Письма в ЖЭТФ, том 110, вып. 3, с. 184 – 189

Метастабильный проводящий кристаллический водород при высоких давлениях

И. М. Саитов[1)]

Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

Поступила в редакцию 26 июня 2019 г.
После переработки 26 июня 2019 г.
Принята к публикации 4 июля 2019 г.

Квантовый метод молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности (ТФП) применяется для расчета уравнения состояния, парной корреляционной функции (ПКФ) и статической электропроводности твердого водорода в области образования проводящей фазы. Обнаружен гистерезис зависимости давления от плотности при температуре 100 К при сжатии и последующем растяжении. Перекрытие ветвей изотермы молекулярной и немолекулярной фазы твердого водорода соответствует области существования метастабильных состояний. Величина данной области 275 ГПа. Показана возможность существования проводящего немолекулярного кристаллического водорода с симметрией $P2_1/c$ при растяжении до давления 350 ГПа.

DOI: 10.1134/S0370274X19150098

1. Введение. Возможность образования моноатомного кристаллического водорода при давлениях выше 25 ГПа была впервые теоретически предсказана в работе Вигнера и Хантингтона 1935 г. [1]. Предполагалось, что молекулы водорода распадаются, образуя объемно-центрированную кристаллическую решетку. В дальнейшем было проведено достаточно большое количество экспериментальных и теоретических работ, продемонстрировавших возможность образования металлического водорода при давлениях не ниже 400 ГПа, что заметно превышает значение, предсказанное в [1]. Как было показано в работах [2–5] атомарный металлический водород при температуре $T = 100$ К может существовать в метастабильном состоянии вплоть до атмосферного давления.

Образование металлического водорода в эксперименте предположительно наблюдалось в работе [6], где обнаружено возникновение металлического блеска при статическом сжатии в алмазных наковальнях до давления 495 ГПа при температурах 5.5 и 83 К. Причем, значение давления перехода в металлическую фазу не зависело от температуры в заданном диапазоне. Первопринципные методы расчета, основанные на методах Монте-Карло, а также теория функционала плотности (ТФП), предсказывают возможные структуры моноатомного твердого водорода заметно более сложные в сравнении с объемно-центрированной кубической решеткой. Так согласно работам [7, 8], наиболее вероятной структурой металлического водорода является тетрагональная решетка с симметрией $I4_1$/amd. Показано, что данная структура устойчива при давлениях выше 450 ГПа [9]. Свойства твердого водорода со структурой $I4_1$/amd исследовались также в [10]. В [11] показано, что орторомбическая структура атомарного металлического водорода с голоэдрической FDDD симметрией ячейки является устойчивой при расширении вплоть до давления 350 ГПа. В работах [7–11] был использован метод, основанный на поиске и оптимизации статических структур в рамках ТФП, с отбором полученных кристаллических решеток на основе сопоставления свободных энергий. Для исследования устойчивости выбранных конфигураций проводился также анализ фононного спектра.

Динамика изменения структуры твердого водорода при температурах 200 и 414 К при сжатии в диапазоне давлений от 250 до 500 ГПа исследуется в работе [12] в рамках метода ТФП с молекулярной динамикой на интегралах по траекториям. В качестве начальных конфигураций используются различные структуры твердого водорода, предсказанные в [13], включая моноклинную структуру с симметрией C2/c с 24 атомами водорода в элементарной ячейке, которая является наиболее устойчивой при давлении 300 ГПа. Получен переход молекулярного твердого водорода в атомарную фазу вдоль молекулярной динамической траектории. Обнаружено увеличение электропроводности уже при давлении 350 ГПа, где водород остается молекулярным. По-

1)e-mail: saitovilnur@gmail.com

казана возможность существования молекулярного проводящего водорода.

Молекулярно-динамическое моделирование изменения структуры твердого водорода при температуре 100 К исследовалась также в [14, 15]. Рассматривалось сжатие водорода, начиная от плотности $1.14\,\text{г/см}^3$ и давления 302 ГПа. При значении плотности $1.45\,\text{г/см}^3$ вдоль молекулярно-динамической траектории наблюдается образование орторомбической структуры молекулярной твердого водорода с группой симметрии Cmca-4. Причем полученная фаза молекулярного водорода является проводящей. Возможность образования молекулярного металлического твердого водорода с симметрией Cmca-4 была впервые продемонстрирована в работе [16]. При значении плотности $1.563\,\text{г/см}^3$ происходит распад молекул водорода, который проходит через промежуточную структуру Cmca. Пять протонов образуют квазитетраэдр, состоящий из двух треугольников с общим центром. Четыре расстояния от центрального протона равны 0.92 Å, как в ионе H_3^+, и не меняются при дальнейшем увеличении плотности до $2.1\,\text{г/см}^3$.

В настоящей работе проводится расчет зависимости давления от плотности водорода при температуре 100 К в рамках ТФП. Рассматривается релаксация структуры при сжатии и растяжении при различных значениях начальной плотности, с целью обнаружения области существования метастабильных состояний молекулярного и немолекулярного водорода. Исследуется динамика изменения структуры твердого водорода на основе анализа парной корреляционной функции (ПКФ) при сжатии и растяжении вдоль изотермы. Проводится также расчет статической электропроводности.

2. Метод расчета. Применяется квантовый метод молекулярной динамики в рамках ТФП. Для расчетов используется пакет VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [17–20]. Расчеты проводятся в области плотностей водорода от 1.14 до $1.8\,\text{г/см}^3$, где наблюдается фазовый переход согласно данным эксперимента [7]. Количество частиц в расчетной ячейке, находящейся в периодических граничных условиях, 192. Начальная конфигурация является моноклинной с симметрией C2/c с 24 атомами водорода в элементарной ячейке.

Траектории частиц рассчитываются интегрированием классических уравнений движения Ньютона с силами, найденными по теореме Гельмана–Фейнмана. В течение первых 1000 шагов система выводится на равновесие. На равновесном участке траектории проводится расчет протон-протонных ПКФ и давления на каждом шаге по времени. Результаты усредняются по набору равновесных ионных конфигураций. В зависимости от плотности частиц в расчетной ячейке траектории насчитывают от 10000 до 20000 шагов с шагом 0.5 фс, внутри которых выделяется от 1000 до 2000 конфигураций, по которым усредняются ПКФ. Расчеты проводятся для канонического ансамбля. Температура ионов регулируется посредством термостата Нозе–Хувера [21, 22]. Равная ей температура электронов задается как параметр распределения Ферми–Дирака, определяющего заселенность электронных уровней. Для выбранного набора конфигураций (около 10 конфигураций для заданной плотности) проводится расчет электропроводности по формуле Кубо–Гринвуда [23, 24].

Данная процедура проводится последовательно для набора плотностей. В качестве начальных плотностей были выбраны следующие значения 1.14, 1.565 и 1.45 г/см^3. Последующие плотности получаются изотропным сжатием либо растяжением начальной ячейки, созданной для заданных трех значений плотности. Равновесные структуры, обсуждаемые ниже, образуются в процессе релаксации молекулярно-динамической траектории при постоянном объеме и температуре. Группы симметрии полученных структур определяются с использованием кода FINDSYM [25].

Для обменно-корреляционной части функционала электронной плотности вводится приближение обобщенных градиентов (GGA – *generalized gradient approximation*). Используемая параметризация функционала для расчета давления и ПКФ–PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [26]. Для расчета электропроводности используется функционал HSE (Heyd–Scuseria–Ernzerhof) [27], обменная часть которого содержит три четверти обмена PBE и четверть обмена Харти–Фока, что позволяет более точно рассчитывать величину щели между валентной зоной и зоной проводимости. Электрон-ионное взаимодействие описывается посредством потенциала спроектированных присоединенных волн. Решение системы уравнений Кона–Шема находится в виде суперпозиции плоских волн. Энергия обрезания базиса плоских волн выбиралась равной 1200 эВ. Число **k**-точек в зоне Бриллюэна выбиралось равным 27, что обеспечивает сходимость давления. Сходимость электропроводности достигается для **k**-сетки $12 \times 12 \times 12$.

3. Уравнение состояния. Результат расчета зависимости давления P от плотности ρ при температуре 100 К представлены на рис. 1. Квадраты, соединенные линией *1*, соответствуют молекулярному кристаллическому водороду. Круги, соединенные ли-

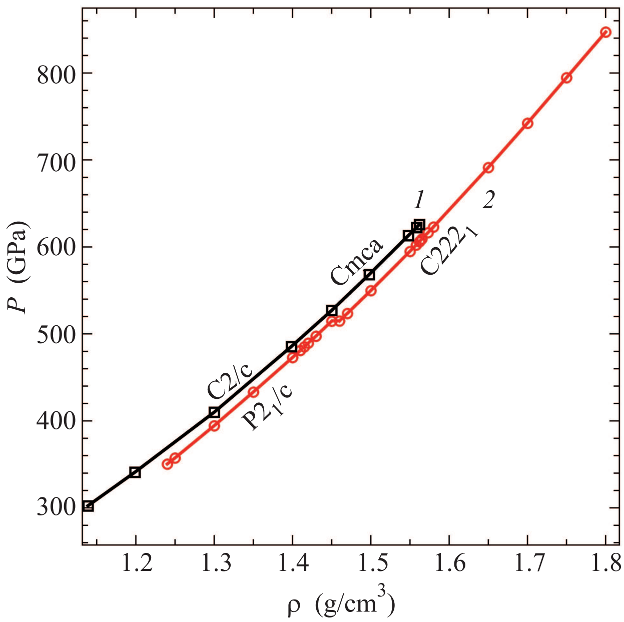

Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимость давления P от плотности ρ при $T = 100$ К: *1* – молекулярная фаза, *2* – немолекулярная фаза твердого водорода

нией *2*, – немолекулярный твердый водород. Точки на линии *1* были получены при сжатии моноклинной структуры с симметрией C2/c с начальной плотностью 1.14 г/см^3 и последующей релаксации при постоянном объеме. В диапазоне плотностей от 1.14 до 1.45 г/см^3 водород остается в молекулярном состоянии и сохраняет моноклинную структуры C2/c. При значении плотности 1.45 г/см^3 водород также остается молекулярным, однако при этом происходит изменение структуры с моноклинной на орторомбическую с группой симметрии Cmca с 4-мя атомами в элементарной ячейке. Значение электропроводности при плотности 1.45 г/см^3 равно 1200 (Ом $\cdot$ см)$^{-1}$, что указывает на то, что данная фаза молекулярного кристаллического водорода является проводящей, значение электропроводности согласуется с результатом [12]. Возможность существования данной структуры металлического молекулярного водорода была показана в работах [11–16] при статической оптимизации структур водорода в рамках ТФП. Следует заметить, что данный переход является структурным, так как в данном случае не наблюдается скачка плотности.

Как было показано в работах [14, 15], при сжатии до плотности 1.563 г/см^3 происходит распад молекул водорода, сопровождаемый увеличением электропроводности до значения 85900 (Ом $\cdot$ см)$^{-1}$. Структура полученной немолекулярной фазы водорода является орторомбической с симметрией C222$_1$. При переходе в немолекулярное состояние происходит резкое уменьшение давления от 625 до 607 ГПа, что может указывать на метастабильность молекулярной структуры Cmca-4 при плотности 1.562 г/см^3 и возможный скачок объема при переходе. На рисунке 2a показан пример зависимости давления от времени при сжатии от начальной структуры C2/c с плотностью 1.14 г/см^3 до плотности 1.57 г/см^3. На участке, соответствующем выводу системы на равновесие при $t < 1$ пс, происходит переход от структуры C2/c к Cmca-4. При $t > 4.5$ пс происходит резкое уменьшение давления с 635 до 613 ГПа, соответствующее линии *2* на рис. 1. При этом происходит образование немолекулярной структуры с симметрией C222$_1$. Таким образом, вдоль молекулярно-динамической траектории наблюдается переход от молекулярной фазы кристаллического водорода с симметрией C2/c к немолекулярной C222$_1$ через молекулярную Cmca-4.

При сжатии от $\rho = 1.14$ г/см^3 до $\rho > 1.573$ г/см^3 происходит постепенное разрушение кристаллической структуры. Поэтому в качестве новой начальной конфигурации была выбрана структура, полученная при сжатии до $\rho = 1.565$ г/см^3 с симметрией C222$_1$. Структура с заданной симметрией остается устойчивой при сжатии от 1.565 до 1.8 г/см^3 и соответствующего данной плотности давления 847 ГПа, а также при растяжении до $\rho = 1.46$ г/см^3 и $P = 514$ ГПа. Таким образом, в диапазоне давлений от 514 до 625 ГПа возникает разность плотностей между немолекулярной и молекулярной фазами кристаллического водорода, равная $\Delta\rho = 0.03$ г/см^3.

При расширении до плотности $\rho = 1.45$ г/см^3 и давления $P = 514$ ГПа происходит изменение симметрии структуры немолекулярной фазы водорода с орторомбической C222$_1$ на моноклинную P2$_1$/c, сопровождающееся скачком плотности $\Delta\rho = 0.01$ г/см^3. Структура P2$_1$/c остается устойчивой при расширении до плотности $\rho < 1.41$ г/см^3. Как показано на рис. 2b, при $\rho = 1.41$ г/см^3 происходит резкое возрастание давления от 481 до 494 ГПа (соответствует линии *1* на рис. 1). сопровождающееся образованием молекул водорода. Следует заметить, что при этом образуется структура с симметрией Cmca-4, а не с C2/c, что тем не менее соответствует области устойчивости Cmca-4 согласно [16].

В качестве начальной конфигурации была также выбрана структура с симметрией P2$_1$/c, получаемая при расширении структуры C222$_1$ до $\rho = 1.45$ г/см^3. Таким образом, удалось продлить немолекулярную ветвь 2 до плотности 1.24 г/см^3 и давления 350 ГПа. При дальнейшем расширении происходит переход в молекулярное состояние, аналогичный представлен-

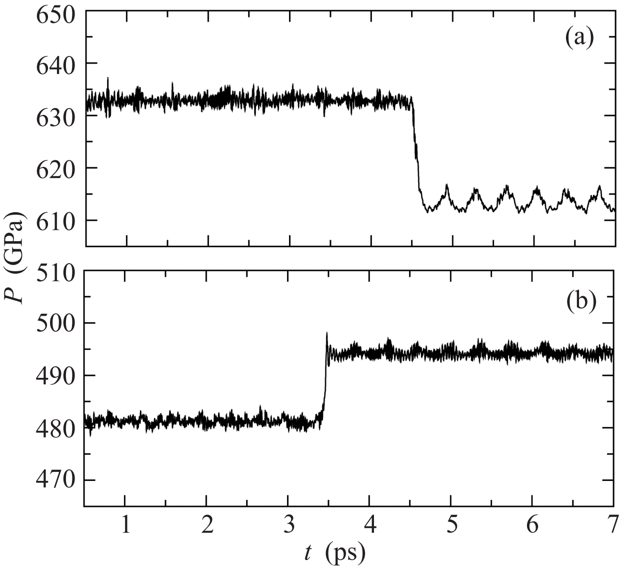

Рис. 2. Зависимость давления от времени при плотности: (a) – 1.57 г/см^3, (b) – 1.41 г/см^3

ному на рис. 2b. В диапазоне давлений от 350 до 514 ГПа возникает разность плотностей между немолекулярной и молекулярной фазами кристаллического водорода, равная $\Delta\rho = 0.02$ г/см^3.

Исходя из диапазона метастабильности, можно приблизительно оценить равновесное значение давления перехода из молекулярной в немолекулярное состояние как среднее значение $P = 487.5$ ГПа, что достаточно близко к экспериментальному значению 495 ГПа [6]. Следует заметить, что при фазовом переходе в проводящее состояние во флюиде водорода возникает профиль изотермы [28], аналогичный представленному на рис. 1.

4. Структура метастабильного немолекулярного водорода. При сжатии начальной структуры с плотностью 1.14 г/см^3 до значений плотности выше 1.562 г/см^3 происходит распад молекул водорода. Характерное пространственное расположение атомов в полученной структуре при плотности 1.565 г/см^3 показано на рис. 3a. Как было упомянуто ранее, данная структура является орторомбической с симметрией C222$_1$. При этом первый пик ПКФ смещается от расстояния 0.74 до 0.92 Å, как видно из рис. 3b. Первый пик ПКФ сохраняется на расстоянии 0.92 Å при сжатии до плотности 2.1 г/см^3, начиная с которой данное характерное расстояние начинает совпадать со средним межатомным расстоянием.

Пространственное расположение атомов в данной структуре и ПКФ при $\rho = 1.45$ г/см^3 показаны на рис. 4a и b, соответственно. В полученной моноклинной структуре с симметрией P2$_1$/c у каждой частицы три ближайших соседа в отличие от структуры с симметрией C222$_1$, где количество ближайших соседей равно 4. Однако, минимальное расстояние между частицами (первый пик ПКФ на рис. 4b) равно $a = 0.92$ Å так же, как и в C222$_1$. Как было показано в работе [15], в фазе со структурой C222$_1$ существует два характерных расстояния в первой сфере равные $c = 1.41$ Å и $d = 1.72$ Å, соответствующие второму и третьему пику ПКФ на рис. 3b. При образовании структуры с симметрией P2$_1$/c данные пики сливаются, образуя второй пик ПКФ на расстоянии $b = 1.46$ Å. Следует также заметить, что расстояние $a = 0.92$ Å точно совпадает с межатомном расстоя-

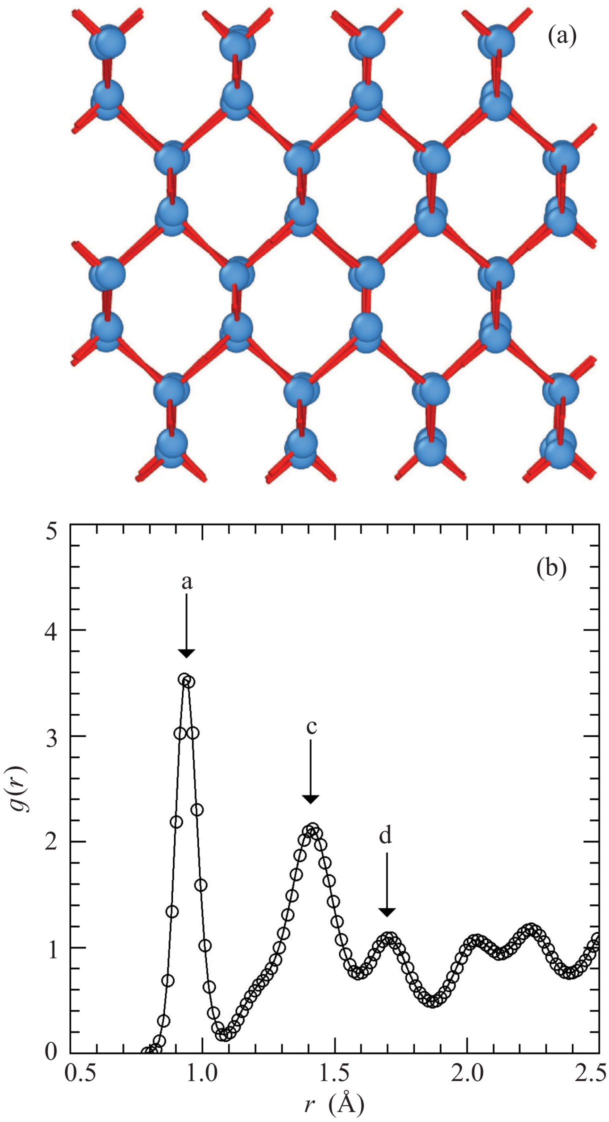

Рис. 3. (Цветной онлайн) Структура немолекулярного твердого водорода с симметрией C222$_1$ при плотности 1.57 г/см^3: (a) – пространственное расположение атомов, (b) – парная корреляционная функция

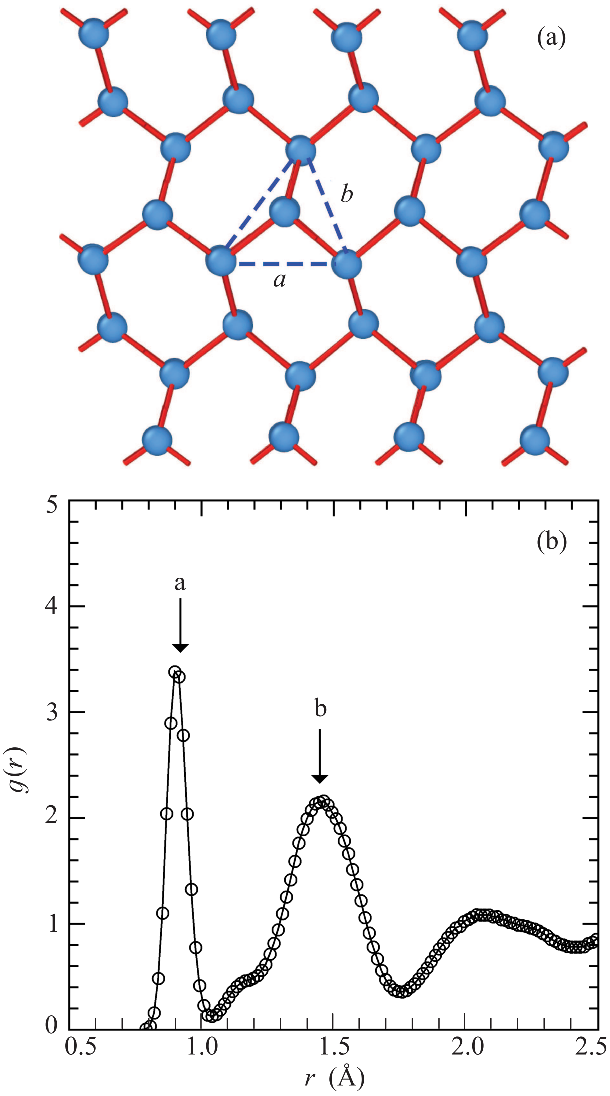

Рис. 4. (Цветной онлайн) Структура немолекулярного твердого водорода с симметрией $P2_1/c$ при плотности 1.45 г/см^3: (a) – пространственное расположение атомов, (b) – парная корреляционная функция

нием в ионе H_3^+. Исходя из предполагаемого расположения равновесного давления фазового перехода, структура с симметрией $P2_1/c$ полностью лежит в метастабильной области при понижении давления.

Заключение. Квантовый метод молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности был применена в работе для расчета зависимости давления твердого водорода от плотности при температуре 100 K и исследования динамики изменения структуры при сжатии, начиная от плотности 1.14 г/см^3 и последующем растяжении.

Обнаружен гистерезис зависимости давления от плотности при сжатии и растяжении в диапазоне давлений от 350 до 625 ГПа, соответствующий области существования метастабильных состояний молекулярного и немолекулярного твердого водорода. Таким образом, величина области метастабильности $\Delta P = 275$ ГПа. Получена оценка равновесного давления перехода в немолекулярное состояние $P = 487.5$ ГПа.

При расширении до плотности 1.45 г/см^3 наблюдается образование промежуточной немолекулярной фазы с моноклинной структурой с симметрией $P2_1/c$. Данная структура соответствует метастабильному немолекулярному твердому водороду при понижении давления до 350 ГПа.

Расчеты проведены на кластерах Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН и кластере K-100 Института прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследовании? по гранту # 19-08-01135.

1. E. Wigner and H. B. Huntington, J. Chem. Phys. **3**, 764 (1935).
2. Ю. Каган, Е. Г. Бровман, УФН **105**, 777 (1971).
3. Е. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас, ЖЭТФ **61**, 2429 (1971).
4. Е. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас, ЖЭТФ **62**, 1492 (1972).
5. Ю. Каган, Е. Г. Бровман, А. Холас, ЖЭТФ **73**, 967 (1977).
6. R. Dias and I. F. Silvera, Science **355**, 715 (2017).
7. J. M. McMahon and D. M. Ceperley, Phys. Rev. Lett. **106**, 165302 (2011).
8. S. Azadi, B. Monserrat, W. M. C. Foulkes, and R. J. Needs, Phys. Rev. Lett. **112**, 165501 (2014).
9. Н. Н. Дегтяренко, Е. А. Мазур, Письма в ЖЭТФ **104**(5), 329 (2016).
10. Н. А. Кудряшов, А. А. Кутуков, Е. А. Мазур, Письма в ЖЭТФ **104**(7), 488 (2016).
11. Н. Н. Дегтяренко, Е. А. Мазур, К. С. Гришаков, Письма в ЖЭТФ **105**(10), 624 (2017).
12. G. Rillo, M. A. Morales, D. M. Ceperley, and C. Pierleoni, J. Chem. Phys. **148**, 102314 (2018).
13. C. J. Pickard and R. J. Needs, Nature Phys. **3**, 473 (2007).
14. Г. Э. Норман, И. М. Саитов, ДАН **481**(3), 250 (2018).
15. Г. Э. Норман, И. М. Саитов, ДАН **485**(6), 27 (2019).
16. A. F. Goncharov, J. S. Tse, H. Wang, J. Yang, V. V. Struzhkin, R. T. Howie, and E. Gregoryanz, Phys. Rev. B **87**, 024101 (2013).
17. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
18. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994).

19. G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
20. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
21. S. Nose, J. Chem. Phys. **81**, 511 (1984).
22. W. G. Hoover, Phys. Rev. A **31**, 1695 (1985).
23. R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 570 (1957).
24. D. A. Greenwood, Proc. Phys. Soc. **71**, 585 (1958).
25. H. T. Stokes and D. M. Hatch, J. Appl. Cryst. **38**, 237 (2005).
26. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**(18), 3865 (1996).
27. J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003).
28. G. E. Norman, I. M. Saitov, and R. A. Sartan, Contrib. Plasma Phys. **59**(6), e201800173 (2019).