Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 6, с. 413 – 422

“Трубчатый” гидрид лантана – новый класс высокотемпературных сверхпроводящих материалов

Н. Н. Дегтяренко[+1)], *К. С. Гришаков*[+], *Е. А. Мазур*[+*1)]

[+]*Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия*

[*]*Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123122 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 13 декабря 2018 г.
После переработки 21 января 2019 г.
Принята к публикации 28 января 2019 г.

На основании квантовых расчетов в рамках теории функционала плотности предсказана новая структура гидрида лантана La_2H_{24}, динамически устойчивая вплоть до давлений порядка 150 ГПа. Данная структура является полуметаллом и обладает низкой симметрией кристаллической решетки P-1. Характерной особенностью такой структуры является присутствие цепочек квазимолекул водорода, что приводит к наличию в фононном спектре частот, порядка 420 мэВ, превышающих максимальную частоту колебаний решетки металлического водорода фазы FDDD ($\omega \sim 360$ мэВ). Указанные свойства позволяют рассчитывать на достижение высокой критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние для гидрида лантана La_2H_{24}.

DOI: 10.1134/S0370274X19060134

1. Введение. В работах [1–4] экспериментально было показано, что гидриды серы, лантана и ряда других элементов демонстрируют высокую критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние, достигающую 203, 215, 260 K при очень высоких давлениях (более 150–200 ГПа). Получены экспериментальные данные о появлении сверхпроводящих свойств при температуре порядка 260 K в гидриде лантана состава LaH_{10+x} при давлении $P \approx \approx 190$ ГПа [3] и при температуре 215 K в гидриде лантана LaH_{10} при давлении $P \approx 150$ ГПа [2]. В [3] для значения x дана оценка $x \approx -1 \div +2$. В [4] получены экспериментальные данные о появлении сверхпроводящих свойств при температуре порядка 250 K в гидриде лантана состава LaH_{10+x} при давлении $P \approx 149$ ГПа, что, весьма вероятно, объясняется свойствами соединений LaH_{10} и LaH_{11}.

Анализ результатов этих работ ставит несколько вопросов: действительно ли конкретная структура гидрида лантана, отвечающая полученным в [3, 4] результатам, имеет структуру LaH_{10} с симметрией FM-3M? В соответствии с теоретическими расчетами, выполненными в работе [5], подобная структура обладает фононным спектром без мнимых частот при давлении P, большем 210 ГПа, которое превышает экспериментальное значение $P \approx 190$ ГПа [3] и, тем более, значение давления $P \sim 150$ ГПа [2, 4]. В [3, 4] рентгеновский спектр соответствует структуре LaH_{10} с симметрией FM-3M. Однако при этом экспериментальный образец демонстрирует значительную неоднородность по стехиометрии $LaH_{10\pm x}$, где $x \approx -1 \div +2$ [3] и $x \approx 0.8$ [4]. Эти два фактора являются основанием для поиска фазы, отличной от LaH_{10}, и для исследования влияния стехиометрии на устойчивость структуры гидридов лантана.

В [6] сделана попытка объяснить результаты экспериментов [3] свойствами соединения LaH_{10}. При этом, однако, в [6] приводятся результаты расчета свойств LaH_{10} при давлении 300 ГПа, далеком от значений давления в экспериментах [3]. В [5, 7] свойства LaH_{10} изучались для структуры с симметрией FM-3M и была установлена ее устойчивость при давлении, большем 210 ГПа. В [8] не приведены результаты расчета фононного спектра LaH_{10} в условиях экспериментов [3].

В данной работе представлены результаты поиска новых структур гидрида лантана, которые могли бы соответствовать экспериментальным результатам [3, 4] и являлись бы динамически устойчивыми при давлениях в диапазоне $P = 150 \div 200$ ГПа.

2. Методика расчета. Расчет свойств соединений гидридов лантана проводился в рамках теории функционала плотности (*Density Functional Theory* – DFT) с использованием обобщенной градиентной аппроксимации (*Generalized Gradient Approximation* – GGA) и функционала (*Perdew–Burke–Ernzerhof*

1)e-mail: nndegtyarenko@mephi.ru; eugen_mazur@mail.ru

functional for solids – PBEsol) в базисе плоских волн. Также был выбран сохраняющий норму псевдопотенциал. При проведении численных расчетов использовались следующие параметры: радиус обрезания кинетической энергии для расчетов волновой функции 720 эВ, интегрирование в обратном пространстве выполняется на сетке Монкхорста–Пака $\Delta k \approx 0.03\,1/\text{Å}$, процесс релаксации останавливается, когда силы, действующие на атомы структуры, оказываются меньше, чем 0.01 эВ/Å.

Моделирование проводилось в следующей последовательности для каждого значения давления:

1) структурные параметры, энтальпия равновесной структуры;

2) электронные Блоховские спектры равновесной структуры;

3) фононные спектры для равновесной структуры.

В расчетах использовался пакет программ QUANTUM ESPRESSO версии 6.2.1 [9, 10], а также визуализаторы расчетов.

3. Результаты.

3.1. Элементарная ячейка лантана. Элементарная ячейка лантана имеет симметрию P63/MMC. Базис содержит 4 атома. Конфигурация элементарной ячейки лантана при давлении $P = 200$ ГПа изображена на рис. 1.

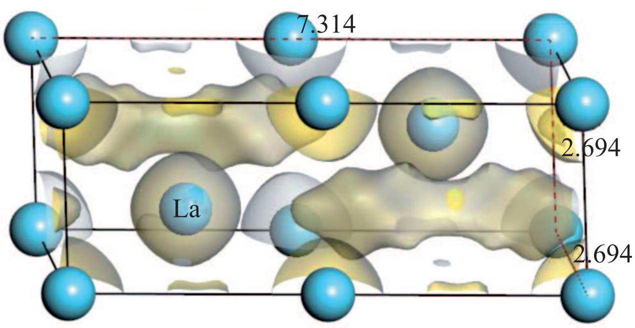

Рис. 1. (Цветной онлайн) Элементарная ячейка лантана при давлении $P = 200$ ГПа

Также на данном рисунке показана изоповерхность электронной плотности на уровне 0.25 [электрон/Å^3], демонстрирующая наличие вблизи двух внутренних атомов La областей с пониженной плотностью электронов. Это дает основание предположить, что возможно существование гидридов лантана с примитивной элементарной ячейкой, содержащей более одного атома La. Действительно, для ряда стехиометрических соотношений проведенные нами расчеты показали предпочтительность соотношения La_2H_{2k} в сравнении с элементарной ячейкой LaH_k. Например, при определенных значениях давления оптимизация геометрии системы La_4H_{48} приводит к той же конфигурации, что и оптимизация La_2H_{24}, которая оказывается энергетически более выгодной по сравнению с геометрией LaH_{12}, содержащей один атом лантана в элементарной ячейке.

3.2. Расчет энтальпии, энергии и объема различных систем La_mH_k при $P = 150 \div 200$ ГПа. Рассмотрены системы La_mH_n с $m = 1$, 2 и $n = 6 \div 36$ с различной симметрией.

Данная выборка состоит из структур, наиболее часто упоминавшихся в литературе (данные структуры имеют высокую симметрию кристаллической решетки) [5–8]. В исследуемую выборку структур включена структура LaH_{10}, которая в настоящее время считается соответствующей экспериментам [2–4], и которая, предположительно, имеет высокую критическую температуру, а также включены структуры, которые были получены нами с использованием следующего алгоритма. Исходными данными являлись высокосимметричные структуры из литературных источников, для которых рассчитывался спектр колебаний и определялась их динамическая устойчивость при заданном давлении. Если структура оказывалась неустойчивой, то атомы сдвигались в направлении векторов, смещение вдоль которых приводит к развалу кристалла, т.е. к мнимым частотам, либо к таким системам применялся метод молекулярной динамики в режиме постоянного давления и температуры (Molecular Dynamics Simulation with constant number (N), pressure (P), and temperature (T) – MDN PT). Для полученных в результате этих процедур структур выполнялась стандартная оптимизация геометрии при фиксированном значении давления. Именно использование данного алгоритма позволило выявить семейство трубчатых структур с разной стехиометрией и преимущественно симметрией P-1. Поскольку установленная нами верхняя по давлению граница устойчивости высоко симметричных структур ($P > 200$ ГПа) находится практически на границе интервала давлений, рассматриваемого в нашей работе $P = 150-200$ ГПа (и соответствующего эксперименту), то этот факт является аргументом в пользу того, что использованная нами методика должна приводить к достаточно достоверным результатам.

На рисунке 2 представлены результаты расчетов для давления $P = 175$ ГПа с целью анализа влияния соотношения между атомами лантана и водорода на величину энтальпии. Для выявления предпочти-

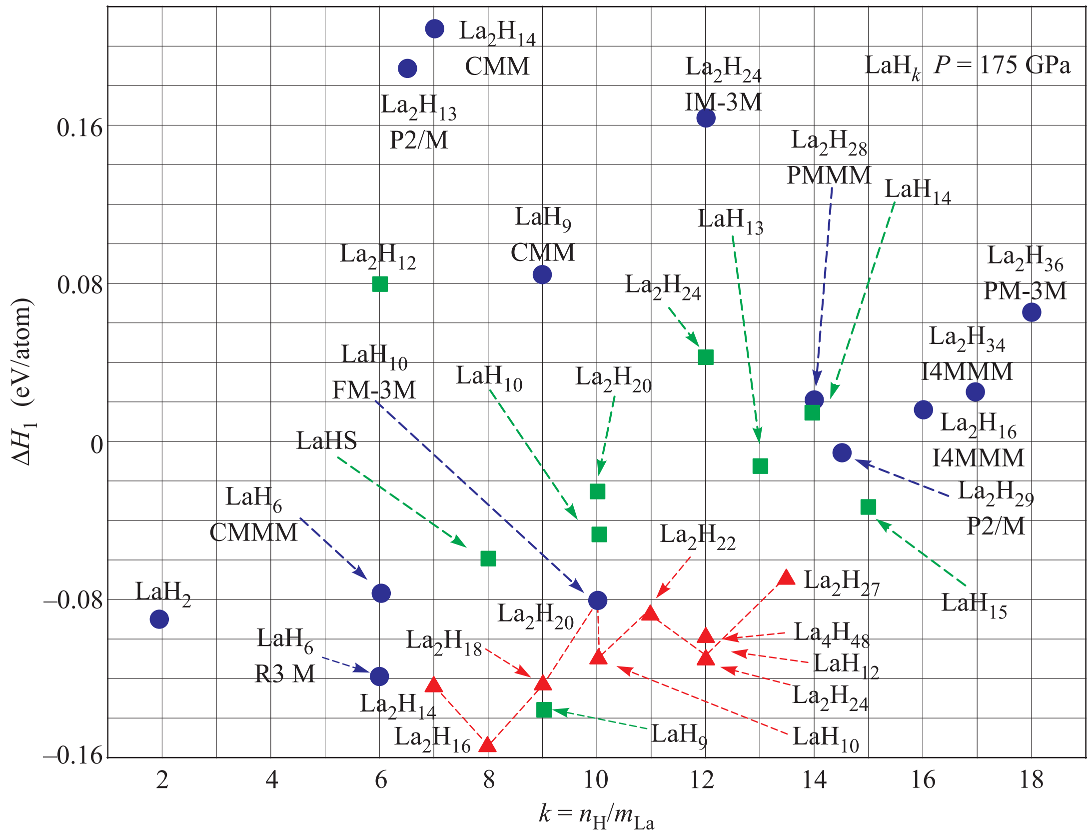

Рис. 2. (Цветной онлайн) Энтальпии формирования гидридов лантана в расчете на один атом структуры. По оси X отложено $k = n_{\mathrm{H}}/m_{\mathrm{La}}$, т.е. число атомов водорода, приходящееся на один атом лантана в стехиометрическом составе $\mathrm{La}_m\mathrm{H}_n$ для давления $P = 175$ ГПа. На данном графике приведены значения для интервала $k = 2 \div 18$, нормировка по способу 1

тельных структур, отвечающих экспериментам [2–4], строились аналогичные зависимости для давлений $P = 150$ и 200 ГПа.

При проведении сравнительного анализа энтальпии образования гидридов лантана $\mathrm{La}_m\mathrm{H}_n$ с разным числом атомов La и H использованы два способа пересчета абсолютных значений DFT энтальпии:

1) Энтальпии образования относительно металлического лантана La и молекулярного водорода H_2 при соответствующих давлениях, т.е.

$$\Delta H_{a1} = \frac{(H(n,k) - m_{\mathrm{La}} \cdot H_{\mathrm{La}} - n_{\mathrm{H}} \cdot (H_{\mathrm{H}_2})/2)}{(m_{\mathrm{La}} + n_{\mathrm{H}})},$$

$$V_0 = \frac{V(m,n)}{m_{\mathrm{La}}},$$

где $H(m,n)$, $V(m,n)$ – расчетные значения энтальпии и объема гидридов $\mathrm{La}_m\mathrm{H}_n$; H_{La}, H_{H_2} – расчетные значения энтальпии на один атом для чистого лантана и молекулярного водорода при соответствующих давлениях; m_{La} и n_{H} – число атомов La и H в элементарной ячейке.

2) Отсчет значения энтальпии образования по аналогии с работой [5], т.е. относительно энтальпии гидрида лантана LaH_2 и молекулярного водорода при соответствующих давлениях:

$$\Delta H_{a2} = \frac{(H(\mathrm{La}_k\mathrm{H}_n) - m_{\mathrm{LaH}_2} \cdot H_{\mathrm{LaH}_2} - n_{\mathrm{H}_2} \cdot H_{\mathrm{H}_2})}{m_{\mathrm{La}} + n_{\mathrm{H}}},$$

H_{LaH_2}, H_{H_2} – расчетные значения энтальпии для гидрида лантана LaH_2 и молекулярного водорода H_2 при соответствующих давлениях; m_{LaH_2} – число элементов LaH_2 и число n_{H_2} молекул водорода, которое формально можно выделить из формулы $\mathrm{La}_m\mathrm{H}_n$; m_{La} и n_{H} – число атомов La и H в элементарной ячейке $\mathrm{La}_m\mathrm{H}_n$. Стехиометрия гидридов $\mathrm{La}_m\mathrm{H}_n$ рассматривается, как $(\mathrm{H}_2)_x(\mathrm{LaH}_2)_{1-x}$, а меняется в интервале $0 < x < 1$, т.е. от чистого водорода до чистого гидрида LaH_2, устойчивого при данных значениях давления [5]. Энтальпия молекулярного водорода H_{H_2} вычислялась для системы 24 молекул H_2. Все расчеты исходных продуктов проводились в условиях, эквивалентных расчету гидридов $\mathrm{La}_m\mathrm{H}_k$.

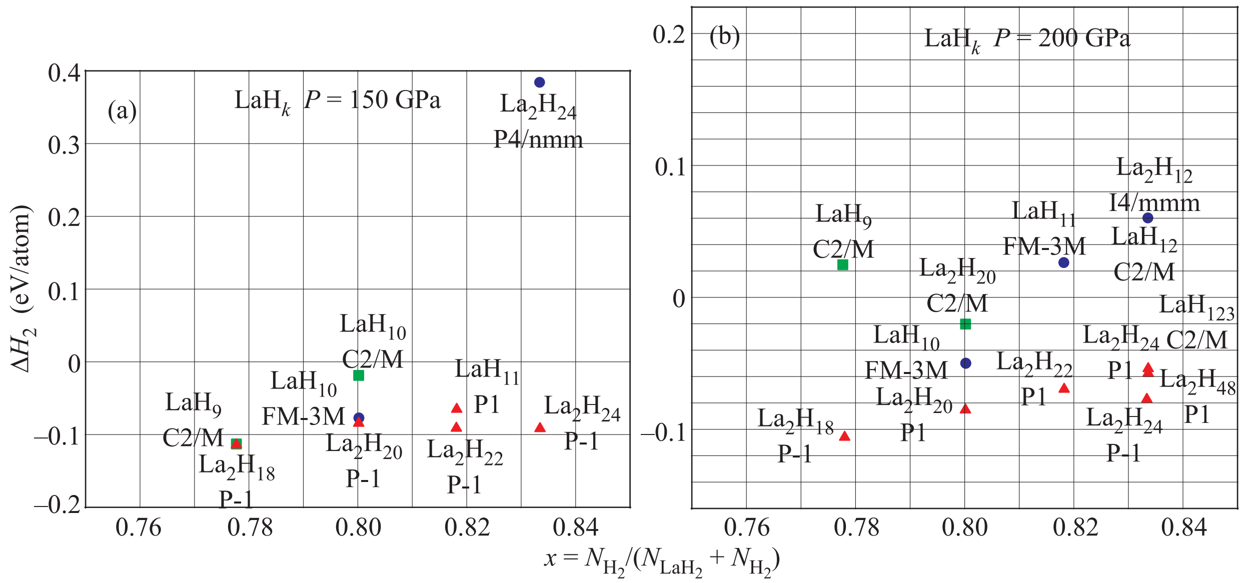

Рис. 3. (Цветной онлайн) Энтальпии формирования структур гидридов лантана в расчете на один атом структуры. Ось X – концентрация водородных пар в стехиометрическом составе, рассматриваемом по формуле $(H_2)_x(LaH_2)_{1-x}$ $(0 < x < 1)$. (a) – 150 ГПа; (b) – 200 ГПа

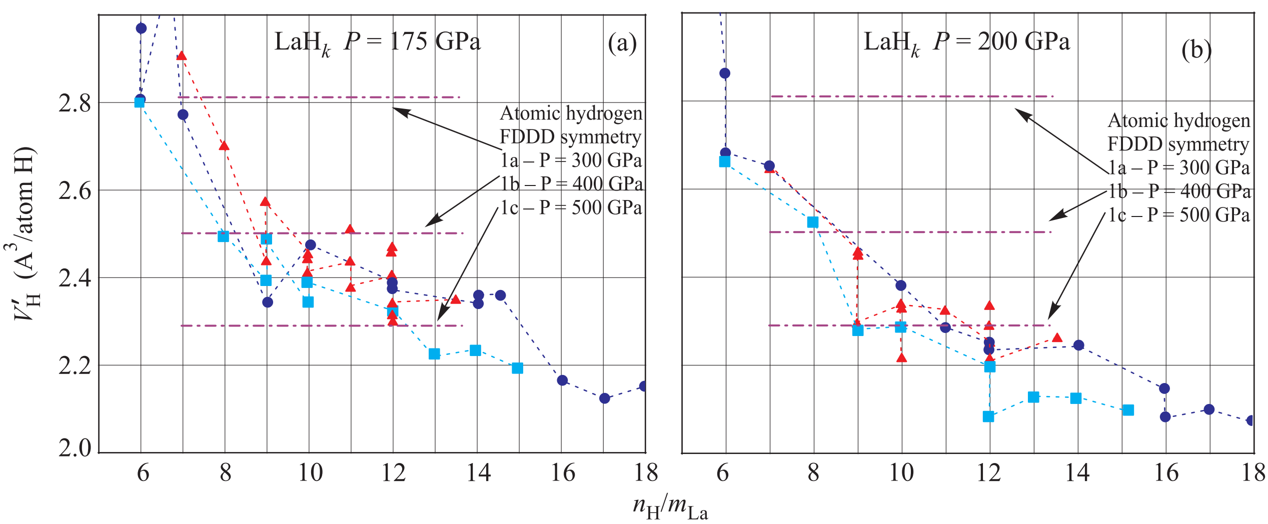

Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость приведенного удельного объема (с вычитанием объемов атомов La и определением средней доли объема, оставшегося на один атом водорода) от числа атомов водорода на один атом лантана в гидридах лантана

Таблица 1. Значения энтальпии систем La, LaH_2 и H_2 при различных значениях давления

P (ГПа)	La (эВ/La)	LaH_2 (эВ/LaH_2)	H_2 (эВ/H_2)
200	−22.432	−47.187	−24.646
175	−24.256	−49.750	−25.226
150	−26.145	−52.463	−25.772

На последующих графиках системы (рис. 2–4), обладающие высокой симметрией, LaH_k $(k = 6 \div 18)$ выделены круглыми маркерами; структуры с симметрией C2/M выделены квадратными маркерами; структуры с низкой симметрией (P1, P-1) представлены треугольными маркерами.

Энтальпия на рис. 2 отсчитана относительно основных состояний H_2 и металлического La при соответствующем значении давления, т.е. нормировка энтальпии проведена по способу 1. На рисунке 3 значения энтальпии отсчитаны относительно основных состояний H_2 и LaH_2 при каждом значении давления, т.е. нормировка энтальпии представлена по способу 2 (аналогично [5]). На рисунке 3 представлена область значений $x = 0.75 \div 0.85$, соответствующая наиболее интересным значениям стехиометрии $LaH_9 \div LaH_{12}$.

Рассмотрены структуры гидридов лантана разной стехиометрии для трех значений давления 150, 175 и 200 ГПа. Прямое сравнение систем с разным числом атомов не целесообразно. Актуально сравнение для конфигураций с одинаковым числом атомов, но разной симметрией, т.е. сравнение по точкам вдоль вертикальных линий на рис. 2, 3. Например, на рисунке 3b при значении $x = 0.8$ имеется три точки для гидрида состава LaH_{10} (или La_2H_{20}). При данной стехиометрии наиболее предпочтительной (обладающей наименьшей энтальпией образования) является структура La_2H_{20} с низкой симметрией P-1, обозначенная треугольным маркером.

3.3. Обсуждение результатов. Из анализа рис. 2 и 3 можно сделать следующие выводы:

• Из рисунка 2 видно, что при $k = 6$ энергетически более выгодна структура, обладающая высокой симметрией, при этом величина энтальпии для систем, обладающих высокой симметрией, меньше энтальпии низкосимметричных структур только при $k = 6$.

• Для $k = 6$ структура с симметрией R-3m наиболее предпочтительна при обоих значениях давления, что соответствует [5].

• Из рисунка 3a при давлении 150 ГПа для $k = 9$ ($x \sim 0.78$) структура LaH_9 с симметрией C2/M и структура с низкой симметрией La_2H_{18} имеют практически одинаковое значение энтальпии.

• Для $k = 10$ при давлении 150 ГПа (рис. 3a) структура с низкой симметрией La_2H_{20} имеет значение энтальпии несколько меньшее, чем LaH_{10} с симметрией FM-3M и значительно меньшее, чем структура с симметрией C2/M. При давлении 200 ГПа (рис. 3) более предпочтительна структура La_2H_{20} с симметрией P1 в сравнении с LaH_{10} с симметрией FM-3M и структурой с симметрией C2/M.

• Для $k = 11$ и 12 структуры с симметрией P-1 наиболее предпочтительны при трех значениях давления.

• Для $k \approx 10$ (для $k = 9 \div 13$) структуры с низкой симметрией P1 (P-1) при указанных значениях давления отличаются по значению энтальпии незначительно (порядка $0.2 \div 0.4$ эВ, что приблизительно соответствует максимальной фононной частоте).

• Вероятно, что гидриды, для которых значения энтальпии образования больше нуля, должны быть энергетически невыгодны относительно исходных продуктов (La и H_2 – рис. 2 или LaH_2 и H_2 – рис. 3) при данном давлении.

На рисунке 4 представлена зависимость приведенного удельного объема (с вычитанием объемов атомов La и определением средней доли объема, оставшегося на один атом водорода) от числа атомов водорода на один атом лантана для различных гидридов лантана. На рисунке 4 горизонтальные линии соответствуют значениям удельного объема чистого металлического водорода с элементарной ячейкой, имеющей симметрию FDDD, при различных давлениях, указанных на вставке (данные взяты из работы [11]). Видно, что плотность по водороду, например, подсистемы гидрида La_2H_{24} соответствует плотности атомарного водорода при давлении порядка 400–500 ГПа. Объем, занимаемый одним атомом лантана, оценивался как $V = 4\pi R^3/3$, где радиус R (ионный радиус La) $= 1.06$ A [12].

4. Выбор наиболее предпочтительных структур. На основе результатов, представленных на рис. 2, 3, были отобраны несколько структур гидридов лантана с различной стехиометрией по содержанию водорода и разной симметрией (симметрия указана в скобках): LaH_{16} (P6MMM), La_2H_{32} (I4/mmm), LaH_{15} (C2/M), LaH_{12} (P6MMM), La_2H_{24} (P-1), La_2H_{22} (P-1), LaH_{10} (C2/M), LaH_{10} (FM-3M), LaH_{20} (P-1). Наиболее важным критерием отбора являлось наименьшее значение энтальпии при данном содержании водорода, также добавлен ряд структур с высокой симметрией, рассматривавшийся ранее при других давлениях.

Для наиболее детального рассмотрения выбраны структуры с высоким содержанием водорода $LaH_{10\pm x}$, где $x \approx -1 \div +2$ [3], что отвечает экспериментальным условиям, характеризующимся высокой степенью насыщения водородом.

Все высоко симметричные структуры гидридов оказались динамически неустойчивы в интервале давлений $P = 150 \div 200$ ГПа, т.е. фононный спектр содержал мнимые частоты, либо распадаются в режиме MD NPT.

Далее представлены результаты расчетов для La_2H_{24}, поскольку данная структура соответствует максимально возможному содержанию водорода ($x = 2$) в условиях работы [3] и обладает наиболее плотными цепочками квазимолекул водорода, а также рядом особенностей фононного спектра, благоприятными для проявления высокотемпературной сверхпроводимости.

Структуры La_2H_{16}, La_2H_{18}, La_2H_{20} и La_2H_{22} с "трубчатой" геометрией и цепочечным расположением квазимолекул водорода, но несколько другим в

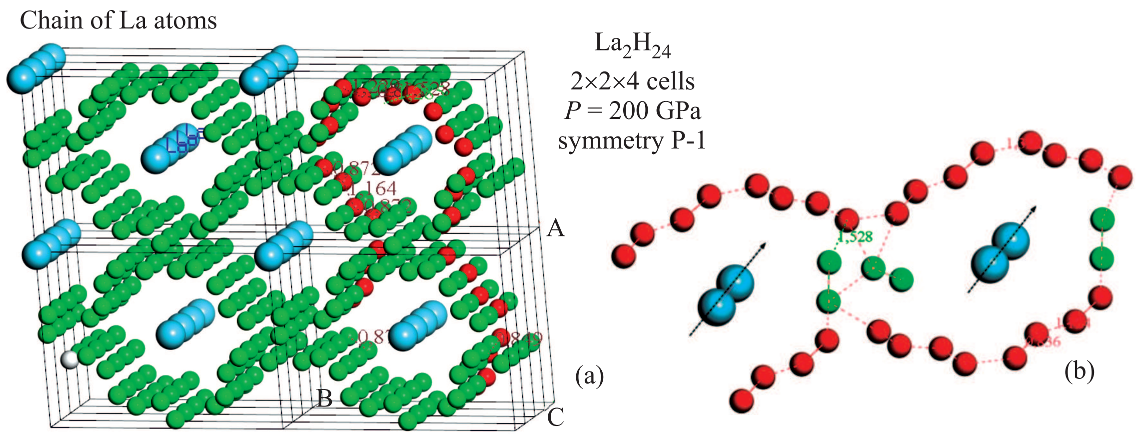

Рис. 5. (Цветной онлайн) (a) – Структура La_2H_{24} с симметрией P-1, показано 16 элементарных ячеек. Малые шарики – атомы H, выделена цепочка атомов H (темные шарики). (b) – Структура цепочек водорода – темные шарики. Светлые шарики – атомы водорода, связывающие цепочки

сравнении с La_2H_{24}, также соответствуют по стехиометрии работе [3] и попадают в интервал стехиометрий, реализующихся в экспериментальных условиях работы [4].

Эти структуры, однако, отвечают ситуации с меньшей степенью насыщения водородом и меньшей степени связанности между цепочками водорода, что приведет к меньшим значениям спектральной функции электрон-фононного взаимодействия в наиболее значимой (для проявления высоких значений температуры сверхпроводящего перехода) области частот и делает тем самым эти структуры менее предпочтительными по сравнению со структурой La_2H_{24}.

5. Анализ свойств гидрида La_2H_{24}.

5.1. Конфигурация структуры гидрида La_2H_{24}. Элементарная ячейка структуры La_2H_{24} с двумя многоэлектронными атомами, содержащая 24 атома водорода (рис. 5), обладает низкой симметрией P-1, что значительно увеличивает вычислительные затраты и требования к мощности ЭВМ.

Эта структура содержит элементы, подобные трубкам, связанным между собой. При давлении $P = 200$ ГПа наиболее близкие атомы водорода расположены на "поверхности трубок" в виде спиралей, но расположены не эквидистантно (особенность ван Хова размыта). В центре каждого такого элемента – цепочка атомов лантана (рис. 5a). На рисунке 5b представлена отдельная цепочка атомов водорода с неэквидистантным расположением атомов в ней (темные шарики), навитая на цилиндрическую поверхность с осью в виде цепочки атомов лантана. Этот элемент выделен из структуры, изображенной на рис. 5a. В линейной цепочке атомов лантана расстояние между атомами $d_2 = 2.59$ Å. Цепочки атомов La (на рис. 5a представлены большими шариками) создают, в том числе, низкочастотные изгибные колебания, в которых участвуют и цепочки атомов водорода.

Расстояние между атомами водорода в цепочках H изменяется в интервале $d_1 = 0.83 \div 1.17$ Å. Наименьшее расстояние $d_{\min} = 0.83$ Å соответствует квази-молекулам водорода, которые дают наибольшую частоту в спектре колебаний структуры. Цепочки разных ячеек связаны мостиковой группой атомов водорода $d_3 = 1.5$ Å (светлые малые шарики). Расстояние между цепочками порядка $d_2 = 2.59$ Å, расстояния в цепочке между атомами La.

На рисунке 6a показана обратная ячейка структуры La_2H_{24}, где красной линией (G-F-Q-Z-G) представлен k-путь, вдоль которого строятся дисперсионные зависимости для электронов и фононов, на рис. 6b – одна из трех зон электронного спектра, пересекающая уровень Ферми.

Атомы лантана влияют на эффективное перераспределение электронов на атомах водорода. Эффективный заряд атомов лантана составляет $Z_m(\mathrm{La}) \approx +3$ в интервале давлений $P = 100 \div 300$ ГПа. Различные атомы водорода приобретают дополнительный отрицательный заряд в интервале от $Z_m(\mathrm{H})_{\min} \approx -0.17$ до $Z_m(\mathrm{H})_{\max} \approx -0.31$, мало изменяющийся с давлением.

5.2. Фононный спектр гидрида лантана La_2H_{24}. Проведен расчет колебаний решетки гидрида лантана La_2H_{24} при трех значениях давления $P = 200$, 175, 150 ГПа. На рисунке 7 представлена дисперсия фононов при 175 ГПа. На рисунке 8 представлена плотность числа фононных состояний при $P = 200$, 175 и 150 ГПа.

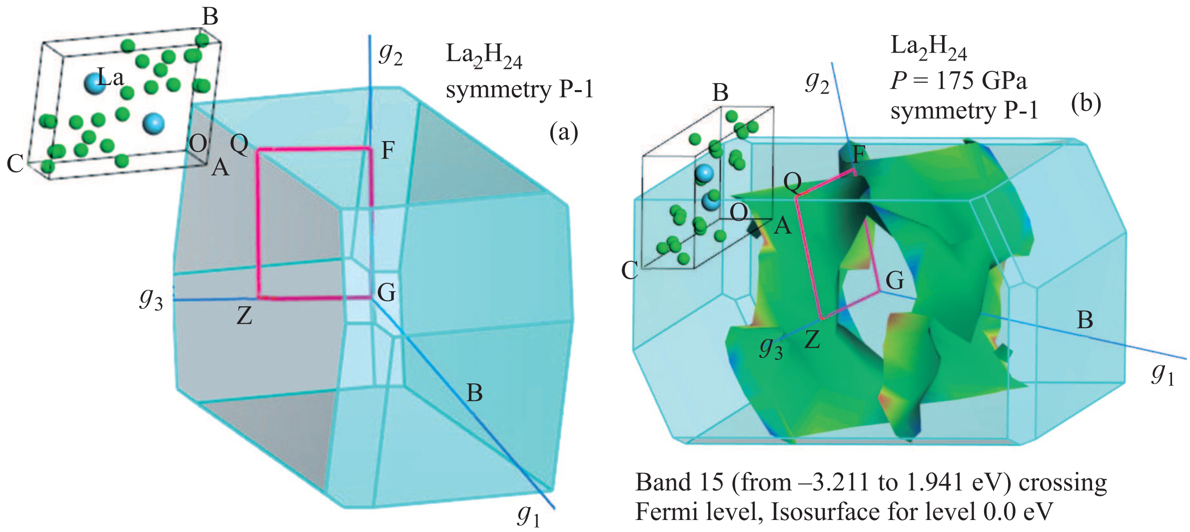

Рис. 6. (Цветной онлайн) (a) – Прямая и обратная ячейки структуры гидрида лантана La_2H_{24}. Красные линии (G-F-Q-Z-G) показывают k-путь, вдоль которого строятся дисперсионные зависимости для электронов и фононов. (b) – Одна из трех зон электронного спектра, пересекающая уровень Ферми

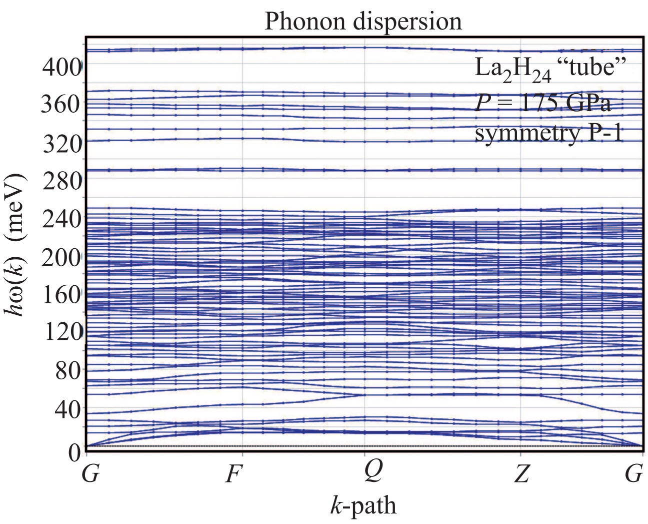

Рис. 7. (Цветной онлайн) Спектр фононных мод “трубчатого” гидрида лантана La_2H_{24} при давлении 175 ГПа

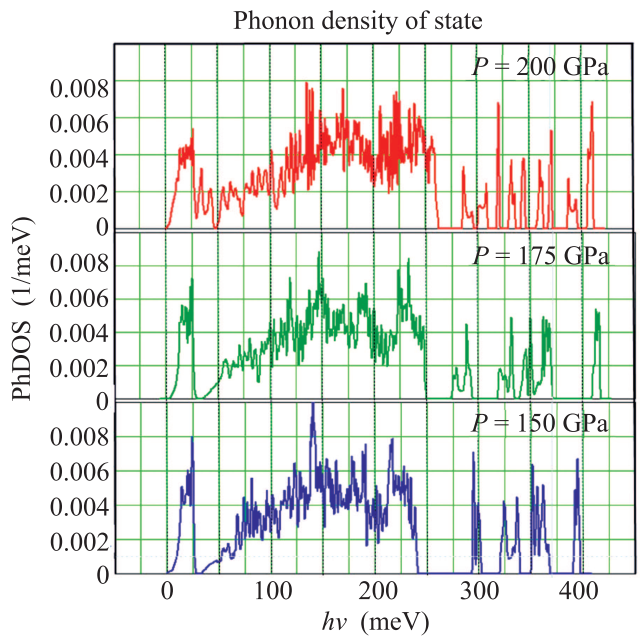

Рис. 8. (Цветной онлайн) Плотность числа фононных колебаний при давлении $P = 200$, 175 и 150 ГПа

Как видно из рис. 8, в фононном спектре гидрида лантана La_2H_{24} мнимых частот нет для указанных давлений. Плотность числа фононных состояний плавно возрастает в интервале $30 \div 250$ мэВ без заметных пустых “окон” по частоте колебаний. В области малых частот $0 \div 30$ мэВ цепочки водорода вовлечены в изгибные колебания цепочек лантана. Важным моментом является значение максимальной частоты порядка $\omega_{\max} = 420$ мэВ в данном соединении при давлении 175 ГПа, что больше значения $\omega_{\max} = 360$ мэВ для фазы FDDD металлического водорода [11]. Эта частота $\omega_{\max} = 420$ мэВ соответствует колебаниям квазимолекул водорода в цепочках.

Из сравнения результатов расчетов для давления 200, 175 и 150 ГПа (рис. 8) следует, что при отклонении давления от 175 ГПа в меньшую (150 ГПа) и большую сторону (200 ГПа) высокочастотные пики PhDOS смещаются к области меньших частот. Например, самый высокочастотный пик находится в области 390 мэВ для 150 ГПа и в области 410 мэВ для

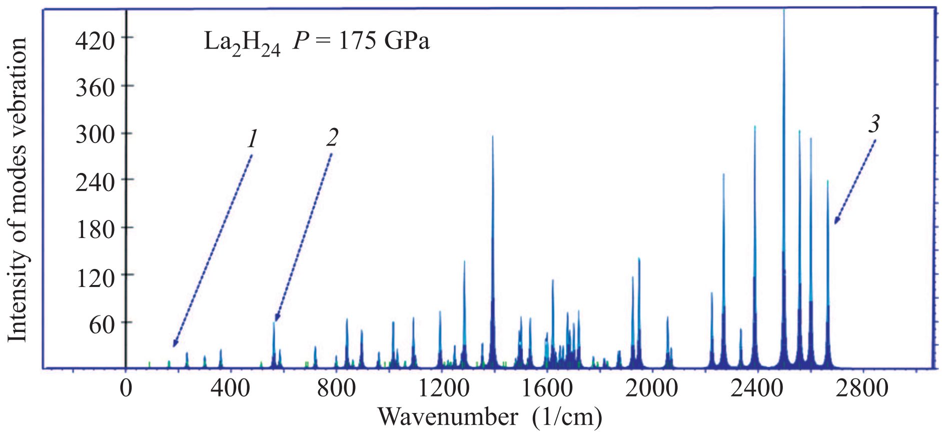

Рис. 9. (Цветной онлайн) Спектр мод колебаний и их интенсивность атомов La_2H_{24} при $P = 175$ ГПа

200 ГПа. В области частот $30 \div 250$ мэВ увеличение давления немного смещает пики спектра в область больших частот.

На рисунке 9 представлен спектр мод колебаний атомов La_2H_{24} при $P = 175$ ГПа и направлений векторов их смещений для ряда характерных мод (рис. 10). В области малых частот (рис. 10a соответствует моде 1 рис. 9) видны совместные смещения атомов лантана и атомов водорода в цепочках. При несколько больших частотах (рис. 10b соответствует моде 2 рис. 9) можно выделить моду колебаний атомов водорода вдоль цепочек. Вектора смещений локальных высокочастотных колебаний квази-молекул водорода в цепочках показаны на рис. 10c (соответствует моде 3 рис. 9).

5.3. Электронный спектр нормальной фазы гидрида лантана La_2H_{24}. Расчеты электронной зонной структуры и плотности числа показывают, что данная структура фазы La_2H_{24} является полуметаллом. На уровне Ферми пересечения зон нет вдоль k-пути (G-F-O-Z-G). В рамках всей ячейки Бриллюэна располагаются три зоны, пересекающие уровень Ферми, но не вдоль пути (G-F-O-Z-G) (рис. 6b).

Амплитуды плотности числа состояний электронов s и d типа на уровне Ферми практически одинаковы и мало изменяются в данном интервале давлений. С ростом давления в интервале 100–300 ГПа абсолютное значение уровня Ферми возрастает и меняется в интервале $E_F = 0.6-1.3$ эВ.

6. Заключение. Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Рассмотрены системы гидридов лантана La_mH_n с $m = 1$, 2 и $n = 6 \div 36$ с различной симметрией.

2. Структура фазы гидрида лантана La_2H_{24} с симметрией P-1 является одной из предпочтительных (обладает наименьшим значением энтальпии для данной стехиометрии) в интервале давлений 150–200 ГПа; данная структура является полуметаллом, атомы La "допируют" атомы водорода.

3. При давлении $P = 150 \div 200$ ГПа структура La_2H_{24} обладает "трубчатой" геометрией, наиболее близкие атомы водорода расположены на "поверхности трубок" в виде спиральных цепочек квазимолекул водорода, но не эквидистантных. В этой структуре реализуется высокая степень насыщения водородом и связи между цепочками.

4. Фаза La_2H_{24} с симметрией P-1 динамически устойчива в интервале давлений $P = 150 \div 200$ ГПа, поскольку спектр фононных нулевых колебаний не содержит мнимых частот.

5. Плотность числа фононных состояний La_2H_{24} плавно возрастает в интервале $20 \div 240$ мэВ без заметных пустых "окон" по частоте колебаний. В области малых фононных частот $0 \div 20$ мэВ цепочки водорода вовлечены в изгибные колебания цепочек лантана.

6. Максимальная частота фононов составляет $\omega_{max} = 420$ мэВ для давления 175 ГПа, что больше значения $\omega_{max} = 360$ мэВ для фазы FDDD металлического водорода [12]. Эта частота соответствует колебаниям квазимолекул водорода в цепочках.

7. Возможно сосуществование различных фаз гидридов лантана при большом содержании водорода из-за малой разницы величин энтальпии в интервале давлений $P = 150 \div 200$ ГПа с учетом высокой энергии нулевых колебаний.

8. Качественно соединение La_2H_{24} может быть охарактеризовано как металлический водород, стабилизированный вкраплениями ионов лантана.

9. Найденная нами структура является новой и открывает путь для исследования еще одного класса высокотемпературных соединений водорода, ста-

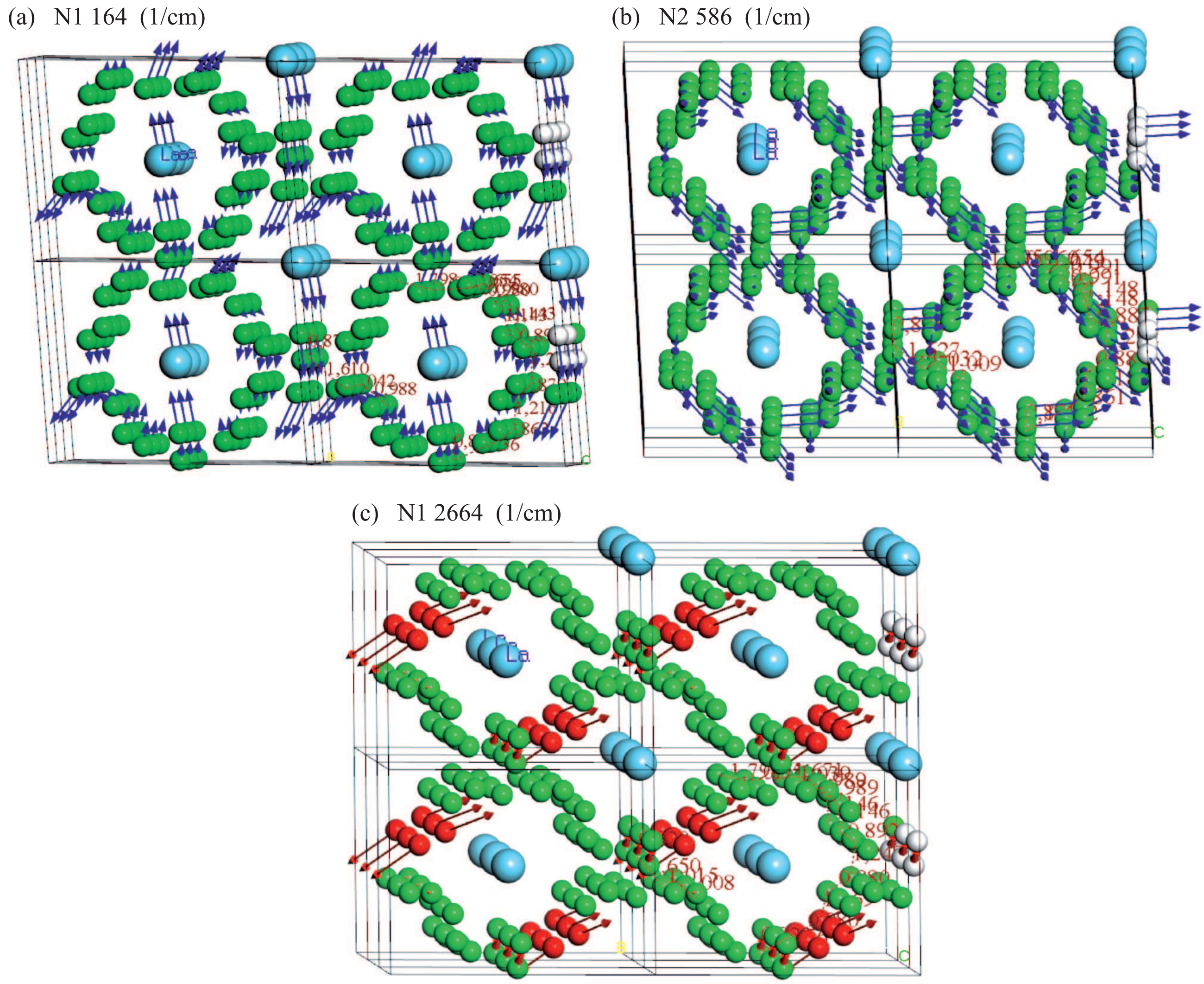

Рис. 10. (Цветной онлайн) Направления векторов смещений для ряда характерных мод, указанных на рис. 10. (a) – Совместные колебания атомов лантана и атомов водорода в цепочках. (b) – Колебания атомов водорода вдоль цепочек. (c) – Локальные высокочастотные колебания квази-молекул водорода в цепочках

бильных при существенно более низких давлениях, чем чистый металлический водород [12–15]. Обнаруженный новый класс соединений водорода может оказаться более перспективным, чем интенсивно исследуемый в настоящее время класс клатратов.

10. Сильное электрон-фононное взаимодействие, проявляющееся в исследуемых структурах, не является причиной динамической нестабильности кристаллической решетки [16].

Авторы благодарят Ю. Кагана за глубокое и всестороннее обсуждение данной работы.

Работа выполнена при поддержке проектом Повышения конкурентоспособности Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ" (контракт # 02.a03.21.0005, 27.08.2013) с использованием оборудования гранта # 14.Y26.31.0008 Министерства Образования и Науки Российской Федерации и центра коллективного пользования "Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса" Национально-исследовательский центр "Курчатовский институт" (субсидия Минобрнауки, идентификатор работ RFMEFI62117X0016), http://ckp.nrcki.ru/.

1. A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, Nature **525**, 73 (2015).
2. A. P. Drozdov, V. S. Minkov, S. P. Besedin, P. P. Kong, M. A. Kuzovnikov, D. A. Knyazev, and M. I. Eremets, arXiv:1808.07039.

3. M. Somayazulu, M. Ahart, A. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, and R. J. Hemley, Phys. Rev. Lett. **122**, 027001 (2019).
4. A. P. Drozdov, P. P. Kong, V. S. Minkov, S. P. Besedin, M. A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. Balakirev, D. Graf, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev, M. Tkacz, and M. I. Eremets, arXiv:1812.01561.
5. H. Liu, I. I. Naumov, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft, and R. J. Hemley, PNAS **114**, 6990 (2017).
6. L. Liu, Ch. Wang, S. Yi, K. W. Kim, J. Kim, and J.-H. Cho, arXiv:1811.08548.
7. F. Peng, Y. Sun, C. J. Pickard, R. J. Needs, Q. Wu, and Y. Ma, PRL **119**, 107001 (2017).
8. I. A. Kruglov, D. V. Semenok, R. Szczęśniak, M. Mahdi Davari Esfahani, A. G. Kvashnin, and A. R. Oganov, arXiv:1810.01113.
9. D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, S. D. Chakarova-Kack, V. R. Cooper, M. Dion, P. Hyldgaard, A. Kelkkanen, J. Kleis, L. Kong, Sh. Li, P. G. Moses, E. Murray, A. Puzder, H. Rydberg, E. Schroder, and T. Thonhauser, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
10. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al. (Collaboration), J. Phys.: Condens. Matter **29**, 465901 (2017).
11. N. N. Degtyarenko, E. A. Mazur, and K. S. Grishakov, JETP Lett. **105**(10), 664 (2017).
12. Ф. Х. Спеддинг, А. Х. Даан, *Редкоземельные металлы*, Металлургия, М. (1965), 610 с. [*The Rare Earths*, ed. by F. H. Spedding and A. H. Daane, Ames Laboratory, Iuwa State University, Published under t he Auspice of the American Society for Metals in Cooperation with the Office of Technical Information, United States Atomic Energy Commission, N.Y.; John Wiley & Sons, London (1961)].
13. E. G. Brovman, Yu. Kagan, and A. Kholas, Soviet Physics JETP **34**(6), 1300 (1972).
14. E. G. Brovman, Yu. Kagan, and A. Kholas, Soviet Physics JETP **35**(4), 783 (1972).
15. Yu. Kagan, V. V. Pushkarev, and A. Kholas, Soviet Physics JETP **46**(3), 511 (1977).
16. Е. Г. Бровман, Ю. М. Каган, УФН **112**(3), 369 (1974).