

# 高压下 AsH<sub>3</sub> 的结构和电子性质研究

蔺 何 刘晨帆 程环环 蔡璇璇  
(新疆大学 化学学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要: 本文利用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 研究了高压下砷化氢的结构和电子性质。在 0–150 GPa 的压力范围内我们得到了 AsH<sub>3</sub> 的稳定结构  $P2_1$ 。能带结构表明体系的金属化压力为 40 GPa。在 AsH<sub>3</sub> 的金属化过程中, As 的 4d 轨道起到了关键性作用, As 4d 轨道几乎接收了 H 1s 轨道转移的全部电荷。

关键词: 高压; 密度泛函理论; 结构相变; 电子性质

DOI: 10.12373/xdhjy.2022.01.4281

自从氢被预言在足够的压力下能够金属化, 对金属氢的研究成为热点。虽然做了很多尝试, 但当压力已经达到金刚石对顶砧能够产生的极限压力 ( $342 \pm 10$  GPa) 时, 金属氢仍然没有得到。除了氢, 一些碳族元素氢化物 (CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>, GeH<sub>4</sub>, SnH<sub>4</sub>) 会在较低的压力下金属化, 由于在这些氢化物中, 氢已经被碳族元素的原子“预压缩”, 人们开展了大量的工作研究碳族氢化物在高压下的金属化行为, 其中大部分工作集中在 SiH<sub>4</sub> 的研究上。

运用密度泛函方法 (DFT) 预测了 SiH<sub>4</sub> 在 25 GPa 以上是一个层状结构, 这个结构在 91 GPa 的压力下金属化, 同时理论工作揭示 SiH<sub>4</sub> 能够在实验达到的压力下成为超导体。两项彼此独立的实验证实了 SiH<sub>4</sub> 会在相对较低的压力 (50 或 60 GPa) 下金属化。除了 SiH<sub>4</sub> 和 GeH<sub>4</sub> 以外, 研究者对 SnH<sub>4</sub> 也做了一些研究, 揭示了一个具有金属性质的层状结构, 其中含有 H<sub>2</sub> 单元, 该结构在 120 GPa 下的超导转变温度为 80 K。与 SiH<sub>4</sub>, GeH<sub>4</sub>, SnH<sub>4</sub> 相比, 对甲烷的研究较少, 密度泛函方法研究表明甲烷在高压下仍然保持分子的形式, 需要更高的压力才能使甲烷金属化, 甲烷的金属化压力已经超出了目前实验能够达到的范围。

研究者在碳族氢化物的金属化方面做了大量研究工作, 其中对于 SiH<sub>4</sub> 的研究取得了很大进展, 然而人们却很少关注氮族氢化物在高压下的行为。而对于其他氮族氢化物 (PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>) 在高压下的行为, 目前还未见到文献报道。

本文运用密度泛函方法重点研究 AsH<sub>3</sub> 在高压下的金属化, 通过分析体系的电子结构探索金属化的机制。我们得到了高压下的一个稳定结构, 它的空间群符号为  $P2_1$ 。As 4d 轨道接收了 H 1s 轨道转移的大部分电荷, 随着压力增大, H 1s 轨道向 As 的 4d 轨道转移的电荷量不断增加, 这导致体系离子性增强, 这是 AsH<sub>3</sub> 金属化的一个重要机制。

## 一、研究方法

采用基于密度泛函理论的 VASP (Vienna ab initio simulation package) 程序包对高压下 AsH<sub>3</sub> 的结构和电子性质进行研究。采用广义梯度近似 (GGA, Perdew–Burke–Ernzerhol) 交换关联势。选用 PAW (projector augmented wave) 赝势, 将 1s<sup>1</sup> 和 4s<sup>2</sup>4p<sup>3</sup> 分别作为 H 原子和 As 原子的价电子。平面波基组的截断能为 550 eV, 自洽循环的能量收敛标准为  $1 \times 10^{-6}$  eV。为了验证上述所选参数的合理性, 做了如下测试: AsH<sub>3</sub> 中 As–H 的键长, As–H 振动频率的计算结果分别为 1.53 Å, 2183.9 cm<sup>-1</sup>, 与实验值 1.52 Å, 2209.2 cm<sup>-1</sup> 符合得很好。

## 二、结果与讨论

为了研究 AsH<sub>3</sub> 在高压下的稳定结构, 分别考虑了三斜晶系、单斜晶系、正交晶系、三角晶系, 以及立方晶系里的不同结构。首先, 按照晶胞内 As、H 一比三的元素比例构建结构。先对晶胞体积、晶胞形状、原子坐标都进行优化, 得到体系在近乎零压下的结构, 然后在优化的结构基础上做静态计算, 得到体系精确的能量。

下一步, 主要考虑能够容纳三角锥分子的初始结构。对其中每一个结构, 选择少量的体积计算体系的焓, 将焓较高的结构排除。经过初步筛选, 发现单斜晶系和正交晶系的 AsH<sub>3</sub> 结构在高压下的焓较低。根据这几个特点, 重点研究的结构包括: 三斜晶系的  $P\bar{1}$  (No.2)。

在一个很宽的范围 (0–150 GPa) 内,  $P2_1$  结构的焓是最低的。零压下 As 和 H 形成三角锥形的分子结构, 三个 As–H 键长基本相等 (1.537 Å, 1.539 Å, 1.539 Å), 键角为 91.468°, 接近直角。当压力增大到 10 GPa, 分子取向发生了一点变化, AsH<sub>3</sub> 分子绕着 Y 轴顺时针转动了一个小的角度, 其中一个 As–H 键长 (1.537 Å) 保持不变, 其他两个 As–H 键长缓慢减小。在压力从 0 GPa 增大到 20 GPa 的过程中, 三

个 As - H 键长基本都在缓慢减小,分子的取向变化也不太明显。而当压力增大至 40 GPa, AsH<sub>3</sub> 分子的键长和取向都发生了明显的变化: 其中两个 As - H 键长 (1.555 Å, 1.596 Å) 和零压的相比明显增大, 而另一个 As - H 键长 (1.514 Å) 却明显减小。这表明在 40 GPa 的压力下, As 原子和其中两个 H 原子之间的成键相对减弱。

随着压力继续增大, 相邻的 AsH<sub>3</sub> 分子之间的距离不断减小。当压力增大至 60 GPa 时, 相邻的两个 As 原子之间已通过 H 原子桥连, 将 AsH<sub>3</sub> 分子连成了一种链状结构。在 0 - 60 GPa 的压力范围内, H - As - H 键角没有发生显著的变化, 一直维持在 90° 左右。而当压力增大到 80 GPa 时, AsH<sub>3</sub> 的三角锥形分子已经解离, As 的配位数变成 6, 每个 As 与近邻的 4 个 As 和 2 个 H 结合。除此之外, 还有部分氢原子脱离了 As 的束缚, 结合成氢分子。

总结 AsH<sub>3</sub> P<sub>21</sub> 结构在高压下的结构变化, 可看出在 40 GPa 以下, 体系结构变化不很明显。在 0 - 40 GPa 的范围内, 随着压力增大, As - H 键长一直在缓慢减小, 分子取向也没有太大变化。而当压力达到 40 GPa, 体系结构发生了明显的变化, 部分 As - H 键长在压力升高至 40 GPa 以后反而被拉长了, AsH<sub>3</sub> 分子的取向也有了明显的改变。这表明 40 GPa 是一个很重要的临界压力, 在这个压力下体系结构发生了显著的变化, 那么体系的性质也会发生明显的变化。当压力进一步增大至 60 GPa, As 原子之间已经通过 H 原子桥连, 这也是压力作用的结果, 因为压力使 AsH<sub>3</sub> 分子之间的距离越来越近, 最后 As 通过 H 连成了一种链状结构, 但 AsH<sub>3</sub> 的三角锥分子形式并没有被破坏, 只是分子之间共用一个氢。而当压力进一步增大至 80 GPa, AsH<sub>3</sub> 的三角锥分子形式已经被完全破坏, 同时部分氢原子脱离了 As 的束缚彼此结合成氢分子。AsH<sub>3</sub> 在压力下的结构变化和甲烷有很大差别, 甲烷在压力下, C - H 键长一直在压缩, C 和 H 形成的四面体分子在 600 GPa 的高压下也不会解离。

为了确定发生金属化的压力, 进一步研究了体系在 40 GPa 的能带结构。能带结构显示 P<sub>21</sub> 结构在零压下是绝缘体, 带隙为 3.63 eV。当压力升高至 40 GPa, 体系的带隙闭合, 转变成金属, 其中价带在  $\Gamma$  点附近穿越费米能级, 而导带在 Z 点附近穿越费米能级。在 0 - 40 GPa 的压缩过程中, 导带向能量更低的范围移动。

在零压下, 体系的态密度分布比较局域, 导带和价带之间存在较宽的带隙 (3.63 eV), 价带中包含 As 的 4p 轨道和 4s 轨道, H 的 1s 轨道, 但几乎没有 As 的 4d 轨道, 而在导带中包含 As

的 4d 轨道。随着压力增大, 电子态密度分布开始展宽, 带隙逐渐减小, 另外值得注意的是价带开始出现 As 的 4d 轨道。当压力升高至 40 GPa, As 4d 轨道上电荷量突然增大 (1.341), 将近是 20 GPa 时 (0.775) 的二倍, 而 As 4p 轨道从原来的电荷变成了失电荷, 这表明从 H 1s 轨道转移到 As 4d 轨道的电荷继续增大, 而且 As 4d 轨道成为电荷的主要接收体。这样的结果表明体系的离子性增强。

另外, 从轨道分析可以看出零压下 As 周围主要是 s-p 杂化轨道和 H 1s 轨道, 态密度也显示价带主要由 As 4p 电子、As 4s 电子和 H 1s 电子构成, 没有见到 d 电子的成分。而当压力升高至 40 GPa 和 60 GPa, As 的周围开始出现了 d 轨道的成分, 这一点从电荷分析也可以看出: 当压力升高至 40 GPa, As 4d 轨道上电荷量突然增大, 将近是 20 GPa 时的两倍, As 4p 轨道从原来的电荷变成了失电荷, As 4d 轨道成为电荷的主要接收体, 以致 As 的周围明显出现了 d 轨道的成分。除此之外, 还可以看出在零压下, 体系的价轨道分布较局域。而当压力升高至 40 GPa 以上, 轨道分布开始变得弥散, 表明价电子在压力下巡游性增强, 体系开始呈现金属特性。

### 三、结语

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法对高压下砷化氢的结构和电子性质进行了研究。结果显示在 0 - 150 GPa 的范围内我们得到了 AsH<sub>3</sub> 的稳定结构 P<sub>21</sub>。在 0 - 40 GPa 的范围内, 随着压力增大, As - H 键长缓慢减小, 分子取向没有太大变化。而当压力达到 40 GPa, 体系的结构发生了明显的变化: 部分 AsH - 键长反而增大, AsH<sub>3</sub> 分子取向也有了明显的改变。当压力进一步增大至 60 GPa, AsH<sub>3</sub> 分子之间通过氢连成了一种链状结构。而当压力增大至 80 GPa, AsH<sub>3</sub> 分子已经被破坏, 部分氢原子脱离 As 的束缚结合成 H<sub>2</sub> 分子。

### 参考文献:

- [1] G.Kresse, J.Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Phys. Rev. B, 1996 (54): 11169 - 11186.
- [2] J.P.Perdew, K.Burke, M.Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys. Rev. Lett., 1996 (77): 3865 - 3868.

基金项目: 国家自然科学基金 (22065032), 高层次留学人才资助项目, 固体表面物理化学国家重点实验室开放课题 (2020X32)。

通信作者: 简何 (1980-), 男, 博士, 副教授, 从事碳基能源材料的研究。