

金属氢化物力学性能的第一性原理研究*

代云雅¹⁾ 杨莉^{1)†} 彭述明²⁾ 龙兴贵²⁾ 周晓松²⁾ 祖小涛¹⁾

1) (电子科技大学应用物理系, 成都 610054)

2) (中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 610003)

(2011年7月20日收到; 2011年9月23日收到修改稿)

采用第一性原理方法详细研究了氟化钙结构的多种金属氢化物 MH_2 ($M = \text{La, Nd, Gd, Tb, Y, Dy, Ho, Er, Lu, Sc, Ti, Zr, Hf}$) 的力学性质 (弹性常数、体弹模量、剪切模量、杨氏模量). 计算结果表明, MH_2 ($M = \text{La, Nd, Gd, Tb, Y, Dy, Ho, Er, Lu, Sc}$) 在低温下具有稳定的氟化钙结构, 其抵抗体积形变, 切应变和拉伸 (或压缩) 形变的能力从 $\text{LaH}_2, \text{NdH}_2, \text{GdH}_2, \text{TbH}_2, \text{YH}_2, \text{DyH}_2, \text{HoH}_2, \text{ErH}_2, \text{LuH}_2$ 到 ScH_2 逐次递增, 而 MH_2 ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) 在低温下的氟化钙结构不稳定. 通过对两种稳定的氢化物 ($\text{TbH}_2, \text{ErH}_2$) 和两种不稳定的氢化物 ($\text{TiH}_2, \text{HfH}_2$) 的电子态密度以及差分电荷密度进行对比, 发现它们的稳定性与金属和氢之间的相互作用有密切关系.

关键词: 金属氢化物, 力学性质, 第一性原理

PACS: 88.30.rd, 62.20.D-, 71.20.-b

1 引言

作为新能源之一的氢是无污染的清洁能源, 由于可以从海水中提取出大量的氢气, 故而它被认为可以替代化石燃料. 但是要达到实际应用, 就需要解决安全储存和运输氢气的问题. 采用金属氢化物方式储存氢气相对其他储氢方法较安全和高效^[1,2], 因此研究金属氢化物体系的稳定性对储氢材料的选材和制备是很有必要的.

固体的弹性性质是表征材料性能的重要参数, 反映材料的稳定性和硬度. 通过弹性常数可以得到与晶体的力学和动力学性质相关的信息^[3]. 因此, 获得准确的材料的弹性性质是揭示储氢材料中氢和基体材料相互作用机理的途径之一. 作为储氢材料的研究问题之一, 金属氢化物的热力学性质直接反映储氢体系的稳定性. 在早期的研究中, Setoyama, Yamanaka 等采用 X 射线衍射分析技术研究了 Ti-H, Y-H 和 Zr-H 体系的晶格常数、杨氏模量、剪切模量及体弹模量随氢浓度的变化情况^[4-11]. Senkov 等^[12] 则采用激光超声技术研究了 Ti-H 体系中弹性性质随温度和氢浓度的变化情

况. Tao 等^[13] 采用第一性原理方法研究了 Mg 和 Ti 体系的氢化过程. Liang 和 Gong^[14] 则采用第一性原理方法计算了 Ti-H 体系低氢情况下的结构稳定性、力学性能和相变过程. Ramiro 和 Romeo^[15] 采用基于第一性原理的线性缀加平面波方法 (FP-LAPW) 对 $\text{TiH}_2, \text{ZrH}_2, \text{HfH}_2$ 的 FCC 和 FCT 体系的电子结构进行了研究. 与储氢体系相关的研究已经有很多报道^[16-22], 然而与金属氢化物的力学性质相关的数据却较少, 尤其是缺乏对金属氢化物的力学性质比较系统的研究. 本文采用第一性原理方法, 系统地研究了多种金属氢化物的力学性质, 并对其稳定性进行了分析.

2 基本原理和计算方法

本文对具有 CaF_2 型结构, 空间群是 ($Fm\bar{3}m$) 的 MH_2 ($M = \text{La, Nd, Gd, Tb, Y, Dy, Ho, Er, Lu, Sc, Ti, Zr, Hf}$) 体系进行了计算. 其中 H 原子占据的是金属 M 原子构成的 FCC 结构的所有四面体间隙位置, 如图 1 所示. 其中小球代表 H 原子, 大球代表 M 原子.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10976007) 及中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: ZYGX2009J040) 资助的课题.

† E-mail: yanglilkd@uestc.edu.cn; yanglilkd@yahoo.com.cn

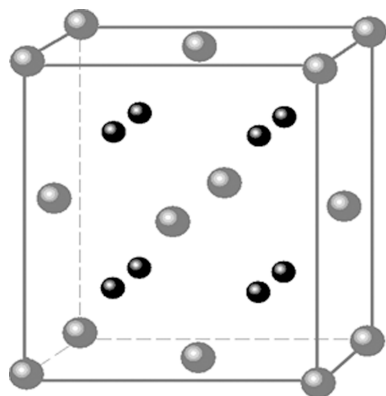


图1 MH_2 的 CaF_2 结构 其中大球表示金属 M 原子, 金属原子构成 FCC 结构, 小球表示 H 原子, 占据 FCC 结构的所有四面体间隙

计算中采用了基于密度泛函理论的 VASP 软件包, 用缀加投影波方法来描述离子和电子间的相互作用^[23,24], 交换关联函数采用广义梯度近似的 Perdew-Wang (PW91)^[25]. 选取的平面波截断能为 400 eV, 用 Monkhorst-Pack 方法进行 Brillouin 区的 k 点取样, 计算中考虑了电子的自旋, 不考虑温度的影响. 经过对 TiH_2 的测试, 发现当 k 点取样网格为 $9 \times 9 \times 9$ 时, 计算结果的精度和收敛性均较好, 因此本文中 k 点网格取为 $9 \times 9 \times 9$.

弹性常数是用来描述晶体对外加应变响应的刚度. 在应变很小的情况下, 体系的内能与应变的大小存在二次线性关系 (Hooke 定律), 弹性常数 C_{ij} 就是表述这种二次线性关系, 即二次线性项的系数. 立方晶系有三个独立的弹性常数 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} , 对体系施加不同的应变后有

$$\frac{\Delta E}{V} = (C_{11} + C_{12}) \delta^2, \quad (1)$$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2} (C_{11} + 2C_{12}) \delta^2, \quad (2)$$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2} C_{44} \delta^2, \quad (3)$$

其中 ΔE 表示施加应变前后体系总能量的变化, V 表示施加应变前体系的体积, δ 表示施加的应变的幅度.

通过材料的弹性常数, 可以进一步计算其体弹模量、剪切模量和杨氏模量. 其中表示材料体积随所受外力变化情况的体弹模量 B 为

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}). \quad (4)$$

表征材料抵抗剪切形变能力的剪切模量 G 为

$$G = \frac{1}{2} (G_R + G_V), \quad (5)$$

其中

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44} / [4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})],$$

$$G_V = \frac{1}{5} (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}).$$

用以描述体系抵抗拉伸 (或压缩) 形变能力的杨氏模量 E 为^[26]

$$E = (9B \times G) / (3B + G). \quad (6)$$

3 结果及讨论

通过对晶格体系进行结构优化, 计算得到了各金属氢化物体系的晶格常数和原子的稳定位置, 晶格常数的计算值见表 1. 如表 1 所示, 本文计算得到的金属氢化物的晶格常数与文献报道的计算值和实验值都符合得较好, 其中 ErH_2 和 ScH_2 的晶格常数与实验值基本相同, 而且 ScH_2 的计算值较文献 [27] 的计算值与实验值符合得更好. 本文得到的 TbH_2 , HoH_2 , ZrH_2 和 HfH_2 的晶格常数分别为 5.24 Å (1 Å = 0.1 nm), 5.16 Å, 4.82 Å 和 4.72 Å, 与实验值差别较大; 其中 TbH_2 的相对误差最大, 但仍不超过 1.2%; 其他氢化物的相对误差最大不超过 0.85%.

获得晶体的晶格常数和原子的稳定位置之后, 对体系施加应变, 通过 Origin 软件拟合得到内能和应变的关系, 最后得到弹性常数. 在计算体系弹性常数时, 给晶胞施加的应变幅度 δ 从 -0.018 到 0.018 以间隔 0.003 变化, 拟合的点共计 13 个. 通过计算和拟合我们得到了 MH_2 体系的弹性常数 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} , 见表 1.

根据立方晶体的稳定性条件^[34]

$$C_{11} > |C_{12}|, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad (7)$$

我们对计算体系的结构稳定性进行了判断. 从表 1 可见, MH_2 ($M = La, Nd, Gd, Tb, Y, Dy, Ho, Er, Lu, Sc$) 的弹性常数 $C_{11} > C_{12} > 0$, 且 $C_{44} > 0$, 满足上述稳定性条件, 所以它们在零温零压下具有稳定的氟化钙结构. 然而 HfH_2 , ZrH_2 和 TiH_2 体系的 $C_{11} < C_{12}$, 而且随着金属原子的原子质量增加, C_{12} 与 C_{11} 的差值越大; 此外, 体系的 $C_{44} < 0$. 总之, 不满足立方晶体的稳定性条件, 这表明 MH_2 ($M = Ti, Zr, Hf$) 体系在零温零压下的氟化钙结构不稳定. Crane 等^[35] 的实验证实 TiH_2 在 28 °C 以上是 CaF_2 结构; 在 25 °C 左右, TiH_2 由 CaF_2 结构的立方相转变为四方相. 因此我们通过以上零温下的计算结果来推知低温下的情况: 在低温下 MH_2 ($M = La, Nd, Gd, Tb, Y, Dy, Ho, Er, Lu, Sc$) 应具有稳定的氟化钙结构, 而 MH_2 ($M = Ti, Zr, Hf$) 在低

温下可能发生由 CaF_2 结构的立方相转变为其他相。不难发现 Ti, Zr 和 Hf 都属于 IV B 族元素, 它们具

有相似的价电子结构, 因此, 可以推知金属氢化物的稳定性与金属的价电子结构有关。

表 1 MH_2 的晶格常数和弹性常数 (其中晶格常数包含本文的计算值、文献报道的计算值和实验值)

	晶格常数			C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa
	本文结果	文献报道计算值	文献报道实验值			
LaH_2	5.65	5.62 ^[27]	5.67 ^[28]	91.7	50.2	47.8
NdH_2	5.49		5.47 ^[29]	109.4	56.0	56.3
GdH_2	5.28		5.30 ^[29]	126.3	61.2	67.0
TbH_2	5.24		5.30 ^[30]	130.3	61.5	69.0
YH_2	5.21	5.17 ^[27]	5.17 ^[31]	133.8	59.4	69.6
DyH_2	5.20		5.21 ^[29]	134.5	62.5	71.2
HoH_2	5.16		5.20 ^[30]	139.1	63.5	73.5
ErH_2	5.12		5.12 ^[32]	142.3	64.1	75.0
LuH_2	5.02		5.03 ^[29]	153.2	67.5	82.3
ScH_2	4.78	4.74 ^[27]	4.78 ^[28]	168.9	64.9	80.9
TiH_2	4.42	4.40 ^[27]	4.44 ^[33]	109.8	163.3	-26.2
ZrH_2	4.82	4.80 ^[27]	4.78 ^[33]	82.0	162.3	-37.8
HfH_2	4.72	4.70 ^[27]	4.68 ^[28]	85.0	184.3	-50.7

通过态密度可以得到原子间的耦合、杂化作用和能带分布情况^[36], 价电荷密度的分布可以揭示局域原子键的特征^[37]. 因此为了获得金属氢化物在低温下的稳定性与金属的电子结构的关系, 本文以不稳定的 TiH_2 和 HfH_2 , 以及稳定的 TbH_2 和 ErH_2 为例, 研究了它们的电子态密度和差分电荷密度. 图 2 分别给出了氟化钙结构的 TiH_2 和 ErH_2 的自旋极化电子态密度, 其中实线表示体系总的态密度, 点线表示金属 d 态的态密度, 虚线表示 H-s 态的态密度.

从图 2(a) 中可以看出, TiH_2 体系能量在 -11 — -3 eV 范围内, 对体系的总电子态密度起主要贡献的是 H-s 态, 其次是 Ti-d 态. 在 -5.5 eV 左右, Ti-d 态和 H-s 态有较明显的杂化. 能量在 -3.0 — 5.8 eV 的范围内, 对体系的总电子态密度起主要贡献的是金属的 d 态, H 几乎不占据这些能级. 在 Fermi 能级处, 体系的总电子态密度和金属的 d 态态密度都存在一个尖峰, 即在 Fermi 能级处有较多的电子态, 这可能就是导致体系不稳定的原因. 图 2(b) 中, ErH_2 体系在 -9 — -2 eV 能量区间, 也是 H-s 态对体系的总电子态密度贡献最大, 其次是 Er-d 态, 在 -5.0 eV 附近 Er-d 态和 H-s 态有较明显的杂化. 在 -2 — -7 eV 能量范围内 H-s 态对体系的总电子态密度几乎没有贡献, 对体系的总电子态密度贡

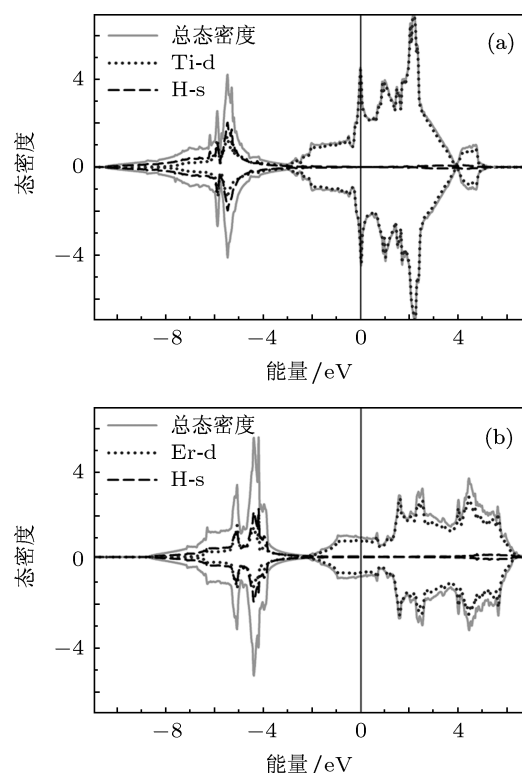


图 2 氟化钙结构的金属氢化物的自旋极化电子态密度图 (a) TiH_2 ; (b) ErH_2 ; 其中实线表示体系的总电子态密度, 点线表示体系中金属 d 态的电子态密度, 虚线表示体系中 H-s 态的电子态密度

献占主导地位的是 Er-d 态. 将图 2(a) 和 (b) 进行比较可以发现, TiH_2 体系在 Fermi 能级处体系的总态密度存在一个尖峰, 而 ErH_2 体系则没有这个尖峰, 这表明体系的不稳定性和 Fermi 能级处的奇异性尖峰密切相关, 这与 Ramiro 和 Romeo^[15] 采用基于 FP-LAPW 对 TiH_2 , ZrH_2 和 HfH_2 的研究结果是一致的.

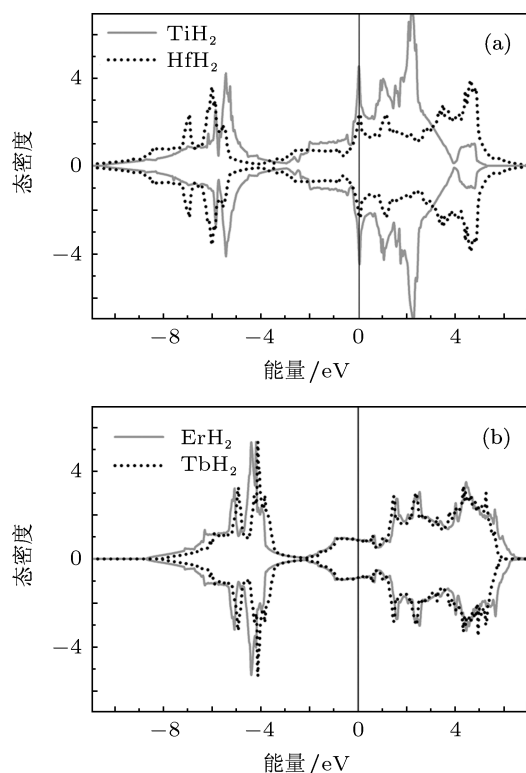


图 3 氟化钙结构的 TiH_2 , HfH_2 , TbH_2 和 ErH_2 体系的总自旋极化电子态密度图 (a) 实线和点线分别代表 TiH_2 体系和 HfH_2 体系; (b) 实线和点线分别为 ErH_2 体系和 TbH_2 体系

为了进一步证明金属氢化物体系稳定性和 Fermi 能级处奇异尖峰的关系, 我们对 TiH_2 , HfH_2 , TbH_2 和 ErH_2 体系的总电子态密度进行了比较. 图 3(a) 中实线为 TiH_2 体系的总电子态密度, 点线为 HfH_2 体系的总电子态密度; (b) 中实线为 ErH_2 体系的总电子态密度, 点线为 TbH_2 体系的总电子态密度. 通过对图 3(a) 和 (b) 进行比较, 可以发现稳定的金属氢化物体系 TbH_2 和 ErH_2 的电子态密度在 Fermi 能级处是平缓的, 而不稳定的金属氢化物 TiH_2 和 HfH_2 在 Fermi 能级处则出现了电子态密度的尖峰. 由此可知, 金属氢化物体系的稳定性与 Fermi 能级处电子态密度的分布密切相关.

Crane 等^[35] 的实验发现 TiH_2 在 25°C 左右由 CaF_2 结构的立方相转变为四方相, 对于其发生

相变的原因, Kudabaev 等^[38] 采用核磁共振进行了研究, 发现是 Jahn-Teller 效应导致的相变. 遗憾的是关于 HfH_2 体系的稳定性还没有相关的实验研究数据. 为了进一步证实金属氢化物的稳定性和体系原子间相互作用下电荷分布情况的关系, 我们分别做了不稳定的 TiH_2 , HfH_2 体系和稳定的 TbH_2 , ErH_2 体系的差分电荷密度图 (见图 4), 分析成键前后电荷的转移情况. 图 4 中实线表示电荷密度增加, 虚线表示电荷密度减少. 通过图 4(a)—(d) 不难看出, (a) 和 (b) 的电荷转移情况相似, 而 (c) 和 (d) 的电荷转移情况相似. 图 4(a) 和 (b) 的 TiH_2 和 HfH_2 体系中金属原子都失去了较多的电荷, 其中 TiH_2 中的 Ti 原子失去的电荷较 HfH_2 体系中 Hf 失去的电荷多, 且对于以上两体系, 金属原子的电荷都向 H 原子附近转移, 较多电子被束缚在了 H 原子的局域势场附近. 如果电子束缚于某个原子的局域势场附近, 电子与原子核将发生特殊的量子力学相互作用, 即 TiH_2 和 HfH_2 体系中出现了 Jahn-Teller 效应^[39], 该效应会导致体系不稳定而发生相变, 这与实验结论^[38] 相符. 图 4(c) 和 (d) 中的电荷转移情况与图 4(a) 和 (b) 有明显的不同, TbH_2 和 ErH_2 体系的电荷分别向 H 原子和金属原子的内部转移, 没有被束缚在某个原子的局域势场附近. 因此从图 4 可知, 体系的稳定性和金属原子与 H 原子之间的相互作用有关, 如果电子被束缚在 H 原子的局域势场附近, 则体系稳定性差.

根据计算得到的弹性常数, 进一步计算和分析了零温零压下具有稳定氟化钙结构的 $M\text{H}_2$ ($M = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}, \text{Sc}$) 体系的体弹模量 (B), 剪切模量 (G) 和杨氏模 (E), 本文的计算值和文献报道的实验值与计算值见表 2. 对于 YH_2 和 ErH_2 体系, 我们计算得到的体弹模量分别为 84.2 GPa 和 90.1 GPa , 与实验测量值^[41] $90 \pm 7 \text{ GPa}$ 和 $97 \pm 4 \text{ GPa}$ 相比, 最大相对误差低于 4%. 与文献 [40] 比较, 我们计算的 YH_2 的体弹模量更接近实验值. YH_2 和 ErH_2 体系的剪切模量的计算值分别为 54.1 GPa 和 57.8 GPa , 与实验测量值^[41] $55 \pm 10 \text{ GPa}$ 和 $60 \pm 10 \text{ GPa}$ 相比, 均在实验误差范围内; 杨氏模量的计算值分别为 133.7 GPa 和 142.8 GPa , 和实验测量值^[41] $135 \pm 20 \text{ GPa}$ 和 $148 \pm 20 \text{ GPa}$ 相比, 也都在实验误差范围内. 计算值与实验值的符合程度表明用本文的计算方法得到的弹性常数、体弹模量、剪切模量和杨氏模量是可信的.

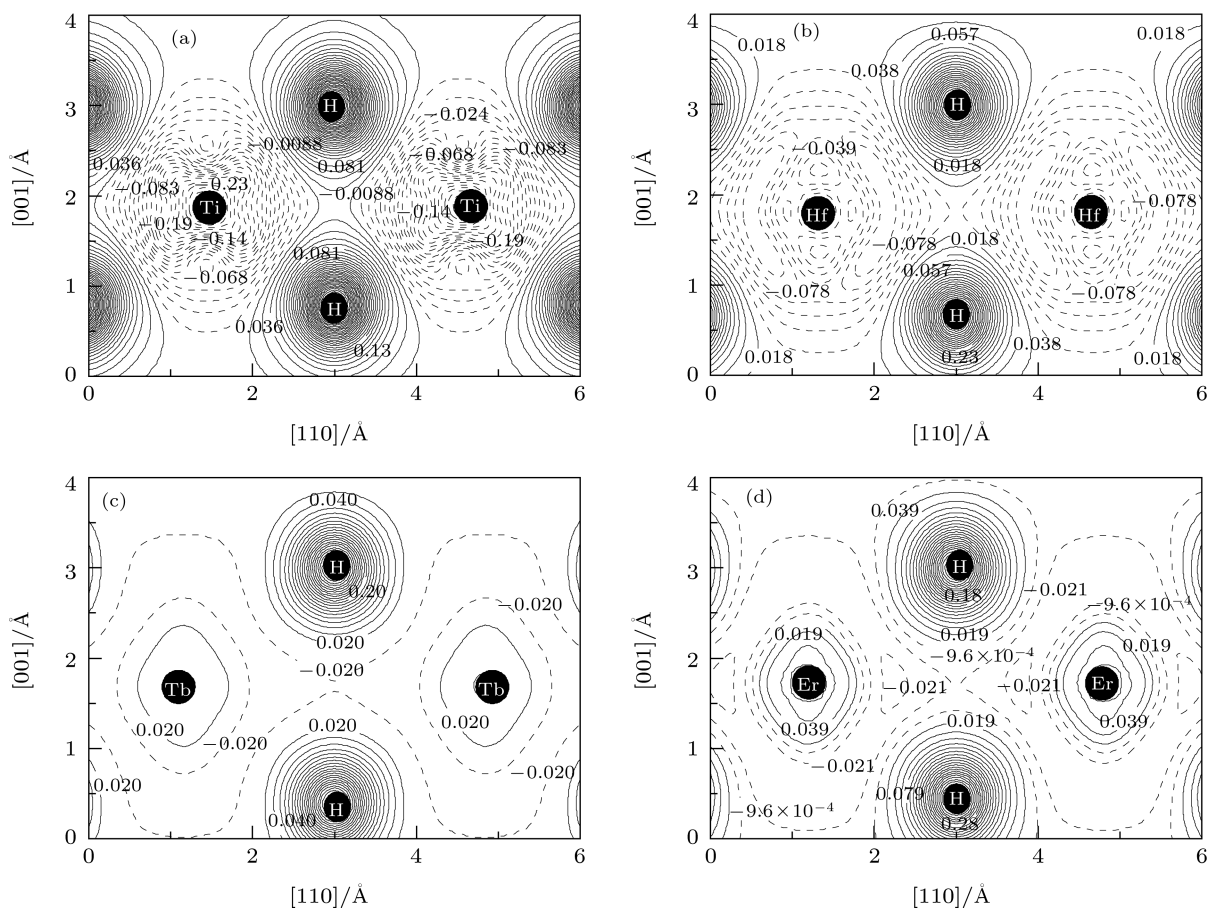


图 4 氟化钙结构的 TiH_2 , HfH_2 , TbH_2 和 ErH_2 的差分电荷密度图 图中虚线表示电荷密度减少, 实线表示电荷密度增加; H 原子和金属原子的位置分别用各元素名称标示; 四个图的电荷密度取值范围均为 $-0.5 \sim 0.5 \text{ eV/\AA}^3$, 等高线间隔均是 0.015 eV/\AA^3

表 2 稳定 MH_2 的体弹模量 B , 剪切模量 G 和杨氏模量 E

	B/GPa			G/GPa		E/GPa	
	本文计算值	文献报道计算值	文献报道实验值	本文计算值	文献报道实验值	本文计算值	文献报道实验值
LaH_2	64.0			34.2		87.1	
NdH_2	73.8			41.7		105.3	
GdH_2	82.9			50.1		125.2	
TbH_2	84.4			52.2		129.9	
YH_2	84.2	101.1 ^[40]	90 ± 7 ^[41]	54.1	55 ± 10 ^[41]	133.7	135 ± 20 ^[41]
DyH_2	86.5			54.2		134.4	
HoH_2	88.7			56.3		139.4	
ErH_2	90.1		97 ± 4 ^[41]	57.8	60 ± 10 ^[41]	142.8	148 ± 20 ^[41]
LuH_2	96.0			63.3		155.8	
ScH_2	99.6	109.2 ^[40]		67.8		165.7	

从表 2 可以看出, 金属氢化物的体弹模量、剪切模量和杨氏模量按照从 LaH_2 , NdH_2 , GdH_2 , TbH_2 , YH_2 , DyH_2 , HoH_2 , ErH_2 , LuH_2 到 ScH_2 的顺序逐次递增. 也就是说, 金属氢化物按照以上的顺序, 抵抗体积形变, 切应变和拉伸 (或压缩) 形变的

能力逐渐增强. 从表 1 可以看出, 从 LaH_2 到 ScH_2 , 体系的晶格常数逐次递减, 因此我们猜测金属氢化物体系的抗形变能力可能与晶体结构有关. 体弹模量 B 与晶体中原子的结合能或键能密切相关, 常作为评判平均价键强度的标准, 通常 B 越大, 表明相

应的平均价键强度越高. 通过以上的计算结果可以得出, 金属氢化物晶格常数越小, 原子之间作用距离越小, 平均价键强度越高, 则体系抵抗形变的能力更强.

4 结论

本文采用第一性原理方法系统地研究了氟化钙结构的多种金属氢化物 $M\text{H}_2$ ($M = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) 的弹性常数, 体弹模量, 剪切模量和杨氏模量. 计算得到的晶格常

数、体弹模量、剪切模量和杨氏模量与文献报道的实验测量值的误差均不超过 5%. 通过计算得出, 在低温下 $M\text{H}_2$ ($M = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}, \text{Sc}$) 具有稳定的氟化钙结构, 而 $M\text{H}_2$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) 的氟化钙结构不稳定. 当金属氢化物体系总的电子态密度在 Fermi 能级处出现奇异性的尖峰, 或者电子被束缚在 H 原子的局域势场附近时, 体系的稳定性差, 有可能发生相变. 对于稳定的金属氢化物而言, 抵抗体积形变、切应变和拉伸 (或压缩) 形变的能力从 $\text{LaH}_2, \text{NdH}_2, \text{GdH}_2, \text{TbH}_2, \text{YH}_2, \text{DyH}_2, \text{HoH}_2, \text{ErH}_2, \text{LuH}_2$ 到 ScH_2 逐次递增.

- [1] Weast R C, Astle M J, Beyer W H 1983 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (64th Ed.) (Boca Raton, FL: CRC Press)
- [2] Billur S, Farida L D, Michael H 2007 *Int. J. Hydrogen Energy* **32** 1121
- [3] Fan K M, Yang L, Peng S M, Long X G, Wu Z C, Zu X T 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 076201 (in Chinese) [范开敏, 杨莉, 彭述明, 龙兴贵, 吴仲成, 祖小涛 2011 物理学报 **60** 076201]
- [4] Setoyama D, Matsunaga J J, Muta H 2004 *J. Alloys Compd.* **385** 156
- [5] Ito M, Setoyama D, Matsunaga J J 2005 *J. Alloys Compd.* **394** 58
- [6] Setoyama D, Matsunaga J J, Muta H 2004 *J. Alloys Compd.* **381** 215
- [7] Setoyama D, Ito M, Matsunaga J J 2005 *J. Alloys Compd.* **394** 207
- [8] Setoyama D, Matsunaga J J, Ito M 2005 *J. Nucl. Mater.* **344** 298
- [9] Ito M, Setoyama D, Matsunaga J J 2006 *J. Alloys Compd.* **426** 67
- [10] Yamanaka S, Yoshioka K, Uno M, 1999 *J. Alloys Compd.* **293–295** 23
- [11] Yamanaka S, Yamada K, Kurosaki K 2002 *J. Alloys Compd.* **330–332** 99
- [12] Senkov O N, Dubois M, Jonas J J 1996 *Metall. Mater. Trans. A* **27(A)** 3963
- [13] Tao S X, Notten P H L, Santen van R A 2009 *Phys. Rev. B* **79** 144121
- [14] Liang C P, Gong H R 2010 *Int. J. Hydrogen Energy* **35** 11378
- [15] Ramiro Q, Romeo D C 2009 *Phys. Rev. B* **80** 184103
- [16] Zhou L 2005 *Renew Sustain Energy Rev.* **9** 395
- [17] Schlapbach L, Züttel A 2001 *Nature* **414** 353
- [18] Züttel A 2003 *Mater. Today* **6** 24
- [19] Zhou L, Zhou Y, Sun Y 2006 *Int. J. Hydrogen Energy* **31** 259
- [20] Grochala W, Edwards P P 2004 *Chem. Rev.* **104** 1283
- [21] Eberle U, Arnold G, Helmholt R V 2006 *J. Power Sour.* **154** 456
- [22] Latroche M 2004 *J. Phys. Chem. Solids* **65** 517
- [23] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [24] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [25] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [26] Wu Z J, Zhao E J, Xiang H P, Hao X F, Liu X J, Meng J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054115
- [27] Tao S X, Notten P H L, Santen van R A 2010 *Phys. Rev. B* **82** 125448
- [28] Villars P 1997 *Pearson's Handbook Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (ASM International, Materials Park, OH)
- [29] Bonnet J E, Daou J N 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 964
- [30] Rahman M S, Khan, Miller R F 1979 *J. Phys. D: Appl. Phys* **12** 271
- [31] Daou J N, Vajda P 1992 *Phys. Rev. B* **45** 10907
- [32] Grimshaw J A, Spooner F J, Wilson C G 1981 *J. Mater. Sci.* **16** 2855
- [33] Ducastelle F, Caudron R, Costa P 1970 *J. Physique* **31** 57
- [34] Nye J F 1985 *Physical Properties of Crystals* (Oxford: Oxford University Press)
- [35] Crane R L, Chatoraj S C, Strope M V 1971 *J. Less-common Met.* **25** 225
- [36] Zeng Z H, Deng H Q, Li W X, Hu W Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3157 (in Chinese) [曾振华, 邓辉球, 李微雪, 胡望宇 2006 物理学报 **55** 3157]
- [37] Zhang Y, Lü G H, Deng S H, Wang T M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2901 (in Chinese) [张颖, 吕广宏, 邓胜华, 王天民 2006 物理学报 **55** 2901]
- [38] Kudabaev Z I, Torgeson D R, Shevakin A F 1995 *J. Alloys Compd.* **231** 233
- [39] Gehring G A, Gehring K A 1975 *Rep. Prog. Phys.* **38** 1
- [40] Wolf W, Herzig P 2000 *J. Phys.: Condens. Matter.* **12** 4535
- [41] Snow C S, Schultz P, Mattsson T 2010 *A Hearty Hodge Podge of ERT2 Research* (Albuquerque, NM: Sandia National Laboratories)

First-principles calculation for mechanical properties of metal dihydrides*

Dai Yun-Ya¹⁾ Yang Li^{1)†} Peng Shu-Ming²⁾ Long Xing-Gui²⁾
Zhou Xiao-Song²⁾ Zu Xiao-Tao¹⁾

1) (Department of Applied Physics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

2) (Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(Received 20 July 2011; revised manuscript received 23 September 2011)

Abstract

The mechanical properties of MH_2 ($M = \text{La, Nd, Gd, Tb, Y, Dy, Ho, Er, Lu, Sc, Ti, Zr, Hf}$) are studied by the first-principles calculations. The results show that the fluorite structures of MH_2 ($M = \text{La, Nd, Gd, Tb, Y, Dy, Ho, Er, Lu, Sc}$) are stable at low temperatures. Their bulk moduli, shear moduli and Young's moduli increase in the order of $\text{LaH}_2, \text{NdH}_2, \text{GdH}_2, \text{TbH}_2, \text{YH}_2, \text{DyH}_2, \text{HoH}_2, \text{ErH}_2, \text{LuH}_2$ and ScH_2 . However, the cubic phases of MH_2 ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) are unstable at low temperatures. According to the densities of states and charge densities of $\text{TbH}_2, \text{ErH}_2, \text{TiH}_2$ and HfH_2 , it can be found that the stabilities of metal dihydrides depend on the interaction between metal and hydrogen atoms.

Keywords: metal dihydride, mechanical properties, first-principles

PACS: 88.30.rd, 62.20.D-, 71.20.-b

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10976007) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. ZYGX2009J040).

† E-mail: yanglilkd@uestc.edu.cn; yanglilkd@yahoo.com.cn