TPa



(c) cI16 at 4.0 TPa

图 4　不同压强下各结构的声子谱

Fig. 4　Phonon dispersion curves of each structure at different pressures

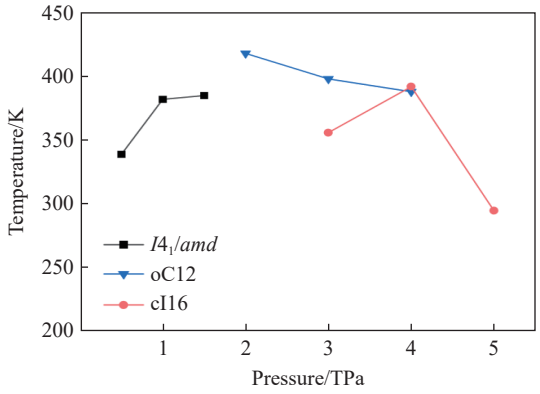


图 5　各结构的超导转变温度随压强的变化(μ^*=0.10)

Fig. 5　Superconducting critical temperatures T_c of each structure with μ^*=0.10

3　结论与展望

利用 VASP、PHONOPY、Quantum ESPRESSO 软件研究了固体氢在 0.5～5.0 TPa 压强下的相变序列和超导转变温度，得到以下主要结论。

(1) 当只考虑焓值时：在 0.5～2.3 TPa 压强范围内，$I4_1/amd$ 相具有最低的能量；当压强高于 2.3 TPa 时，$I4_1/amd$ 结构相变为能量更低的 oC12 结构，且 oC12 相在高达 5.0 TPa 的极端高压条件下仍具有最低的焓值。

(2) 当加入零点振动能进行修正以后，在 3.1 TPa 压强以上，出现了能量比 oC12 相更具优势的 cI16 相。因此，在 0.5～5.0 TPa 压强范围内，修正后的固体氢的相变序列为 $I4_1/amd$→oC12→cI16。

(3) 对各结构在其稳定的压强范围内进行了电声耦合计算，理论估算了超导转变温度，$I4_1/amd$、oC12、cI16 结构在 1.5、2.0、4.0 TPa 压强下得到的最高超导转变温度分别为 385、418 和 392 K。

(4) 超导转变温度受电声耦合强度和声子频率的协同制约，而压强的增加会使电声耦合强度减弱，声子频率升高，因此，对于同一结构，随着压强的增大，超导转变温度变化并无统一规律。

近期，超导转变温度超过 200 K 的 H_3S[30]、CaH_6[31]、YH_6[32]、YH_9[32] 和 LaH_{10}[33−34] 等氢基超导体的发现激发了本领域研究人员寻找室温超导体的热情，这些氢基超导体具有高超导电性的关键在于形成了原子金属氢。本工作系统研究了极端高压下金属氢的超导转变温度，计算结果可为氢基超导体的设计提供借鉴。

参考文献：

[1] WIGNER E, HUNTINGTON H B. On the possibility of a metallic modification of hydrogen [J]. The Journal of Chemical Physics, 1935, 3(12): 764–770.

[2] PICKARD C J, NEEDS R J. Structure of phase Ⅲ of solid hydrogen [J]. Nature Physics, 2007, 3(7): 473–476.

[3] MCMAHON J M, CEPERLEY D M. Ground-state structures of atomic metallic hydrogen [J]. Physical Review Letters, 2011, 106(16): 165302.

[4] EREMETS M I, DROZDOV A P, KONG P P, et al. Semimetallic molecular hydrogen at pressure above 350 GPa [J]. Nature Physics, 2019, 15(12): 1246–1249.

[5] DIAS R P, SILVERA I F. Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen [J]. Science, 2017, 355(6326): 715–718.

[6] LOUBEYRE P, OCCELLI F, DUMAS P. Synchrotron infrared spectroscopic evidence of the probable transition to metal hydrogen [J]. Nature, 2020, 577(7792): 631–635.

[7] ASHCROFT N W. Metallic hydrogen: a high-temperature superconductor? [J]. Physical Review Letters, 1968, 21(26): 1748–1749.

[8] CUDAZZO P, PROFETA G, SANNA A, et al. *Ab initio* description of high-temperature superconductivity in dense molecular hydrogen [J]. Physical Review Letters, 2008, 100(25): 257001.

[9] YAN Y, GONG J, LIU Y H. *Ab initio* studies of superconductivity in monatomic metallic hydrogen under high pressure [J]. Physics Letters A, 2011, 375(9): 1264–1268.

[10] MAKSIMOV E G, SAVRASOV D Y. Lattice stability and superconductivity of the metallic hydrogen at high pressure [J]. Solid State Communications, 2001, 119(10/11): 569–572.

[11] SZCZĘŚNIAK R, JAROSIK M W. The superconducting state in metallic hydrogen under pressure at 2 000 GPa [J]. Solid State Communications, 2009, 149(45/46): 2053–2057.

[12] MCMAHON J M, CEPERLEY D M. High-temperature superconductivity in atomic metallic hydrogen [J]. Physical Review B, 2011, 84(14): 144515.

[13] LIU H Y, WANG H, MA Y M. Quasi-molecular and atomic phases of dense solid hydrogen [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(16): 9221–9226.

[14] KRESSE G, 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.

[15] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1994, 50(24): 17953–17979.

[16] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865–3868.

[17] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188–5192.

［18］TOGO A, CHAPUT L, TADANO T, et al. Implementation strategies in phonopy and phono3py [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2023, 35(35): 353001.

［19］TOGO A. First-principles phonon calculations with phonopy and phono3py [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2023, 92(1): 012001.

［20］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.

［21］MIGDAL A B. Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal [J]. Soviet Physics JETP, 1958, 34(7): 996–1001.

［22］ÉLIASHBERG G M. Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor [J]. Soviet Physics JETP, 1960, 11(3): 696–702.

［23］SCALAPINO D J, SCHRIEFFER J R, WILKINS J W. Strong-coupling superconductivity. Ⅰ [J]. Physical Review, 1966, 148(1): 263–279.

［24］VIDBERG H J, SERENE J W. Solving the Eliashberg equations by means of *N*-point Padé approximants [J]. Journal of Low Temperature Physics, 1977, 29(3/4): 179–192.

［25］HANFLAND M, SYASSEN K, CHRISTENSEN N E, et al. New high-pressure phases of lithium [J]. Nature, 2000, 408(6809): 174–178.

［26］GREGORYANZ E, LUNDEGAARD L F, MCMAHON M I, et al. Structural diversity of sodium [J]. Science, 2008, 320(5879): 1054–1057.

［27］MCMAHON M I, GREGORYANZ E, LUNDEGAARD L F, et al. Structure of sodium above 100 GPa by single-crystal X-ray diffraction [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007, 104(44): 17297–17299.

［28］MOMMA K, IZUMI F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data [J]. Journal of Applied Crystallography, 2011, 44(6): 1272–1276.

［29］ALLEN P B, DYNES R C. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed [J]. Physical Review B, 1975, 12(3): 905–922.

［30］DROZDOV A P, EREMETS M I, TROYAN I A, et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system [J]. Nature, 2015, 525(7567): 73–76.

［31］MA L, WANG K, XIE Y, et al. High-temperature superconducting phase in clathrate calcium hydride CaH_6 up to 215 K at a pressure of 172 GPa [J]. Physical Review Letters, 2022, 128(16): 167001.

［32］KONG P P, MINKOV V S, KUZOVNIKOV M A, et al. Superconductivity up to 243 K in the yttrium-hydrogen system under high pressure [J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 5075.

［33］DROZDOV A P, KONG P P, MINKOV V S, et al. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures [J]. Nature, 2019, 569(7757): 528–531.

［34］SOMAYAZULU M, AHART M, MISHRA A K, et al. Evidence for superconductivity above 260 K in lanthanum superhydride at megabar pressures [J]. Physical Review Letters, 2019, 122(2): 027001.

Superconductivity of Solid Hydrogen under Extreme Pressure

DU Yu[1,2], SUN Ying[1,2], WANG Yanchao[1,2], ZHONG Xin[1,2]

（1. *Key Laboratory of Material Simulation Methods & Software of Ministry of Education*, *Jilin University*, *Changchun* 130012, *Jilin*, *China*;
2. *College of Physics*, *Jilin University*, *Changchun* 130012, *Jilin*, *China*）

Abstract: Hydrogen has the simplest crystal structure and physical properties at ambient pressure. As the pressure increases, hydrogen undergoes phase transition from insulator to metal, which being called metallic

hydrogen. The numerical calculations also indicate that metallic hydrogen has high-temperature superconductivity, thus the metal hydrogen is also known as the holy grail of physics subject. In this paper, the structural phase transition and superconducting transition temperature (T_c) of solid hydrogen under extreme high pressure 0.5–5.0 TPa were studied by first principles based on density functional theory, which may provide knowledge reserved for subsequent theoretical and experimental studies of metallic hydrogen and its superconductivity. The results show that the phase transition sequence of solid hydrogen under extreme high pressure is: $I4_1/amd$→oC12→cI16. For the same structure, with the increase of pressure, the electron-phonon-induced interaction decreases, the density of electronic states at the Fermi surface decreases, the vibration frequency increases, and the superconducting transition temperature changes. When the pressure is 2.0 TPa, the oC12 structure of solid hydrogen can obtain the highest T_c of 418 K (coulomb pseudopotential parameter μ^*=0.10). This work provides a reference for further theoretical and experimental research on metallic hydrogen and its superconductivity.

Keywords: metal hydrogen；extreme high pressure；high temperature superconductivity；phase transtion