高压物理学报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

第 31 卷 第 6 期
2017 年 12 月

高 压 物 理 学 报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

Vol. 31, No. 6
Dec., 2017

文章编号：1000-5773(2017)06-0682-10

第二主族氢化物的高压研究*

吴 刚，黄晓丽，李 鑫，黄艳萍，刘明坤，崔 田

（吉林大学物理学院，超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012）

摘要：富氢化合物的压致金属化和超导电性是实现金属氢和高温超导体的有效途径，已成为物理学、材料科学等学科的研究热点之一。从应用上看，富氢化合物是潜在的储氢材料，研究高压下富氢化合物结构和性质变化是提升其储氢性能的有效手段。以典型的第二主族氢化物为例，简要地介绍了第二主族氢化物在高压下的实验与理论研究成果，包括高压结构相变、新结构的稳定性以及金属化机制，并探讨不同的氢构型对压致金属化及超导电性的影响。

关键词：金属氢化物；结构相变；金属化；高温超导

中图分类号：O521.2 **文献标志码**：A

doi：10.11858/gywlxb.2017.06.002

1 引 言

氢具有能量密度高（单位质量的氢所含的化学能约为目前广泛应用的各种烃类燃料的 3 倍[1]）、燃烧产物无污染、分布广泛、储量巨大等特点，为解决全球日益严重的能源问题提供了新思路。常规条件下氢以气态存在，储氢材料是氢能源的一种必要载体。第二主族氢化物作为目前发现的一系列潜在储氢材料的一员，吸引了极其广泛的关注[2]。已有研究揭示出一些改善储氢材料性能的途径，例如球磨法和原子掺杂[3-4]。高压作用下物质通常会发生体积塌缩进而转变为高压相，这些高压相具有更致密的结构，并伴随着更高的含氢密度，因此高压加载是提升储氢性能的有效手段。第二主族氢化物在高压下的相变很丰富，以 MgH_2 为例，根据 Vajeeston 等[5]的密度泛函理论预测，MgH_2 在 11 GPa 时便已发生 4 次结构相变，因此第二主族氢化物在高压下的结构相变得到了广泛研究[5-6]。

第二主族氢化物除了是一种潜在的储氢材料外，对金属氢的研究也具有重要意义。自 1935 年 Wigner 等[7]首次预测氢在 25 GPa 下会转变为金属态以及 1968 年 Ashcroft[8]提出金属氢可能是一种室温超导体以来，金属氢便成为高压科学中研究最广泛的课题之一[9-15]。最近 Dias 等[16]报导在 495 GPa 压力下合成出了金属氢，但这一压力条件在实验上极难实现，因而限制了人们对金属氢的进一步探索。根据 Ashcroft[17]于 2004 年提出的化学预压理论，氢化物会在更低的压力条件下实现金属化。最典型的是，2016 年 Drozdov 等[18]通过实验观测到了 H_2S 在高压下转变为高温超导体，转变温度为 203 K，这一创纪录的超导转变温度类似于金属氢的室温超导特性，很好地印证了 2014 年崔田等[19-20]对硫氢化物在高压下高温超导的理论预测。

早在 2012 年，便有关于第二主族氢化物的相关工作。Wang 等[21]预测 Ca 与 H 在 150 GPa 的高压

* **收稿日期**：2017-07-13；**修回日期**：2017-07-25

基金项目：国家自然科学基金（51572108，51632002，51025206，11274137，11474127，11504127）；教育部长江学者和创新团队发展计划（IRT_15R23）；国家基础科学人才培养基金（J1103202）；高等学校学科创新引智计划（B12011）；吉林大学研究生创新基金（2016016）

作者简介：吴 刚（1990－），男，博士研究生，主要从事高压下富氢体系研究. E-mail：wugang14@mails.jlu.edu.cn

通讯作者：崔 田（1964－），男，博士，教授，主要从事高压下物质结构与性质研究. E-mail：cuitian@jlu.edu.cn

© 2017 Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics

下会形成一种笼形结构的 CaH_6,该结构具有 235 K 的超导转变温度,并且 150 GPa 也远低于纯氢金属化所需的压力条件。根据化学预压理论,人们期望通过研究第二主族氢化物的高压行为获得关于氢金属化的一些规律性认识。随后的理论预测工作发现:在更高的压力作用下,除了 BeH_2 仍维持 1∶2 的化学组分,第二主族氢化物全部由常规的化学配比(MH_2)转变为氢含量更高的反常规配比(MH_n,$n>2$),并且这些富氢化合物都发生了金属化,其中一部分还具有超导电性。对于第二主族氢化物的高压研究主要从提升储氢特性以及探索金属化和高温超导特性两方面开展,本文基于以上两方面对现有研究进行探讨和归纳,对于具有新奇性质高压相的形成机制进行分析,并探讨在实验上表征这些具有新奇特性的高压相的可能路径。

2　常规配比第二主族氢化物

常压下存在的第二主族氢化物都是 MH_2 型的常规配比,每个单元均含有 4 个价电子。第二主族元素的原子半径随周期数的增大而递增,由 Be 的 0.105 nm 增加到 Ba 的 0.215 nm。相应的鲍林电负性呈现递减趋势,由 Be 的 1.57 递减至 Ba 的 0.89。相较于电负性为 2.2 的 H,相应氢化物中的电子由金属原子向氢原子转移,并且转移趋势随周期数增大而加强。BeH_2 主要以共价键化合,而其余 4 种氢化物(MgH_2、CaH_2、SrH_2 和 BaH_2)均为离子化合物,导致第二主族氢化物在高压下的变化具有多样性和差异性。

2.1　BeH_2

人们普遍认为 BeH_2 是一种由氢链聚合而成的共价化合物[22]。但是由于实验合成困难,直至 1988 年人们才合成出 BeH_2 单晶,并通过同步辐射 X 射线衍射(X-Ray Diffraction,XRD)确定其晶格结构为体心四方,空间群为 *Ibam*。不同于此前所设想的氢原子链构型,这一结构中每个 Be 原子与 4 个 H 原子形成 BeH_4 四面体单元,同时每个 H 原子与 2 个 Be 原子相结合,即相邻的两个四面体单元共享顶点处的 H 原子[23]。BeH_4 以这种顶点共享方式形成空间网络结构。

2004 年,Vajeeston 等[24]利用基于密度泛函理论的第一性原理对 *Ibam* 型 BeH_2 的电子结构与高压结构相变进行了计算,通过对比 24 种候选结构的能量随压力的变化,提出了 BeH_2 的高压相序:7.07 GPa 时由 α 相(空间群 *Ibam*)转变为 β 相($I4_1/amd$ 型),51.41 GPa 时由 β 相转变为 γ 相($Pnnm$ 型),86.56 GPa 时由 γ 相进一步变为 δ 相($P4_2/mnm$ 型),97.55 GPa 时由 δ 相最终转变成 ε 相($P2_13$ 型)。态密度计算结果表明,各高压相均为绝缘体。α 相→β 相的相变过程中相应的带隙从 5.51 eV 减小至 2.39 eV。他们还发现一个有趣的反常现象:随着压力的增加,BeH_2 的带隙由 β 相的 2.39 eV 增加至 ε 相的 5.55 eV。由于结构相变过程中 BeH_4 的四面体构型发生改变,可能导致 BeH_2 的电子结构发生反常变化。但是这一变化仍需要实验上的进一步验证。

由于通过实验合成出可进行高压研究的 BeH_2 结晶相异常困难,因此目前关于 BeH_2 的高压实验研究仅有 2006 年 Ahart 等[25]对 BeH_2 无定型相的高压布里渊散射研究。他们通过实验得到了 17 GPa 以下 BeH_2 的折射率、物态方程以及力学性质随压力的变化,但是却并未从布里渊散射中探测到 Vajeeston 等[24]所提出的 α 相向 β 相转变的迹象。由此可见,BeH_2 的高压相变过程仍存在较大争议,需要更多的理论和实验工作进一步探索。

2.2　MgH_2

MgH_2 具有较高的氢含量(氢的质量分数约 7.6%),作为一种潜在的储氢材料激发了科研人员的研究热情。然而 MgH_2 过高的放氢温度(603 K)限制了其实际应用。最近的研究发现,通过球磨法处理及金属掺杂可以在一定程度上降低放氢条件[3-4]。另一方面,人们对 MgH_2 的高压结构相变进行了探索[5,26-28]。MgH_2 经历体积塌缩所形成的高压新相会显著提升氢的体积分数。MgH_2 在常压下以 $P4_2/mnm$ 结构(α 相)存在,该结构在高压下具有丰富的结构相变。

1999 年,Bortz 等[26]发现在 2 GPa、1070 K 条件下,α 相 MgH_2 转变为 γ 相;通过高温淬火将 γ 相保

存至常压，并利用中子衍射技术确定了 γ-MgH_2 为 *Pnnm* 结构。2002 年，Vajeeston 等[5]首次利用第一性原理研究了 MgH_2 的一系列高压结构相变，除了获得之前 Bortz 等[26]所观测的 α→γ 相转变，还预测 MgH_2 在 6.73 GPa 将出现 δ 相（$Pbc2_1$ 型），并在 10.26 GPa 进一步转变为 ε 相（*Pnma* 型）。2006 年 Vajeeston 等[27]还对 MgH_2 进行了高达 17 GPa 的高压同步辐射 XRD 研究，实验中发现在 5.5 GPa 压力下 α 相开始向 γ 相转变，在 9.5 GPa 时 β 相出现，α 相、γ 相与 β 相以三相共存形式至 10.36 GPa，然后转变为 δ′相（*Pbca* 型）。

2006 年 Moriwaki 等[28]结合 XRD 与拉曼光谱两种手段对 MgH_2 的高压相变进行实验研究，并将压力条件扩展至 57 GPa。他们发现 α 相与 γ 相两相共存，与 Vajeeston 等[27]的实验结果一致，但是在拉曼实验中并未观测到 β 相的特征信号。综合 XRD 与拉曼测试结果，确定两个高压新相分别为 HP1 相（空间群 $Pbc2_1$）与 HP2 相（空间群 *Pnma*）。Vajeeston 等所提出的 δ′相（*Pbca*）可以看作 HP1 相的超晶格，但 δ′相对应的很多衍射峰并未在 XRD 实验中观测到。相较于此，HP1 相对应的衍射峰与实验结果吻合得更好，而空间群为 *Pnma* 的 HP2 高压相恰恰是 CaH_2、SrH_2 以及 BaH_2 的常压结构，所以这两个高压相相较于 Vajeeston 等[27]的实验结果具有更高的可信性。为确定这一结论的可靠性，本课题组也进行了相应的同步辐射 XRD 实验，实验结果与 Moriwaki 等[28]的结果一致，如图 1 所示（其中 R_{wp} 为可靠性因子，R_p 为拟合因子，V 为单胞体积），同时得到 α 相＋γ 相→HP1 相与 HP1 相→HP2 相的相变过程分别对应 13%与 10%的体积塌缩。

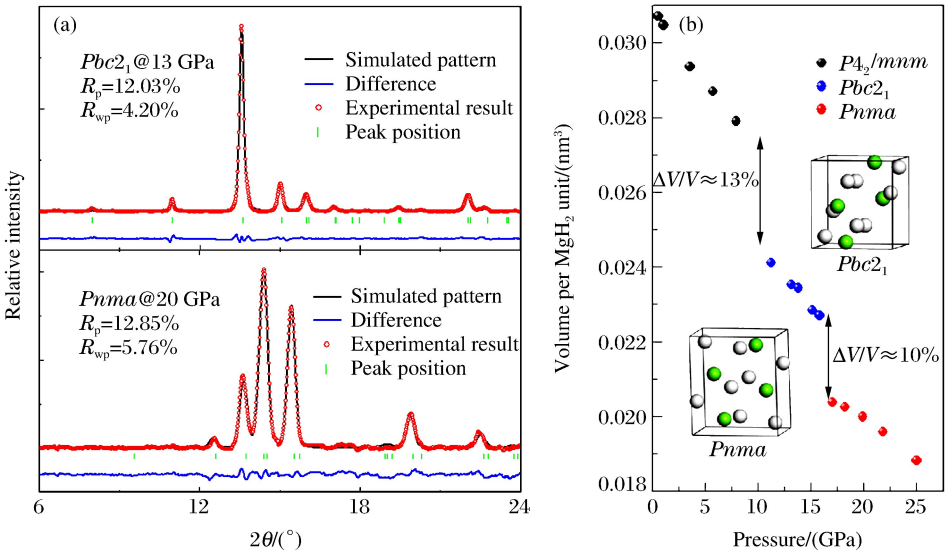


图 1 MgH_2 在不同压力下的 XRD 精修结果及体积随压力的变化

Fig. 1 Rietveld refinement for XRD pattern of MgH_2 at corresponding pressure (a), and the volume per MgH_2 unit as a function of pressure (b)

后续还开展了其他相关理论计算，并提出 *Pnnm* 型与 $I4_1/amd$ 高压新相结构，但是都没有通过实验手段得到确认[29-30]。由此可见，关于 MgH_2 的高压相变在实验上已得到基本一致的结论，然而仍然有大量理论预测结果未经实验证实。理论计算预测的许多高压相之间的能量差异非常小，导致其中一些相受实验条件的影响而没有出现。除去这一因素，仍需要后续更精细的实验工作以解决目前存在于理论预测与实验结果之间的争议。

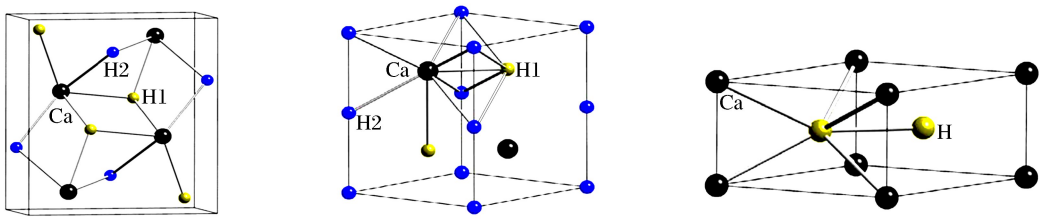
2.3 CaH_2、SrH_2 和 BaH_2

常压条件下，CaH_2、SrH_2 与 BaH_2 三者都以氯铅矿结构（*Pnma* 型）存在[31]。在 AX_2 型离子金属化合物的各种常压结构中，氯铅矿结构具有最高的配位数，每个金属离子有 9 个最近邻阴离子。在高压作用下，氯铅矿结构会转变为两种具有更高配位数的结构：一种是配位数为 10 的单斜 $P2_1/a$ 型结构，

例如 $PbCl_2$ 和 $SnCl_2$ 在 16 GPa 都会转变为这一单斜相[32];另一种是六方 $P6_3/mmc$ 型结构,对应的配位数为 11,通常阴离子半径较小的 AX_2 型化合物在高压下会转变为该结构,例如 BaF_2 和 YbH_2 分别在 12 GPa 和 15 GPa 相变至该结构[33-34]。

实验上已确认 CaH_2、SrH_2 和 BaH_2 在高压下都会首先变为 $P6_3/mmc$ 型结构[35-39]。2007 年,Li 等[35]结合高压拉曼光谱与第一性原理计算研究了 CaH_2 的高压结构相变,在实验中发现 CaH_2 的拉曼峰数从 15.5 GPa 开始减少,综合计算结果推测此时 CaH_2 从氯铅矿结构转变为一种对称性更高的结构,并且直至 42 GPa,CaH_2 仍保持这一结构。同年,Tse 等[36]通过同步辐射 XRD 与密度泛函计算进一步确定了在 15 GPa 压力下 CaH_2 由氯铅矿结构转变为更致密的 $P6_3/mmc$ 型结构,并且伴随着约 10% 的体积塌缩。Smith 等[38]与 Kinoshita 等[39]的工作都表明 BaH_2 在 2 GPa 左右相变为 $P6_3/mmc$ 型结构。2009 年 Smith 等[37]报导 SrH_2 在 8 GPa 发生结构相变,通过高压拉曼光谱、XRD 与第一性原理计算进一步确定了此高压相结构为 $P6_3/mmc$ 型结构。由此可见,实验上已确定 CaH_2、SrH_2 与 BaH_2 在高压下都会首先变为 $P6_3/mmc$ 型结构,并且相变压力随金属原子半径的增大而显著减小。

然而 $P6_3/mmc$ 结构并不是这 3 种氢化物结构相变序列中的最后一相。Kinoshita 等[39]发现在 50 GPa 压力下 BaH_2 由 CdI_2 型的 $P6_3/mmc$ 结构转变为 AlB_2 型的 $P6/mmm$ 结构,并根据 BaH_2 相对于 Ba 单质的体积差异推断,高压下 BaH_2 中 Ba 与 H 之间的成键由离子型向共价型转变,金属与氢之间的束缚作用也随之变弱。这对降低储氢材料的放氢条件具有重要意义。随后,相应的工作预测 CaH_2(见图 2)和 SrH_2 分别在 138 GPa 和 115 GPa 进一步转变为 $P6/mmm$ 型结构,但所预测的相变压力都超出了目前已有实验工作的压力范围[37,40]。除此之外,还有理论预测工作提出 BaH_2 的 $Imma$ 型结构,同样需要后续实验的证实[41-42]。



(a) *Pnma*　　(b) $P6_3/mmc$　　(c) *P6/mmm*

图 2　CaH_2 的常压结构 *Pnma* (a)和两种高压相结构 $P6_3/mmc$ (b)及 $P6/mmm$ (c)[40]

Fig. 2　The ambient structure of CaH_2 ((a) space group *Pnma*) and two high pressure phases $P6_3/mmc$ (b) and $P6/mmm$ (c)[40]

由此看来,随着元素周期数的增加,相应的氢化物将在更低的压力条件下发生结构相变。以 BaH_2 和 SrH_2 为例,常压状态下 BaH_2 中的 Ba 与 H 的等效半径之比近似等于高压状态下 SrH_2 中 Sr 与 H 的半径之比,即 BaH_2 可以近似地等效于高压状态下的 SrH_2。相应地,BaH_2 中观测到的 $P6_3/mmc$ 相与 $P6/mmm$ 相也可能是 BeH_2 和 MgH_2 在更高压力下的高压相。目前已得到的相序如图 3 所示,可以发现仍需要更高的压力范围以及更精细的实验继续进行探索。

不仅结构相变压力随周期数的增加存在递减关系,压致金属化压力也具有相似的变化规律。Zhang 等[43]对第二主族氢化物在高压下的电子结构进行了系统的计算模拟,结果表明第二主族氢化物发生压致金属化的压力随周期数的增加而递减,BeH_2 在 350 GPa 压力下会发生金属化,而对于 BaH_2 则仅需约 50 GPa。Ba 与 H 在电负性上存在的较大差异,反而使 Ba—H 键更容易受压力影响而发生变化,进而促使其中的电荷重新分布以形成金属态。

综合来看,虽然 CaH_2、SrH_2 和 BaH_2 这 3 种氢化物的氢含量较低,放氢条件相较于 MgH_2 更为苛刻,但是由于 Ca、Sr、Ba 具有更大的原子半径,因此 CaH_2、SrH_2 和 BaH_2 将在更低的压力条件下转变成密度更高的新相,并且在 BaH_2 的高压实验研究中已观测到 Ba—H 键变弱的迹象,从而为储氢材料设计提供了新的思路。

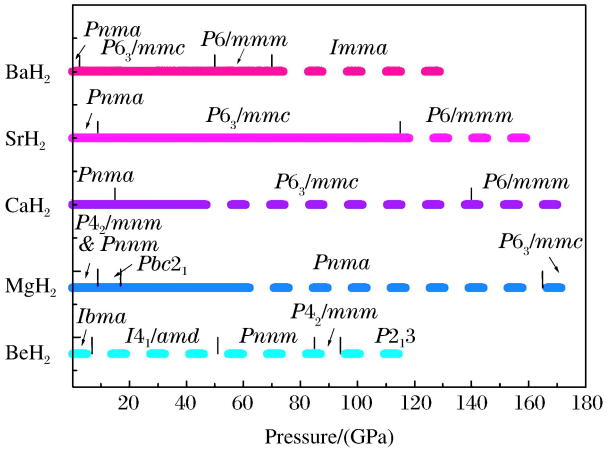


图 3 第二主族二氢化物的高压相序(实验确定的相序与实验压力范围之外的理论预测结果分别用实线和虚线标示。涉及的参考文献:[24](BeH$_2$)、[28,44](MgH$_2$)、[36,40](CaH$_2$)、[37](SrH$_2$)、[38-39,41-42](BaH$_2$)

Fig. 3 High pressure phase transition sequence of alkaline earth dihydrides (The results obtained in experiments are indicated with the solid lines. The theoretical predictions beyond the experimental pressure region are indicated with dash lines. Corresponding reference:[24](BeH$_2$),[28,44](MgH$_2$),[36,40](CaH$_2$),[37](SrH$_2$),[38-39,41-42](BaH$_2$).)

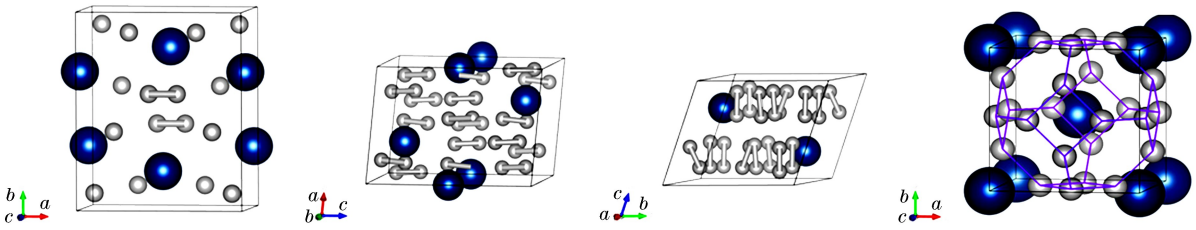
3 非常规配比第二主族氢化物

2009 年,Zurek 等[45]通过理论计算提出,Li 与 H 在高压下会形成一些奇特的锂的多氢化合物,Li 与 H 之间的电荷转移导致这些多氢化合物具有金属相的特质。受此启发,人们对第二主族元素也进行了类似的变组分结构预测。结果发现,除了高压下 Be 与 H 始终只存在 BeH_2 一种化学配比,其他第二主族元素与 H 都能形成反常规配比的 MH_n(M=Mg,Ca,Sr,Ba;$n>2$)型多氢化合物[46]。形成这种富氢化合物所需的压力随着金属元素原子半径的增加而明显减小,例如 Mg 与 H 在 100 GPa 才会形成 MgH_4,而对于 Ba 与 H 而言则仅需 20 GPa[44,47];并且对于同一金属元素,在更高的压力条件下,处于基态的多氢化合物的氢含量更高,例如 Ca-H 体系中,在 50～200 GPa 的升压过程中,Ca 与 H 的最稳定配比由 1∶4(CaH_4)变为 1∶6(CaH_6)[21],有趣的是,这一变化规律恰恰与碱金属-氢体系相反(例如在 Li-H 体系中,随着压力的增加,Li 与 H 的最稳定配比由 1∶8(LiH_8)变为 1∶6(LiH_6))[45]。这些富氢化合物中的氢通常以多种构型存在,主要包括:阴离子型的 H^-、H_2 分子单元、H^{3-} 单元、$H_2^{\delta-}$ 构型以及一维氢原子链和三维氢笼。这些氢的构型对相应氢化物的性质有较大影响,不同氢构型会导致不同的压致金属化机制与超导转变条件。

3.1 MgH_4、MgH_6、MgH_{12} 与 MgH_{16}

2013 年,Lonie 等[44]对 Mg-H 体系进行了高压结构搜索,发现了 MgH_4、MgH_{12} 和 MgH_{16} 3 种非常规配比。首先在 100 GPa 压力下 *Cmcm* 型的 MgH_4 开始稳定存在,如图 4 所示,每个 MgH_4 单元中含有 1 个 H_2 分子单元与 2 个 H^-,可以近似地等效于 MgH_2 中掺入了一个 H_2 单元。根据分子轨道理论,金属原子提供的价电子会在 H_2 单元中的 σ 能带与反键轨道所对应的 σ^* 能带之间引入新能带。这一过程在一定程度上弱化了 H_2 中两个氢原子之间的键合作用,从而导致 MgH_4 中 H_2 的 H—H 键长略长于纯氢的键长。从另一方面证明了引入金属掺杂促使氢发生解离实现金属化具有合理性。高压作用下 MgH_4 的能带展宽进而在 150 GPa 发生重叠,实现了金属化。由于 MgH_4 在费米面处的态密度较低,因此 MgH_4 的超导转变温度较低(29～37 K),但仍高于 MgH_2(约 10 K)。

从 120 GPa 开始,MgH_{12}(空间群 *R*3)与 MgH_{16}(空间群 *P*1)相较于单质 Mg 与 H_2 具有更低的能量,因此可以稳定存在。这两种结构没有 H^-,所有 H_2 单元从 Mg 接受价电子后,形成带状的 $H_2^{\delta-}$ 环绕在 Mg 原子周围。更奇特的是,在这种 $H_2^{\delta-}$ 构型中,由 Mg 提供的价电子会部分占据原有 H_2 的禁带



(a) MgH_4, 100 GPa　(b) MgH_{12}, 140 GPa　(c) MgH_{16}, 130 GPa　(d) MgH_{16}, 300 GPa

图 4　Mg-H 体系的高压结构

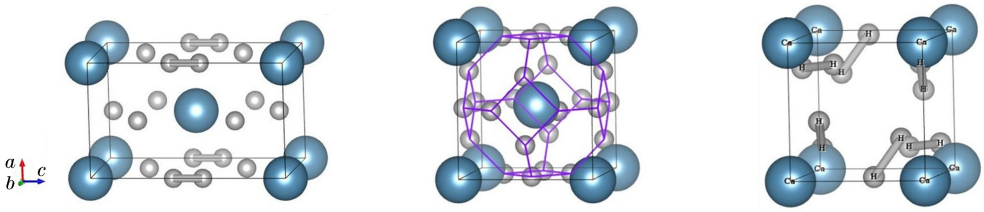
Fig. 4　High pressure crystal structure of Mg-H system

(σ_u^*)。根据能带理论,这两种结构本身就是金属相,不同于 MgH_4 的压致能带闭合而带来的金属化。相比于 MgH_4,在 MgH_{12} 中 H 的振动对电声耦合常数的贡献更大(约 79%),导致最终 MgH_{12} 在 140 GPa 的超导转变温度为 47～60 K,比 MgH_4 高约 20 K。MgH_{16} 的巨大原胞(34 个原子)及其极低的对称性(空间群 $P1$),使探索其超导电性的计算成本异常高。由其费米面处的态密度推测,MgH_{16} 的超导转变温度与 MgH_{12} 相差不大。

2015 年,Feng 等[48]发现 Mg-H 体系在 263 GPa 会形成一种类似于方钠石结构的 MgH_6,其中的 H 原子形成三维笼状结构,对应的超导转变温度高达 260 K,接近室温。这一结构同 Wang 等[21]所预测的 150 GPa 时 CaH_6 的结构一致。后续计算工作再次验证了这一预测,并推测在更高压力(300～400 GPa)下,MgH_6 的超导转变温度将达到 400 K[46]。

3.2　CaH_4、CaH_6 与 CaH_{12}

2012 年,Wang 等[21]首次利用变组分结构预测 Ca-H 体系的高压结构,发现在 50 GPa 便形成了 CaH_4(空间群 $I4/mmm$)。如图 5 所示,每个 CaH_4 中含有 1 个 H_2 单元和 2 个 H^-,其中 H_2 单元与 H^- 均沿同一径向排列,不同于 $Cmcm$ 结构的 MgH_4(H_2 单元以 Z 型折线交错排列)。在 100 GPa,Ca-H 体系可以形成一种 $R3$ 结构的 CaH_{12}。该结构与 120 GPa 时的 MgH_{12} 类似,也由 H_2 分子构成,其中每个 H_2 单元等效于从 Ca 中获得 1/3 个价电子,小于 CaH_4 中每个 H_2 单元等效获得 1 个价电子。所获得的价电子会弱化 H_2 单元中两个氢原子之间的键联,因此 CaH_{12} 中 H_2 单元的 H—H 键长略短于 CaH_4 中 H_2 单元的 H—H 键长。



(a) CaH_4, 50 GPa　(b) CaH_6, 150 GPa　(c) CaH_{12}, 100 GPa

图 5　Ca-H 体系的高压结构

Fig. 5　High pressure crystal structure of Ca-H system

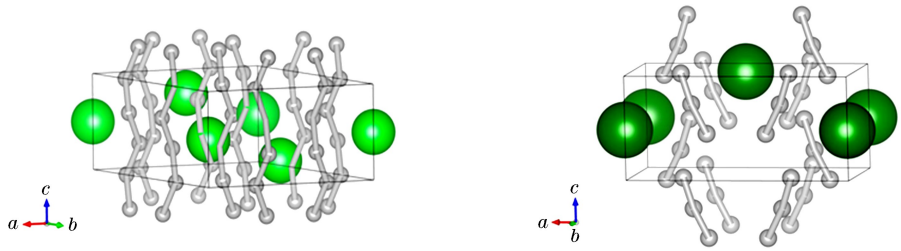
此外,Wang 等[21]在 150 GPa 首次发现了一种类似于方钠石笼型结构的 CaH_6。这种笼型结构可以看作由 Ca 原子构成的体心立方格子,4 个 H 在一个平面内围成一个正方形构成 H_4 单元,6 个 H_4 单元分布于 Ca 格子的 6 个面心位置,各 H_4 单元通过顶点处的 H 原子彼此键联,从而构成笼型结构。根据分子轨道理论,H_4 单元具有半满的简并成键轨道,所以这种 CaH_6 结构本身是一种金属相。该结构对应的电声耦合系数 λ 达到 2.69,并且在费米面处具有很高的态密度。综合以上因素,这种类方钠石结构在 150 GPa 的超导转变温度 T_c 高达 220～235 K。有趣的是,该结构的 T_c 随着压力的增加呈现出减小趋势,由 200 GPa 时的 201 K 降低至 250 GPa 时的 187 K,压力并非如通常所理解的会强化物质的超导电性。这一现象揭示出压力对超导的影响仍有许多等待探索的未知机制。

3.3 SrH_4 与 SrH_6

与 Mg-H 体系、Ca-H 体系类似，Sr-H 体系在 50 GPa 便已形成由 H_2 单元和 H^- 构成的 SrH_4[49]，其中 Sr 的 *sd* 能带与 H_2 单元的 σ^* 带在压力作用下发生展宽，进而在 150 GPa 交叠实现金属化。这一结构与 CaH_4 在 50 GPa 形成的 $I4/mmm$ 型结构一致。在 150 GPa 时，SrH_6 是所有化学配比中能量最低的配比，有两个能量相近但构型不同的结构 $P\bar{3}$ 和 $R\bar{3}m$。$P\bar{3}$ 型结构中含有 H_3^-，高压加强了 H_2 单元与 H^- 之间的相互作用，使其形成了这一基元。$R\bar{3}m$ 型结构在 150 GPa 时的声子谱中存在虚频，表明其在 150 GPa 压力下具有动力学不稳定性，直至 250 GPa 才具有动力学稳定性。$R\bar{3}m$ 型结构中的 H 以螺旋状排列，形成一维氢原子链。$R\bar{3}m$ 型的 SrH_6 与 $Im\bar{3}m$ 型的 CaH_6 很相似，可将 SrH_6 看作是经历一定程度畸变的 CaH_6 晶格。两者具有相似的声子态密度，在费米面处都具有较高的态密度，更重要的是其中的 H 都以原子形式存在。因此 SrH_6 也很可能具有类方钠石型 CaH_6 的优异超导特性。

3.4 BaH_6 与 BaH_{10}

Ba 与 H 在大约 16 GPa 便可以形成 BaH_6，并在 60 GPa 实现金属化[47]。通过结构预测发现了 3 种 BaH_6 结构，分别稳定存在于不同的压力范围。50 GPa 时，$Fddd$ 型 BaH_6 最稳定，该结构中氢全部以对称的 H_3^- 单元存在，H_3^- 单元规则地交叉排列于 Ba 原子间。高于 100 GPa 时，$P4/mmm$ 型和 $Imm2$ 型 BaH_6 具有更低的能量。前者中氢以 H_2 和 H^- 形式存在，相当于将 H_2 分子压缩进入 BaH_2 的晶格，与 MgH_4 和 CaH_4 的结构具有相似性。后者中 3 个 H 原子构成一个略微不对称的 H_3^- 单元，该结构相当于 $R\bar{3}m$ 型 SrH_6 的晶格发生扭曲（见图 6）。$Im\bar{3}m$ 型 CaH_6、$R\bar{3}m$ 型 SrH_6 和 $Imm2$ 型 BaH_6 3 种结构都可以通过对 CaH_2、SrH_2 和 BaH_2 所共有的高压相（空间群 $P6/mmm$）进行不同程度的变形和堆叠而得到。150 GPa 时，BaH_{10}（空间群 $Cmmm$）也可以稳定存在，该结构中并未出现 MgH_{12} 和 CaH_{12} 中的 $H_2^{\delta-}$ 单元，而是由 H^- 与 H_2 分子单元构成。这些含有 H_2、H^- 或 H_3^- 的结构发生金属化都是由于压力导致的能带展宽效应，一般而言这些结构在费米面处的态密度都较低，电声耦合作用也不特别强，导致超导电性不像 CaH_6 那样优异。比如 $P4/mmm$ 结构的 BaH_6 在 100 GPa 时的超导转变温度为 30～38 K，尽管如此该温度仍明显高于 BaH_2 在 60 GPa 时的超导转变温度（0.2～4 mK）。可见，氢的引入对物质的超导电性产生显著的影响。



(a) $R\bar{3}m$ SrH_6 (b) $Imm2$ BaH_6

图 6 150 GPa 时 SrH_6[49] 与 BaH_6[47] 的结构

Fig. 6 Structures of SrH_6[49] (a) and BaH_6[47] (b) at 150 GPa

由此可见，对于第二主族的金属元素，原子半径大的元素在相对较低的压力条件下就能与氢形成富氢化合物，这些化合物中的氢有多种存在形式。一般来说，低压下在含氢量相对不高的化合物（MgH_4、CaH_4、SrH_4、BaH_6）中，氢主要为 H^- 与 H_2 或二者结合而成的 H_3^-；更高的压力下 H_2 逐渐呈现出解离的趋势，例如形成 $H_2^{\delta-}$ 单元、构成罕见的三维网格结构与一维原子链。不同构型的氢对应不同的金属化机制与超导电性。

4 结 论

对现有的关于第二主族氢化物的高压结构相变、金属化及超导电性研究成果进行了简要介绍。通过对比发现，MgH_2 兼具较高的含氢量、较丰富的高压结构相变以及合成简单等优点，相较于该族的其

他二氢化物,更有可能成为一种理想的储氢材料。此外虽然 Ca、Sr、Ba 对应的二氢化物中氢含量依次降低,但是在高压下发生金属化转变所需的压力也依次降低,所以研究它们的高压行为仍具有重要意义。目前对于常规配比的第二主族金属氢化物,由实验获得的高压结构相变基本得到一致的结论,但是实验结果与理论预测之间存在的分歧仍需要更细致的后续工作来解决。

第二主族金属与氢在更高压力下还可能形成富氢化合物,并且原子半径大的元素在更低的压力条件下就能与氢形成富氢化合物,而这些化合物中的氢构型对其金属化和超导电性有很大影响。一般来说,含有 H^- 与 H_2 或 H_3^- 构型的化合物发生金属化是由于在压力作用下能带发生展宽交叠,相应的超导转变温度也不高;而 $H_2^{\delta-}$ 单元、一维氢原子链以及三维氢笼将直接改变相应化合物中的能带结构,使其变为金属相。这些化合物的超导转变温度较高,甚至高于 200 K。目前还没有在高压下利用第二主族金属与氢合成富氢化合物的实验工作,但是有 3 个关于碱金属富氢化合物的实验工作[50-52]可供参考。在这 3 个工作中利用拉曼或红外光谱表征富氢化合物所特有的氢构型,进而确定所合成的富氢化合物类型。现有理论预测结果表明,氢的不同构型所对应的声子频率也不相同,所以红外与拉曼光谱可能是实验上探索第二主族富氢化合物的有效手段,目前亟需开展这方面的实验工作,从而对理论预测结果做进一步验证以及更深入的研究。总的来说,这些高压下新奇的富氢化合物拓展了探索高温超导特性的视野,一个高温超导研究的新时代已然来临。

References:

[1] SCHLAPBACH L, ZÜTTEL A. Hydrogen-storage materials for mobile applications [J]. Nature, 2001, 414(6861): 353-358.

[2] SONG Y. New perspectives on potential hydrogen storage materials using high pressure [J]. Phys Chem Chem Phys, 2013, 15(35): 14524-14547.

[3] HUOT J, LIANG G, BOILY S, et al. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride [J]. J Alloy Compd, 1999, 293: 495-500.

[4] LIANG G, HUOT J, BOILY S, et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2-Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems [J]. J Alloy Compd, 1999, 292(1): 247-252.

[5] VAJEESTON P, RAVINDRAN P, KJEKSHUS A, et al. Pressure-induced structural transitions in MgH_2 [J]. Phys Rev Lett, 2002, 89(17): 175506.

[6] RAFIEE M A. A theoretical study of MgH_2 ambient and high-pressure phases using NQCC parameters [J]. Russ J Phys Chem A, 2014, 88(13): 2359-2362.

[7] WIGNER E, HUNTINGTON H B. On the possibility of a metallic modification of hydrogen [J]. J Chem Phys, 1935, 3(12): 764-770.

[8] ASHCROFT N W. Metallic hydrogen: a high-temperature superconductor? [J]. Phys Rev Lett, 1968, 21(26): 1748.

[9] NARAYANA C, LUO H, ORLOFF J, et al. Solid hydrogen at 342 GPa: no evidence for an alkali metal [J]. Nature, 1998, 393(6680): 46-49.

[10] LOUBEYRE P, OCCELLI F, LETOULLEC R. Optical studies of solid hydrogen to 320 GPa and evidence for black hydrogen [J]. Nature, 2002, 416(6881): 613-617.

[11] EREMETS M I, TROYAN I A. Conductive dense hydrogen [J]. Nat Mater, 2011, 10(12): 927-931.

[12] KLUG D D, YAO Y. Metallization of solid hydrogen: the challenge and possible solutions [J]. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13(38): 16999-17006.

[13] MCMAHON J M, CEPERLEY D M. Ground-state structures of atomic metallic hydrogen [J]. Phys Rev Lett, 2011, 106(16): 165302.

[14] ZHA C S, LIU Z, HEMLEY R J. Synchrotron infrared measurements of dense hydrogen to 360 GPa [J]. Phys Rev Lett, 2012, 108(14): 146402.

[15] EREMETS M I, TROYAN I A, LERCH P, et al. Infrared study of hydrogen up to 310 GPa at room temperature

[J]. High Pressure Res,2013,33(2):377-380.

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

[17] ASHCROFT N W. Hydrogen dominant metallic alloys:high temperature superconductors? [J]. Phys Rev Lett,2004,92(18):187002.

[18] 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.

[19] DUAN D F,LIU Y X,TIAN F B,et al. Pressure-induced metallization of dense $(H_2S)_2H_2$ with high-T_c superconductivity [J]. Sci Rep,2014,4:6968.

[20] DUAN D F,HUANG X L,TIAN F B,et al. Pressure-induced decomposition of solid hydrogen sulfide [J]. Phys Rev B,2015,91(18):180502.

[21] WANG H,JOHN S T,TANAKA K,et al. Superconductive sodalite-like clathrate calcium hydride at high pressures [J]. Proc Natl Acad Sci,2012,109(17):6463-6466.

[22] ARMSTRONG D R,JAMIESON J,PERKINS P G. The electronic structures of polymeric beryllium hydride and polymeric boron hydride [J]. Theoretica Chimica Acta,1979,51(2):163-172.

[23] SMITH G S,JOHNSON Q C,SMITH D K,et al. The crystal and molecular structure of beryllium hydride [J]. Solid State Commun,1988,67(5):491-494.

[24] VAJEESTON P,RAVINDRAN P,KJEKSHUS A,et al. Structural stability of BeH_2 at high pressures [J]. Appl Physics Lett,2004,84(1):34-36.

[25] AHART M,YARGER J L,LANTZKY K M,et al. High-pressure Brillouin scattering of amorphous BeH_2 [J]. J Chem Phys,2006,124(1):014502.

[26] BORTZ M,BERTHEVILLE B,BÖTTGER G,et al. Structure of the high pressure phase γ-MgH_2 by neutron powder diffraction [J]. J Alloy Compd,1999,287(1/2):L4-L6.

[27] VAJEESTON P,RAVINDRAN P,HAUBACK B C,et al. Structural stability and pressure-induced phase transitions in MgH_2 [J]. Phys Rev B,2006,73(22):224102.

[28] MORIWAKI T,AKAHAMA Y,KAWAMURA H,et al. Structural phase transition of rutile-type MgH_2 at high pressures [J]. J Phy Soc Jpn,2006,75(7):074603.

[29] ZHANG L J,WANG Y C,CUI T,et al. $CaCl_2$-type high-pressure phase of magnesium hydride predicted by *ab initio* phonon calculations [J]. Phys Rev B,2007,75(14):144109.

[30] CUI S X,FENG W X,HU H Q,et al. Structural phase transitions in MgH_2 under high pressure [J]. Solid State Commun,2008,148(9):403-405.

[31] ZINTL E,HARDER A. Constitution of alkaline earth hydrides [J]. Z Elektrochem,1935,41:33.

[32] LEGER J M,HAINES J,ATOUF A. The high pressure behaviour of the cotunnite and post-cotunnite phases of $PbCl_2$ and $SnCl_2$ [J]. J Phys Chem Solids,1996,57(1):7-16.

[33] LEGER J M,HAINES J,ATOUF A,et al. High-pressure X-ray and neutron-diffraction studies of BaF_2:an example of a coordination number of 11 in AX_2 compounds [J]. Phys Rev B,1995,52(18):13247.

[34] OLSEN J S,BURAS B,GERWARD L,et al. A new high-pressure phase and the equation of state of YbH_2 [J]. Physica Scripta,1984,29(5):503.

[35] LI B,LI Y W,YANG K F,et al. Raman evidence of a new high-pressure phase in calcium hydride [J]. J Phys Condens Matter,2007,19(22):226205.

[36] TSE J S,KLUG D D,DESGRENIERS S,et al. Structural phase transition in CaH_2 at high pressures [J]. Phys Rev B,2007,75(13):134108.

[37] SMITH J S,DESGRENIERS S,KLUG D D,et al. High-density strontium hydride:an experimental and theoretical study [J]. Solid State Commun,2009,149(21):830-834.

[38] SMITH J S,DESGRENIERS S,TSE J S,et al. High-pressure phase transition observed in barium hydride [J]. J Appl Phys,2007,102(4):043520.

[39] KINOSHITA K,NISHIMURA M,AKAHAMA Y,et al. Pressure-induced phase transition of BaH_2:post Ni_2 in phase [J]. Solid State Commun,2007,141(2):69-72.

[40] LI Y W, LI B, CUI T, et al. High-pressure phase transformations in CaH_2 [J]. J Phys Condens Matter, 2008, 20(4): 045211.

[41] LUO W, AHUJA R. *Ab initio* prediction of high-pressure structural phase transition in BaH_2 [J]. J Alloy Compd, 2007, 446: 405-408.

[42] CHEN C B, TIAN F B, WANG L C, et al. New high-pressure phase of BaH_2 predicted by *ab initio* studies [J]. J Phys Condens Matter, 2010, 22(22): 225401.

[43] ZHANG C, CHEN X J, ZHANG R Q, et al. Chemical trend of pressure-induced metallization in alkaline earth hydrides [J]. J Phys Chem C, 2010, 114(34): 14614-14617.

[44] LONIE D C, HOOPER J, ALTINTAS B, et al. Metallization of magnesium polyhydrides under pressure [J]. Phys Rev B, 2013, 87(5): 054107.

[45] ZUREK E, HOFFMANN R, ASHCROFT N W, et al. A little bit of lithium does a lot for hydrogen [J]. Proc Natl Acad Sci, 2009, 106(42): 17640-17643.

[46] SZCZESNIAK R, DURAJSKI A P. Superconductivity well above room temperature in compressed MgH_6 [J]. Front Phys, 2016, 11(6): 117406.

[47] HOOPER J, ALTINTAS B, SHAMP A, et al. Polyhydrides of the alkaline earth metals: a look at the extremes under pressure [J]. J Phys Chem C, 2013, 117(6): 2982-2992.

[48] FENG X L, ZHANG J R, GAO G Y, et al. Compressed sodalite-like MgH_6 as a potential high-temperature superconductor [J]. RSC Adv, 2015, 5(73): 59292-59296.

[49] HOOPER J, TERPSTRA T, SHAMP A, et al. Composition and constitution of compressed strontium polyhydrides [J]. J Phys Chem C, 2014, 118(12): 6433-6447.

[50] PÉPIN C, LOUBEYRE P, OCCELLI F, et al. Synthesis of lithium polyhydrides above 130 GPa at 300 K [J]. Proc Natl Acad Sci, 2015, 112(25): 7673-7676.

[51] KUNO K, MATSUOKA T, NAKAGAWA T, et al. Heating of Li in hydrogen: possible synthesis of LiH_x [J]. High Pressure Res, 2015, 35(1): 16-21.

[52] STRUZHKIN V V, KIM D Y, STAVROU E, et al. Synthesis of sodium polyhydrides at high pressures [J]. Nat Commun, 2016, 7: 12267.

High Pressure Investigation on the Alkaline-Earth Metal Hydride

WU Gang, HUANG Xiao-Li, LI Xin, HUANG Yan-Ping, LIU Ming-Kun, CUI Tian

(*State Key Laboratory of Superhard Materials, College of Physics, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: As an effective way to realize metal hydrogen and high-temperature superconductors, the metalization and superconductivity of hydrogen-rich compounds have become one of the hot spots of physics and materials science. In practical application, hydrogen-rich compounds are also potential hydrogen storage materials. The study of the structure and properties of hydrogen-rich compounds under high pressure is considered to be an effective means to enhance their hydrogen storage performance. In this paper, high pressure experimental and theoretical researches on the second main group hydrides, a typical kind of rich hydrogen compounds, were briefly introduced, including high pressure structural phase transition, the stability of the new structure, the mechanism of metalization. The effects of different hydrogen motifs on superconductivity were also discussed.

Key words: metal hydride; structural phase transition; metallization; high temperature superconductivity