DOI: 10.11858/gywlxb.20230771

高压下面心立方 CeH_9 和 CeH_{10} 动力学性质的第一性原理研究

王晓雪, 丁雨晴, 王 晖

（哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150025）

摘要: 高压下的稀土金属超氢化物因具有高温超导电性而受到广泛关注。由于实验只能部分地确定超氢化物中稀土金属原子的晶格结构, 因此, 第一性原理计算成为全面理解其结构与物性的重要方法。基于第一性原理计算, 对氢含量不同但 Ce 晶格结构相同的面心立方 CeH_9 和 CeH_{10} 的弹性、晶格动力学、质子动力学性质进行了对比研究, 发现低氢含量有利于面心立方超氢化铈的弹性和声子稳定向低压拓展。在 100～140 GPa 压强区间, 室温下 CeH_9 和 CeH_{10} 不具有显著的质子扩散, 但 1 500 K 时全面转变为超离子态, 扩散系数分别为 1.6×10^{-4}～1.2×10^{-4} cm^2/s 和 1.9×10^{-4}～1.5×10^{-4} cm^2/s; 扩散系数与温度、氢含量正相关, 但与压强负相关。所获得的压强、温度及氢含量对超氢化铈结构与动力学性质的影响规律可为其他超氢化物研究提供参考。

关键词: 高压; 超氢化物; 动力学; 超离子态; 第一性原理

中图分类号: O521.2; O469 **文献标志码:** A

近年来, 临界温度 T_c 超过 200 K 的超导金属超氢化物的大量发现引起了人们对这类新兴量子材料的极大关注[1–2]。在典型的金属超氢化物中, 金属原子以体心立方(body-centered cubic, bcc)、六方密堆积(hexagonal close-packed, hcp)、面心立方(face-centered cubic, fcc)3 种结构结晶, 并在间隙中容纳氢原子。虽然这种情况与常见的金属氢化物 MH_x($x\leqslant3$)有相似之处, 但是金属超氢化物与其化学成分不同, 如果采用相同的化学式, 则典型的二元金属超氢化物中 $x\geqslant6$, 如 bcc-CaH_6[3–4]、hcp-YH_9[5]、fcc-LaH_{10}[6–8]。目前, 此类“富氢”金属超氢化物成为室温超导研究的热点材料体系[1–2, 9]。

fcc 晶格是“金属-氢”体系中最稳定的结构之一, 在氢化物中广泛存在, 而且在超氢化物中也很常见。在金属的 fcc 晶格中, 有 2 个不等价的间隙位点可容纳氢原子, 即八面体位点(O)和四面体位点(T)。理论计算预测了 3 种化学计量的 fcc 氢化物 fcc-MH_x(x=8, 9, 10), 它们的 O 位被立方 H8 团簇占据, 而 T 位则有不同的状态, 分别为零占据、半占据和全占据。在理论研究的指引下, 相应的超氢化物实验合成已经见诸报道, 如 $UH_{\sim8}$[10–11]、EuH_9[12–13]、PrH_9[14]、CeH_9[15]、$LaH_{\sim10}$[16–17]、CeH_{10}[18]、ThH_{10}[19–20]。

自 2017 年以来, 基于群智或演化算法的结构预测与第一性原理计算预言了 Ce-H 二元体系中 2 个具有 fcc 结构的超氢化物 CeH_9 和 CeH_{10}[21], 其理论稳定压强约为 100 GPa, 理论 T_c 达到 56～140 K。随后, 2 个实验团队[15, 18] 分别采用激光加温与室温“冷压”方法在 80～100 GPa 以及约 100 GPa 的压强下在 Ce-H 体系中合成了多种新型氢化物。室温同步辐射 X 射线衍射研究确定了这些氢化物具有 fcc-Ce 晶格, 理论与实验状态方程的对比表明, 通过实验成功合成出了 fcc-CeH_9 和 fcc-CeH_{10}。

* **收稿日期:** 2023-10-27; **修回日期:** 2023-12-29

基金项目: 国家自然科学基金(11974135)

作者简介: 王晓雪(1998—), 女, 硕士研究生, 主要从事高压下凝聚态物质结构与物性的理论研究. E-mail: wx@fysik.cn

通信作者: 王 晖(1981—), 男, 博士, 教授, 主要从事高压下凝聚态物质结构与物性的理论研究. E-mail: wh@fysik.cn

在实验中，现有技术尚无法直接确定超氢化物中氢原子的位置，CeH_9 和 CeH_{10} 中只确定了 fcc-Ce 晶格。最近，理论计算发现，fcc-$LaH_{9.6}$ 中的温度效应十分显著，可能发生室温质子扩散，从而显著地影响 $LaH_{9.6}$ 的结构稳定性和超导电性[22]。CeH_9 与 $LaH_{9.6}$ 的主晶格对称性相同，虽然前者具有整数化学计量比，但是其 T 位却存在氢空位，这些空位的存在是否影响 CeH_9 的结构稳定性与动力学性质是值得深入探讨的问题。为此，本研究对比探讨 CeH_9 与 CeH_{10} 的弹性稳定性、晶格动力学稳定性、有限温下的质子动力学。

1　计算方法

采用基于密度泛函理论（density functional theory, DFT）的平面波赝势方法，利用 VASP 软件[23] 进行计算，电子交换与关联采用广义梯度近似（generalized gradient approximation, GGA）[24]，电子与离子的相互作用采用投影缀加波（projected augmented wave, PAW）方法[25] 描述，Ce 和 H 的价电子构型分别为 $5s^25p^66s^25d^14f^1$ 和 $1s^1$。截断能取 390 eV，采用 Monkhorst-Pack 方法与 9×9×9 网格进行布里渊区抽样，总能收敛至小于 1×10^{-7} eV/atom。采用 Voigt-Reuss-Hill（VRH）平均法[26−27] 计算弹性模量。采用有限位移方法和 PHONOPY 软件[28] 计算声子。分子动力学模拟采用 *NPT* 系综，布里渊区中心点采样，超晶胞包含 32 个分子式。基于在 CeH_{10} 超晶胞单空位模型中所获得的最低能量路径，结合 CeH_9 的总能计算，估算了 CeH_9 中 H 的扩散能垒。采用 VESTA[29] 和 OVITO[30] 软件进行静态结构和动态结构的可视化分析。在 150 GPa，DFT 和 DFT+U 方法（线性响应计算 U 值为 5.72）分别低估和高估 CeH_{10} 晶胞参数 4% 和 3%，考虑到二者的误差接近，且本研究聚焦动力学性质，为此，本工作采用 DFT 方法。

2　结果与讨论

首先，分析了 CeH_9 和 CeH_{10} 在 80～180 GPa 压强范围内的弹性性质。立方晶格有 3 个独立的弹性常数 C_{11}、C_{12} 和 C_{44}，分别描述立方晶格抵抗 3 种形变的能力，即对 (100) 平面上沿<100>方向施加的轴向应力引起的变形、对 (100) 平面上轴向应力沿<010>方向产生的变形、对 (010) 平面上沿< 001>方向施加切向剪应力所产生的变形。如表 1 所示，在相同的压强下，CeH_9 相比 CeH_{10} 具有更大的 C_{11}。该现象源于 2 种氢化物的结构差异：CeH_9 中 Ce 晶格间隙的非饱和占据导致更小的 Ce-Ce 间距，抗压缩或膨胀能力更强。对于 C_{12} 和 C_{44} 而言，CeH_9 则比 CeH_{10} 更小，表明间隙的非饱和占据削弱了晶格抵抗纵向应变和剪切应变的能力。上述两点也直接反映在体弹模量 B 与剪切模量 G 上，前者 CeH_9 大于 CeH_{10}，而

表 1　高压下 CeH_9 和 CeH_{10} 的弹性常数和弹性模量的变化

Table 1　Elastic constants and elastic modulus change of CeH_9 和 CeH_{10} with pressure

CeH_x	Pressure/GPa	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa	$(C_{11}-C_{12})$/GPa	$(C_{11}+2C_{12})$/GPa	B/GPa	G/GPa
CeH_9	80	726	89	134	637	904	301	191
	100	818	102	173	716	1 022	341	232
	120	904	116	194	788	1 136	379	259
	140	983	132	209	851	1 247	415	279
	160	1 056	149	221	907	1 354	451	296
	180	1 124	167	230	957	1 458	486	310
CeH_{10}	80	673	106	−407	567	885		
	100	759	122	227	637	1 003	335	260
	120	841	138	274	703	1 117	372	303
	140	922	153	309	769	1 228	410	337
	160	998	169	339	829	1 336	445	367
	180	1 072	185	365	887	1 442	481	395

后者则恰恰相反。CeH_9 和 CeH_{10} 的弹性常数均随压强升高而增大，但 C_{12} 和 C_{44} 的增量小于 C_{11}。这源于 C_{12} 和 C_{44} 所对应的变形不涉及体积变化，因而相对于 C_{11} 而言，对压强变化的敏感度更低。立方晶格的玻恩（Born）弹性稳定性判据为：$C_{11}-C_{12}>0$、$C_{11}+2C_{12}>0$、$C_{44}>0$[31]。除了 80 GPa 下 CeH_{10} 的晶格弹性失稳以外（$C_{44}<0$），在 80～180 GPa 范围内 CeH_9 和 CeH_{10} 均为弹性稳定结构。

声子色散关系是联系晶体微观结构与宏观性质的桥梁。声子频率直接反映原子围绕格点振动的状态，因而可用于判断晶格的动力学稳定性。在简谐近似下，计算了 CeH_9 和 CeH_{10} 在 80～180 GPa 压强范围内的声子色散关系，部分结果如图 1 所示。在 120 GPa 下 CeH_9 和 CeH_{10} 的全布里渊区内声子未出现虚频，表明其晶格动力学稳定。与 Ce 晶格四面体间隙为半满占据的 CeH_9 相比，间隙满占据的 CeH_{10} 拥有“富余”的 H 原子，原子分类的声子态密度分析表明，它们导致 CeH_{10} 在 8～20 THz 频率范围出现新的光学模式。进一步分析声子色散关系对压强的依赖性发现，CeH_{10} 中恰是这些低频光学模式在降压时率先软化至虚频。降压也导致 CeH_9 出现明显的声子软化，但相对于 CeH_{10} 而言，虚频的出现明显迟滞，意味着 T 位的非饱和占据有利于低压下 fcc 相超氢化物的动力学稳定。上述声子色散关系是基于经典势能面与简谐近似计算的，该方法相对于采用量子势能面考虑非谐效应的方法而言可能高估了超氢化物动力学失稳的压强。换而言之，上述分析可能存在整体的压强偏移，但并不影响与变化趋势相关的结论。

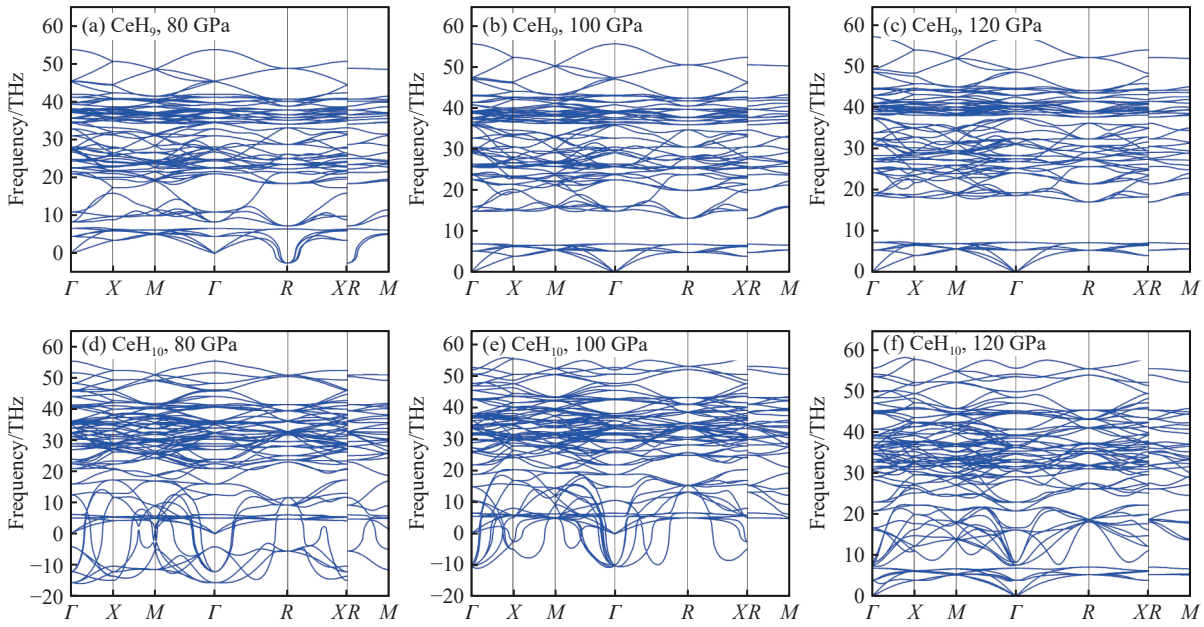


图 1　CeH_9 和 CeH_{10} 的声子色散曲线

Fig. 1　Phonon-dispersion curves of CeH_9 and CeH_{10}

CeH_9 是化学计量比氢化物，但其 Ce 晶格的四面体间隙为半满占据，因此，相对于 CeH_{10} 而言，CeH_9 存在摩尔分数为 10% 的氢空位。理论计算发现，在立方 $LaH_{9.6}$ 中摩尔分数为 4% 的氢空位可以引发显著的量子质子扩散，相似的情况能否发生在氢空位摩尔分数高达 10% 的 CeH_9 中值得研究。为此，估算了 CeH_9 中八面体 H8 团簇中的 H 原子经由四面体空位实现长程扩散所需克服的能垒，发现在 80～180 GPa 压强范围扩散能垒高度为 320～470 meV，显著高于 $LaH_{9.6}$ 中相同扩散路径的能垒[32]（如在 150 GPa 时约为 200 meV）。此差异可能源于在相同压强下 CeH_9 比 $LaH_{9.6}$ 的晶胞参数更小或 Ce-H 相互作用比 La-H 相互作用更强。在 $LaH_{9.6}$ 中晶格振动零点能与扩散能垒十分接近，核量子效应诱发显著的质子扩散。相比之下，CeH_9 的零点能大约只达到扩散能垒的 70%～60%，即 220～280 meV，核量子效应直接诱发质子扩散的可能性较低。因此，在 CeH_9 和 CeH_{10} 的动力学性质讨论中，将聚焦温度效应。

在 80～180 GPa 的压强范围内，基于静态结构优化和等温等压分子动力学，分别计算了 0 和

300 K 条件下 CeH_9 和 CeH_{10} 的压强-体积(p-V)关系，并与室温实验测量结果进行对比。如图 2(a) 所示，300 K 下理论结果与实验结果符合得较好，相比之下，0 K 下的静态结构则相差较大。可见，CeH_9 和 CeH_{10} 中的温度效应十分显著。在 300～1 500 K 的温度范围内，CeH_9 和 CeH_{10} 的体积随温度升高而膨胀(图 2(b))，在线性近似下体胀系数达到 5.2×10^{-5}～2.8×10^{-5} ℃$^{-1}$ 和 5.9×10^{-5}～3.2×10^{-5} ℃$^{-1}$，均随压强升高而减小。CeH_9 和 CeH_{10} 的动力学平均结构存在一定的晶格变形，但相对于理想立方晶胞的体积偏差普遍小于 0.3 %，且偏差随温度的升高而显著减小。

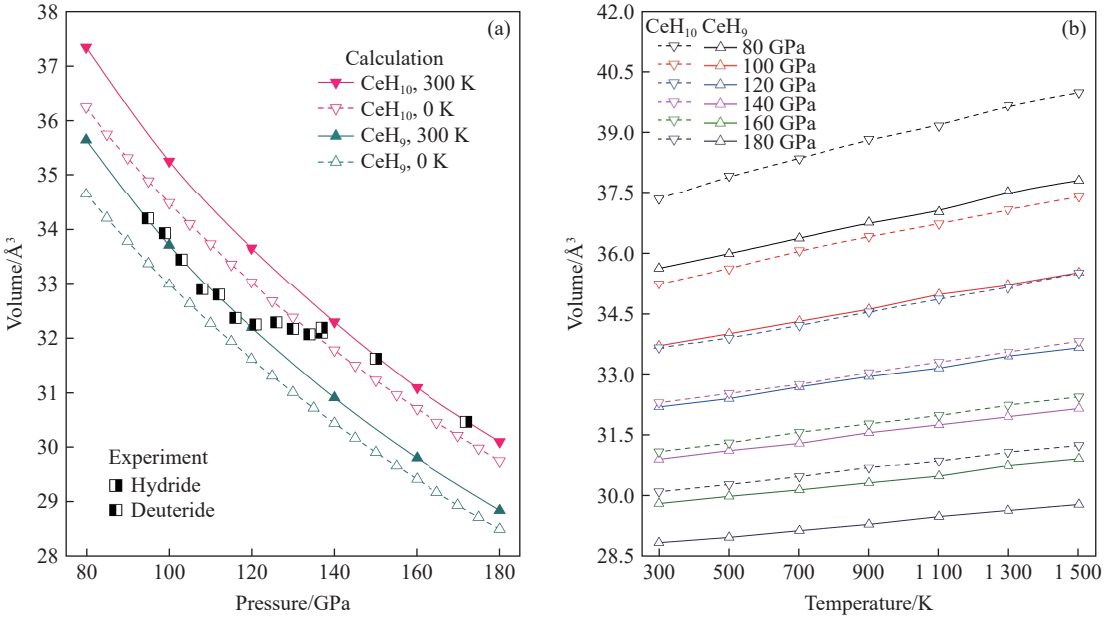


图 2　CeH_9 和 CeH_{10} 的体积随压强和温度的变化(实验数据取自文献 [33])

Fig. 2　Volume changes of CeH_9 and CeH_{10} with pressure and temperature, with experimental data of Ref. [33]

采用立方晶胞与正则系综，对 CeH_9 和 CeH_{10} 在 300～1 500 K、100～140 GPa 的温度-压强范围内的动力学性质开展了系统研究。fcc-CeH_9 和 fcc-CeH_{10} 中 Ce 原子始终围绕平衡位置振动，未发生扩散，然而 H 的动力学性质与 Ce 并不相同，如图 3 中的均方位移(mean square displacement, MSD)所示。300 K 时 CeH_9 和 CeH_{10} 中的质子扩散均不明显，但是随着温度升高，质子扩散显著增强。在 700～1 500 K 温度范围内，压强变化明显影响 fcc-CeH_9 和 fcc-CeH_{10} 的质子动力学行为，具体表现为加压显著抑制质子扩散。此外，在相同温度-压强下 CeH_{10} 中的扩散现象略为显著。基于 MSD 的斜率，估算了 CeH_9 和 CeH_{10} 的质子扩散系数 D，发现 1 100 K 时 CeH_{10} 在 100 GPa 时的 D(1.2×10^{-4} cm^2/s)率先满足化合物的超

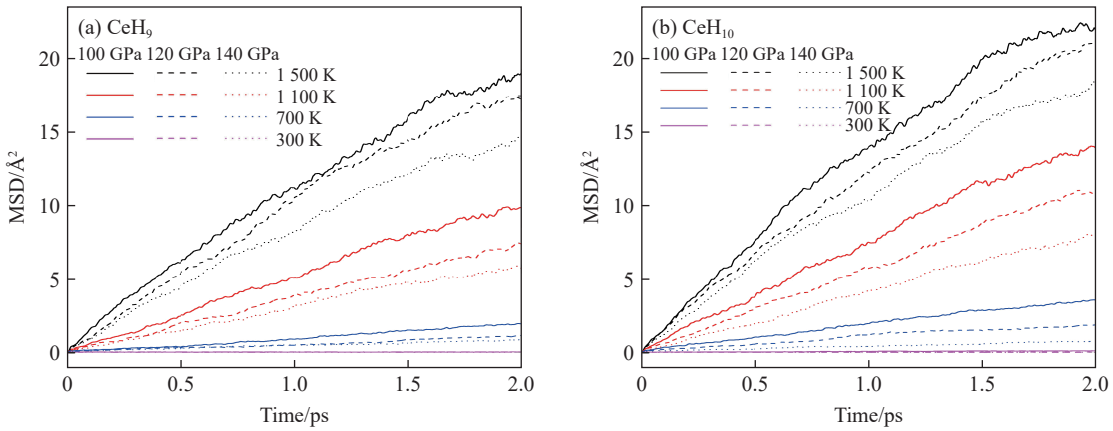


图 3　CeH_9 和 CeH_{10} 的 MSD 随时间的变化

Fig. 3　MSD changes of CeH_9 and CeH_{10} with time

离子行为判据(D>1×10^{-4} cm^2/s)，而在 1 500 K 时 CeH_9 和 CeH_{10} 的 D 则在 100～140 GPa 均满足该判据，分别达到 1.6×10^{-4}～1.2×10^{-4} cm^2/s 和 1.9×10^{-4}～1.5×10^{-4} cm^2/s。

CeH_9 和 CeH_{10} 在 300～1 500 K、100～140 GPa 温度-压强范围内的径向分布函数 $g(r)$ 如图 4 所示。在 300～1 500 K 的温度范围内，CeH_9 和 CeH_{10} 中 Ce-Ce 曲线的主峰强度最大，且不同波峰被波谷明显地分隔，说明 Ce 子晶格始终保持较好的晶体特征。300 K 时，CeH_{10} 的 $g(r)$ 在第 1 峰与第 2 峰之间出现明显的波谷，意味着 H 结构的晶体特征仍然较为明显。相比之下，300 K 时 CeH_9 的 H-H 曲线的峰谷差别较小，其形态不同于 CeH_{10} 在 300 K 时的 $g(r)$，反而更接近 700 K 时的 $g(r)$，表明空位显著地增强 H 结构畸变。在 700 K 以上，CeH_9 和 CeH_{10} 中 H-H 曲线的峰谷特征均不再明显，表明此时 H 结构已经趋于液态[34–35]。在同一温度下，CeH_9 和 CeH_{10} 的 H 结构畸变均随着压强的升高而减弱。此外，伴随着温度升高，H 结构畸变显著增强，Ce-H 曲线中在低温下显著的峰谷特征也逐渐减弱，出现了不同峰位的交叠。CeH_9 和 CeH_{10} 中 H 结构的畸变程度随温度和压强的变化趋势与 D 的变化趋势一致，说明质子扩散是 fcc 结构金属超氢化物中氢结构畸变的主要诱因。

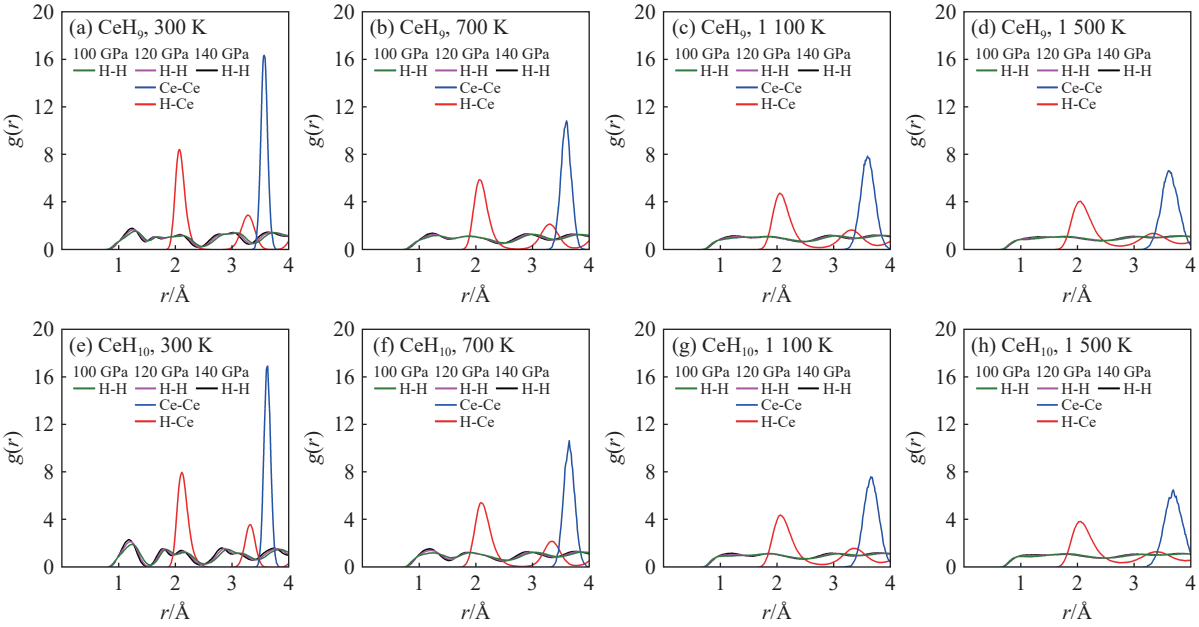


图 4　CeH_9 和 CeH_{10} 的部分径向分布函数

Fig. 4　Partial radial distribution function of CeH_9 and CeH_{10}

3　结　论

基于第一性原理计算，对氢含量不同但 Ce 晶格结构相同的 fcc-CeH_9 和 fcc-CeH_{10} 的弹性、晶格动力学及质子动力学性质进行了对比研究。研究发现，低氢含量有利于 fcc 超氢化铈的弹性和声子稳定向低压拓展，具体表现为伴随压强降低，CeH_{10} 比 CeH_9 更早发生弹性与声子失稳。在 100～140 GPa，室温下 CeH_9 和 CeH_{10} 中存在少量的质子扩散，且随温度升高而显著增强，1 500 K 时其扩散系数分别为 1.6×10^{-4}～1.2×10^{-4} cm^2/s 和 1.9×10^{-4}～1.5×10^{-4} cm^2/s，标志着 CeH_9 和 CeH_{10} 转变为超离子态。在所研究的压强与温度范围内，质子扩散系数与温度、氢含量正相关，与压强负相关。本研究所获得的压强、温度及氢含量对超氢化铈结构与动力学性质的影响规律可为其他超氢化物的理论与实验研究提供参考。

参考文献：

[1] FLORES-LIVAS J A, BOERI L, SANNA A, et al. A perspective on conventional high-temperature superconductors at high

pressure: methods and materials [J]. Physics Reports, 2020, 856: 1–78.

[2] PICKARD C J, ERREA I, EREMETS M I. Superconducting hydrides under pressure [J]. Annual Review of Condensed Matter Physics, 2020, 11: 57–76.

[3] WANG H, TSE J S, TANAKA K, et al. Superconductive sodalite-like clathrate calcium hydride at high pressures [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2012, 109(17): 6463–6466.

[4] LI Z W, HE X, ZHANG C L, et al. Superconductivity above 200 K discovered in superhydrides of calcium [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 2863.

[5] 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.

[6] LIU H Y, NAUMOV I I, HOFFMANN R, et al. Potential high-T_c superconducting lanthanum and yttrium hydrides at high pressure [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2017, 114(27): 6990–6995.

[7] LIU H Y, NAUMOV I I, GEBALLE Z M, et al. Dynamics and superconductivity in compressed lanthanum superhydride [J]. Physical Review B, 2018, 98(10): 100102.

[8] GEBALLE Z M, LIU H Y, MISHRA A K, et al. Synthesis and stability of lanthanum superhydrides [J]. Angewandte Chemie, 2018, 130(3): 696–700.

[9] LILIA B, HENNIG R, HIRSCHFELD P, et al. The 2021 room-temperature superconductivity roadmap [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2022, 34(18): 183002.

[10] GUIGUE B, MARIZY A, LOUBEYRE P. Synthesis of UH_7 and UH_8 superhydrides: additive-volume alloys of uranium and atomic metal hydrogen down to 35 GPa [J]. Physical Review B, 2020, 102(1): 014107.

[11] KRUGLOV I A, KVASHNIN A G, GONCHAROV A F, et al. High-temperature superconductivity of uranium hydrides at near-ambient conditions [EB/OL]. arXiv: 1708.05251 (2017-08-17)[2023-10-27]. https://arxiv.org/abs/1708.05251v1.

[12] MA L, LIU G T, WANG Y Y, et al. Experimental syntheses of sodalite-like clathrate EuH_6 and EuH_9 at extreme pressures [EB/OL]. arXiv: 2002.09900 (2020-02-23)[2023-10-27]. https://arxiv.org/abs/2002.09900v1.

[13] MA L, ZHOU M, WANG Y Y, et al. Experimental clathrate superhydrides EuH_6 and EuH_9 at extreme pressure conditions [J]. Physical Review Research, 2021, 3(4): 043107.

[14] ZHOU D, SEMENOK D V, DUAN D F, et al. Superconducting praseodymium superhydrides [J]. Science Advances, 2020, 6(9): eaax6849.

[15] SALKE N P, DAVARI ESFAHANI M M, ZHANG Y J, et al. Synthesis of clathrate cerium superhydride CeH_9 at 80–100 GPa with atomic hydrogen sublattice [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 4453.

[16] 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.

[17] 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.

[18] LI X, HUANG X L, DUAN D F, et al. Polyhydride CeH_9 with an atomic-like hydrogen clathrate structure [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 3461.

[19] SEMENOK D V, KVASHNIN A G, IVANOVA A G, et al. Synthesis of ThH_4, ThH_6, ThH_9 and ThH_{10}: a route to room-temperature superconductivity [EB/OL]. arXiv: 1902.10206 (2019-02-26)[2023-10-27]. https://arxiv.org/abs/1902.10206v1.

[20] SEMENOK D V, KVASHNIN A G, IVANOVA A G, et al. Superconductivity at 161 K in thorium hydride ThH_{10}: synthesis and properties [J]. Materials Today, 2020, 33: 36–44.

[21] PENG F, SUN Y, PICKARD C J, et al. Hydrogen clathrate structures in rare earth hydrides at high pressures: possible route to room-temperature superconductivity [J]. Physical Review Letters, 2017, 119(10): 107001.

[22] WANG H, YE X Q, ZHANG X T, et al. Unveiling hidden physics in the 215-kelvin superconducting calcium hydride: temperature, quantum and defect effects [EB/OL]. arXiv: 2308.12618 (2023-08-24)[2023-10-27]. https://arxiv.org/abs/2308.12618.

[23] 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.

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

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

［26］HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate [J]. Proceedings of the Physical Society Section A, 1952, 65(5): 349–354.

［27］OUADHA I, RACHED H, AZZOUZ-RACHED A, et al. Study of the structural, mechanical and thermodynamic properties of the new MAX phase compounds $(Zr_{1-x}Ti_x)_3AlC_2$ [J]. Computational Condensed Matter, 2020, 23: e00468.

［28］TOGO A, TANAKA I. First principles phonon calculations in materials science [J]. Scripta Materialia, 2015, 108: 1–5.

［29］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.

［30］STUKOWSKI A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the open visualization tool [J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2010, 18(1): 015012.

［31］WU Z J, ZHAO E J, XIANG H P, et al. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles [J]. Physical Review B, 2007, 76(5): 054115.

［32］WANG H, SALZBRENNER P T, ERREA I, et al. Quantum structural fluxion in superconducting lanthanum polyhydride [J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 1674.

［33］CHEN W H, SEMENOK D V, HUANG X L, et al. High-temperature superconducting phases in cerium superhydride with a T_c up to 115 K below a pressure of 1 megabar [J]. Physical Review Letters, 2021, 127(11): 117001.

［34］SKARMOUTSOS I, DELLIS D, MATTHEWS R P, et al. Hydrogen bonding in 1-butyl- and 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116(16): 4921–4933.

［35］STEINCZINGER Z, JÓVÁRI P, PUSZTAI L. Comparison of 9 classical interaction potentials of liquid water: simultaneous reverse Monte Carlo modeling of X-ray and neutron diffraction results and partial radial distribution functions from computer simulations [J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 228: 19–24.

First-Principles Study of the Dynamics in Face-Centered Cubic CeH_9 and CeH_{10} under High Pressure

WANG Xiaoxue, DING Yuqing, WANG Hui

（*School of Physics and Electronic Engineering*, *Harbin Normal University*, *Harbin* 150025, *Heilongjiang*, *China*）

Abstract: Rare-earth metal superhydrides have attracted much attention because of their high-temperature superconductivity. Since experimental measurements can only determine the structures of rare-earth metal atoms in the superhydrides, first-principles calculations have become an important complementary method for a comprehensive understanding on their structures and physical properties. In this work, the elasticity, lattice dynamics and proton dynamics properties of face-centered cubic CeH_9 and CeH_{10} with different hydrogen contents but the same Ce lattice structure are investigated comparatively by first-principles calculations. The low hydrogen content is found to favor the elastic and phonon stabilization of face-centered cubic cerium superhydrides expanding to low pressures. At 100–140 GPa, CeH_9 and CeH_{10} do not have significant proton diffusion at room temperature, but fully transform into the superionic state at 1 500 K with diffusion coefficients of 1.6×10^{-4}–1.2×10^{-4} cm^2/s and 1.9×10^{-4}–1.5×10^{-4} cm^2/s; the diffusion coefficient is positively correlated with temperature and hydrogen content, but negatively correlated with pressure. The findings on the laws of pressure, temperature and hydrogen content affecting the structure and dynamics of cerium superhydrides are obtained, which can be used as a reference for the study of other superhydrides.

Keywords: high pressure; superhydrides; dynamics; superionic states; first-principles