Письма в ЖЭТФ, том 104, вып. 5, с. 329 – 333

Устойчивая структура металлического водорода при давлении 500 ГПа

Н. Н. Дегтяренко, Е. А. Мазур[1)]

Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 6 июля 2016 г.
После переработки 22 июля 2016 г.

Первопринципный метод математического моделирования использован для расчета структурных, электронных, фононных и других характеристик металлической нормальной фазы водорода при давлении 500 ГПа. Показано, что металлический водород, имеющий решетку с симметриейячейки I41/AMD, является стабильной фазой при высоком гидростатическом давлении сжатия. Полученная структура обладает устойчивым относительно распада спектром фононов.

DOI: 10.7868/S0370274X16170070

1. Введение. В теоретической работе [1] по исследованию свойств металлического водорода предсказана высокая критическая температура сверхпроводимости $T_c \sim 200-400$ К. В соответствии с классическими расчетами Е.Г. Бровмана и Ю.М. Кагана [2–5] атомарная фаза водорода может быть метастабильной при понижении давления до атмосферного.

Как показано в работах [2–5], в широком диапазоне давлений при $T = 0$ существуют динамически стабильные анизотропные фазы металлического водорода. В интересующей нас области давлений $P \sim$ ~ 500 ГПа оказались выделенными вытянутые простые гексагональная и ромбоэдрическая структуры с одним атомом в элементарной ячейке. Используя современный DFT метод, мы хотим выявить другие динамически стабильные структуры металлического водорода. В настоящей работе мы демонстрируем существование динамически стабильной интересной фазы с решеткой белого олова (два атома в примитивной ячейке).

Достижение сверхпроводящего состояния в атомарном металлическом водороде или в водородосодержащих соединениях было бы важным как для понимания механизма высокотемпературной сверхпроводимости, так и, возможно, открыло бы пути достижения комнатной сверхпроводимости. Однако для превращения молекулярного водорода в металлический требуются гигантские давления порядка 400–500 ГПа, что лежит выше достижимых в настоящее время величин в технике высоких давлений. Проведение *ab-initio* расчетов для предсказания области давлений, в которой возможен синтез металлической фазы водорода, исследование его устойчивости и свойств в условиях высоких давлений является актуальной задачей. В этом направлении имеется значительное число работ [6–12]. Для расширения области возможных стабильных структур в настоящей работе рассмотрена фаза водорода симметрии белого олова при давлении, равном 500 ГПа, имеющая свой-

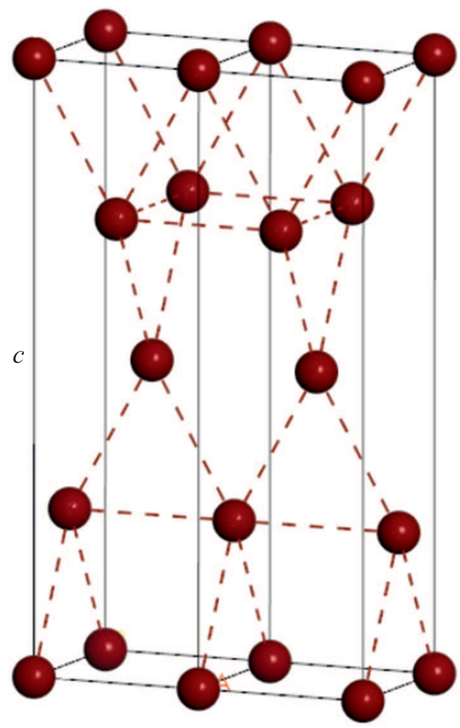

Рис. 1. (Цветной онлайн) Структура кристаллической фазы металлического водорода при гидростатическом давлении $P = 500$ ГПа

[1)]e-mail: eugen_mazur@mail.ru

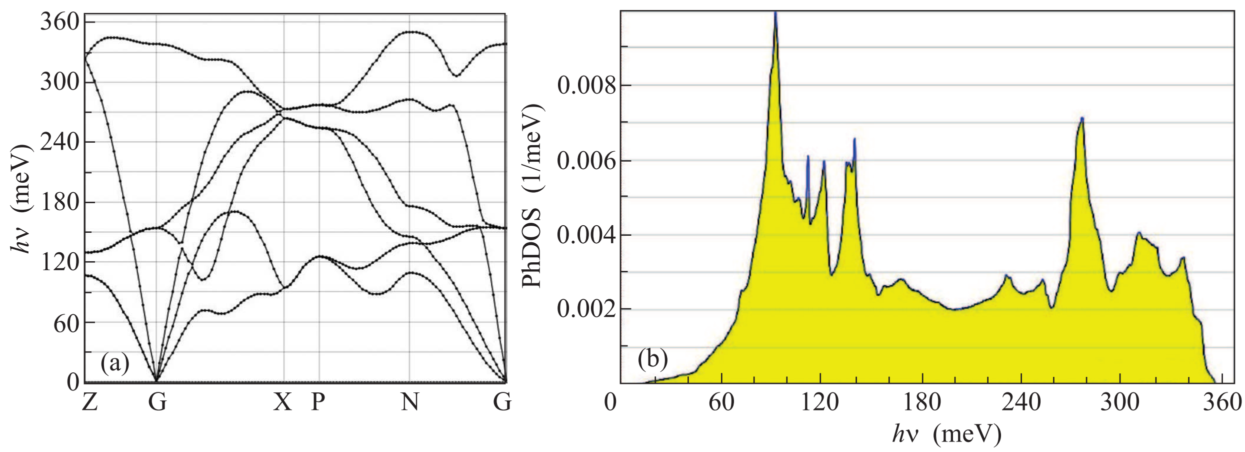

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Фононные дисперсионные зависимости вдоль пути в зоне Бриллюэна. (b) – Плотность числа фононных состояний $g_{Ph}(\nu)$ для структуры атомарного водорода, представленной на рис. 1 с симметрией I41/AMD при давлении $P = 500$ ГПа

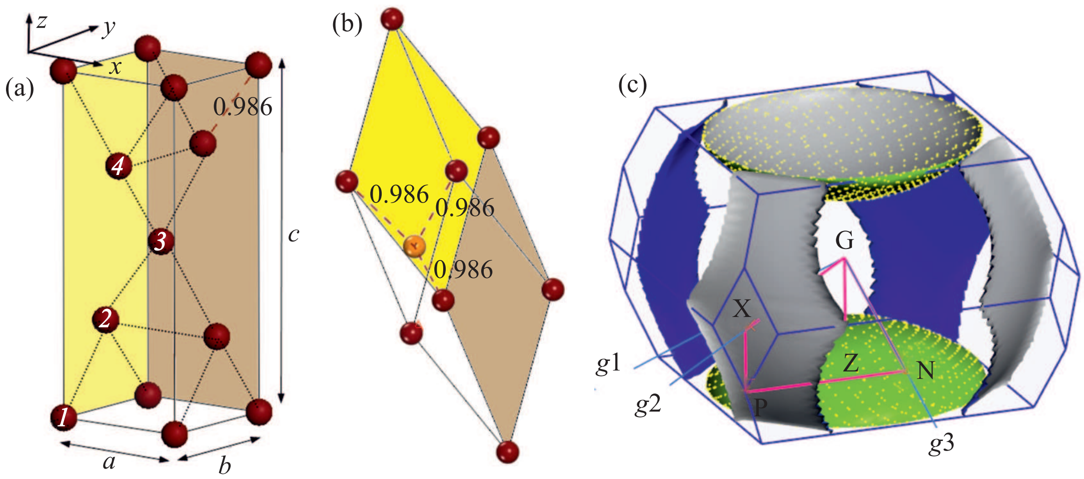

Рис. 3. (Цветной онлайн) Структура металлического водорода при давлении $P = 500$ ГПа. (a) – элементарная ячейка с симметрией I41/AMD с базисом из 4 атомов H. (b) – примитивная ячейка, содержащая 2 атома H. (c) – поверхности Ферми в первой зоне Бриллюэна обратного пространства

ства металличности, фононный спектр которой не содержит мнимых частот при указанном давлении.

2. Метод. Расчеты структурных, электронных и фононных характеристик периодических кристаллических структур водорода при давлении 500 ГПа проводились методом *ab-initio*. Использовано приближение DFT в рамках базиса плоских волн с применением корреляционного функционала GGA–PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) с псевдопотенциалом, сохраняющим норму. Все расчеты проводились в спинполяризованном приближении с целью адекватного сравнения рассчитанных значений энергии различных фаз. Для моделирования кристалла использовался метод суперячеек с периодическими граничными условиями. В расчетах фононных спектров применялся DFPT метод с расширенным числом элементарных ячеек в силу небольшой концентрации электронов.

3. Результаты. Для давления $P = 500$ ГПа в результате оптимизации параметров и геометрии решетки из принципа минимизации полной энергии получена структура, представленная на рис. 1. Результирующая симметрия данной структуры: I41/AMD.

Величина энтальпии H этой фазы составляет -9.819 эВ/атом. Удельная величина объема, приходящегося на один атом, составляет 1.149 Å^3/атом. Рассматриваемая фаза имеет металлический характер. Данная структура ранее была рассмотрена в работе [7], но без расчета фононного спектра. Результаты расчетов представлены на рис. 2. Из рис. 2a следует, что дисперсионная фононная зависимость вдоль пути в зоне Бриллюэна для исследуемой структуры не содержит мнимых частот, т.е. она является устойчивой, причем ее максимальные частоты достигают значений $h\nu_{\max} = 340$ мэВ.

Симметрия элементарной ячейки – I41/AMD. Параметры тетрагональной ячейки Браве, показанной на рис. 3а, для давления $P = 500$ ГПа: $a = b = 1.2193$ Å, $c = 3.0979$ Å; для давления $P = 450$ ГПа: $a = b = 1.2276$ Å, $c = 3.1784$ Å. Базис содержит 4 атома водорода с относительными координатами: H(1) – 0.000, 0.000, 0.000; H(2) – 0.000, 0.500, 0.250; H(3) – 0.500, 0.500, 0.500; H(4) – 0.500, 0.000, 0.750. Расчетная примитивная ячейка данной структуры и ее обратная ячейка представлены на рис. 3b, c. Примитивная объемно- центрированная (не по центру ячейки) ромбоэдрическая ячейка содержит два атома водорода. Число ближайших соседей равно трем. Равновесное расстояние для давления 500 ГПа равно $r_0 = 0.986$ Å, $r_s = 1.35$. В обратном пространстве присутствуют две поверхности Ферми, показанные на рис. 3 разной штриховкой.

Расчеты показывают, что в интервале давлений $P = 450{-}500$ ГПа график дисперсии фононов не содержит мнимых частот. При меньших давлениях появляются мнимые частоты, т.е. структура становится неустойчивой при декомпрессии (рис. 4).

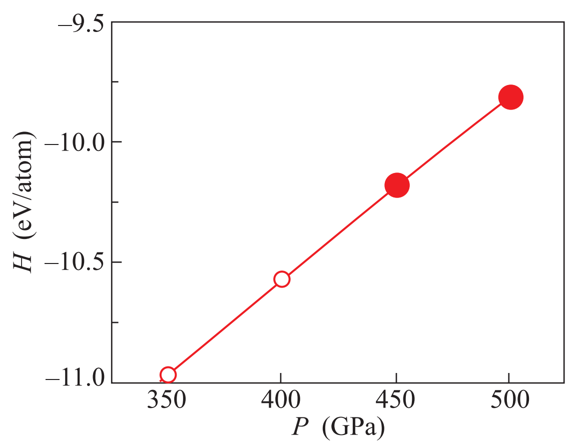

Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость энтальпии, приходящейся на один атом, от давления P для структуры с симметрией I41/AMD металлического водорода; заполненные символы соответствуют давлениям, при которых спектр фононов не содержит мнимых частот; пустые символы – присутствуют мнимые частоты

При уменьшении давления структура с симметрией I41/AMD металлического водорода остается устойчивой вплоть до значений давления порядка 450 ГПа. Расчеты при $P = 400$ и 350 ГПа показывают появление мнимых частот колебаний, но не в центральной точке G, а на отрезке между точками G и X обратного пространства. При уменьшении давления P энтальпия системы уменьшается линейно в данном диапазоне P, т.е. удельный объем на один атом водорода практически не меняется при этих давлениях (рис. 4). При давлении $P = 500$ ГПа значение энтальпии, приходящейся на один атом, составляет -9.8 эВ/атом, т.е. -0.72 Р/атом, что совпадает со значением из [6], рис. 5 процитированной работы.

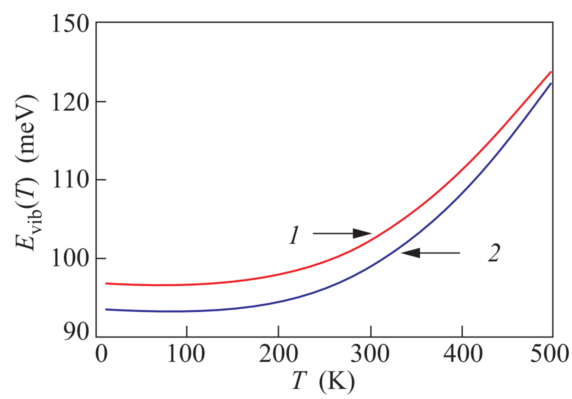

Рис. 5. (Цветной онлайн) Температурная зависимость колебательной энергии, приходящейся на один атом, для структуры с симметрией I41/AMD металлического водорода: *1* – $P = 500$ ГПа; *2* – $P = 450$ ГПа

Дисперсионная зависимость электронов и парциальная плотность числа s-электронных состояний подобны и меняются слабо. Подчеркнем, что найденный спектр получен для температуры $T = 0$ К. Расчет суммарной вибрационной энергии нулевых колебаний проведем исходя из графика плотности фононных колебаний $h_{\mathrm{Ph}}(\nu)$ (рис. 2b) по формуле:

$$E^0_{\mathrm{vib}} = \frac{1}{2}\sum_{\bar{q}} h\nu = \frac{1}{2}\int\limits_0^{h\nu_{\max}} n\nu\cdot g_{Ph}(\nu)d\nu.$$

Здесь суммирование проводится по всем волновым векторам в пределах зоны Бриллюэна. При давлениях P, равных 500 и 450 ГПа, вычисленное значение E^0_{vib} оказалось равным 193.4 и 186.6 мэВ, соответственно, т.е. с уменьшением давления спектр в среднем становится несколько мягче. Вибрационная энергия, приходящаяся на один атом, в два раза меньше и составляет 96.7 и 93.3 мэВ, что совпадает со значениями вибрационной энергии, найденными в [5] (рис. 4 процитированной работы при $r_s = 1.35$).

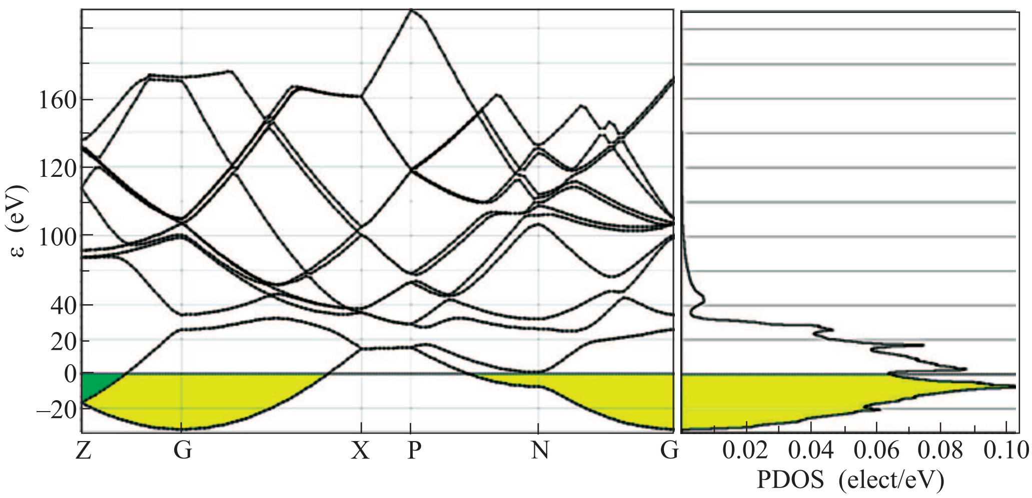

Рис. 6. (Цветной онлайн) Дисперсионная зависимость электронов и плотность числа электронных состояний PDOS для структуры с симметрией I41/AMD металлического водорода при давлении $P = 500$ ГПа

Была рассчитана температурная добавка, обусловленная колебаниями атомов, по формуле:

$$E_{\rm vib}(T) = \frac{1}{2}\sum_{\bar q} h\nu_{\bar q} + \int\limits_0^{h\nu_{\max}} \frac{h\nu \cdot g_{Ph}(\nu)}{(\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1)} d\nu.$$

На рис. 5 представлен график $E_{\rm vib}(T)$, приходящейся на один атом, при давлениях P, равных 500 и 450 ГПа, в интервале температур 0–500 K. Видно, что до $T \sim 200$ K величина температурной добавки к энтальпии системы остается постоянной.

На рис. 6 показана дисперсионная зависимость электронов и парциальная плотность числа электронных состояний PDOS. Уровень Ферми пересекает две зоны и находится вблизи минимума плотности числа электронных состояний. Этот факт указывает на необходимость поиска более благоприятных для сверхпроводимости стабильных фаз металического водорода, в которых уровень Ферми находился бы на пике плотности электронных состояний.

Топология изоповерхностей и распределение электронной плотности в реальном пространстве показана на рис. 7. При уменьшении давления P конфигурации этих изоповерхностей электронных состояний подобны и меняются также слабо в расчетном интервале P.

Заключение. При давлении порядка 450–500 ГПа структура атомарного водорода с симметрией I41/AMD является устойчивой металлической фазой.

Фононный спектр этой фазы не содержит мнимых частот и простирается до максимальной частоты порядка 340 мэВ. При снижении давления до 400 ГПа в фононном спектре появляются мнимые

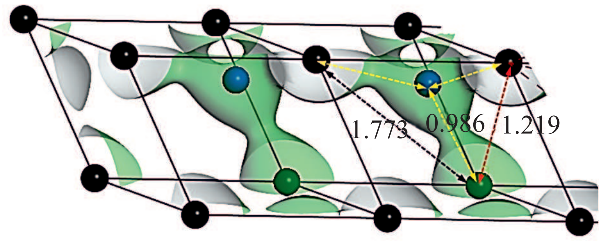

Рис. 7. (Цветной онлайн) Изоповерхности электронной плотности на уровне 1 электрон на Å^3 для структуры с симметрией I41/AMD металлического водорода при давлении $P = 500$ ГПа. Минимальное значение электронной плотности в пространстве между атомами порядка 0.5

частоты. При давлении $P = 500$ ГПа значение энтальпии, приходящейся на один атом, составляет -9.8 эВ/атом, т.е. -0.72 Р./атом, что совпадает со значением из [5], рис. 5 процитированной работы. Результаты для вибрационной энергии, приходящейся на один атом, при давлениях P равных 500 и 450 ГПа, совпадают со значениями вибрационной энергии, найденными в [5], рис. 4 процитированной работы, при $r_s = 1.35$. Полученные результаты создают предпосылки для поиска новых возможных структур металлического водорода, устойчивых в более широком диапазоне давлений.

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

Результаты работы докладывались на II Международной конференции по плазменным и лазерным исследованиям и технологиям, Москва, 25–27 января 2016 г.

1. N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **21**, 1748 (1968).
2. Yu. Kagan and E. G. Brovman, UFN **105**, 777 (1971).
3. E. G. Brovman, Yu. Kagan, and A. Holas, Sov. Phys. JETP **34**(6), 1300 (1972).
4. E. G. Brovman, Yu. Kagan, and A. Holas, Sov. Phys. JETP **35**(4), 783 (1972).
5. Yu. Kagan, V. V. Pushkarev, and A. Holas, Sov. Phys. JETP **46**(3), 511 (1977).
6. P. Dalley-Simpson, R. T. Howie, and E. Gregoryanz, Nature **529**, 63 (2016).
7. J. M. McMahon and D. M. Ceperley, Phys. Rev. Lett. **106**, 165302 (2011).
8. M. D. Knudson, M. P. Desjarlais, A. Becker, R. W. Lemke, K. R. Cochrane, M. E. Savage, D. E. Bliss, T. R. Mattsson, and R. Redmer, Science Report **348**, 6242 (2015).
9. L. Hanyu, Zh. Li, C. Wenwen, and M. Yanming, J. Chem. Phys. **137**, 074501 (2012).
10. I. I. Naumov, R. J. Hemley, R. Hoffmann, and N. W. Ashcroft, J. Chem. Phys. **143**, 064702 (2015).
11. M. I. Eremets, I. A. Troyan and A. P. Drozdov, arXiv: 1601.04479v1 (2016).
12. M. Zaghoo, A. Salamat, and I. F. Silvera, arXiv: 1504.00259v1 (2015).