

УДК 539.21

## ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВОДОРОДА ПРИ ПЕРЕХОДЕ В ПРОВОДЯЩЕЕ СОСТОЯНИЕ ПРИ СЖАТИИ

Г. Э. Норман<sup>1,2,3,\*</sup>, И. М. Сайтов<sup>1,2,3</sup>

Представлено академиком РАН В. В. Бражкиным 04.12.2018 г.

Поступило 04.12.2018 г.

В рамках теории функционала плотности исследовано изменение структуры твёрдого водорода при сжатии вдоль изотермы 100 К в области перехода в проводящее состояние. Рассчитаны давление, парная корреляционная функция протонов, плотность электронных состояний и электропроводность в диапазоне плотностей водорода от 1,14 до 2,11 г/см<sup>3</sup>. Обнаружен переход моноклинной структуры молекулярного твёрдого водорода в ромбоэдрическую с симметрией  $Tmca$  с 12 атомами водорода в элементарной ячейке. При этом наблюдается увеличение электропроводности, хотя водород остаётся молекулярным. При сжатии до плотности 1,563 г/см<sup>3</sup> наблюдается распад молекул водорода. Элементарная ячейка, возникающий при этом, — квазитетраэдр, образован пятью протонами с расстоянием 0,92 Å от центрального протона до четырёх остальных.

*Ключевые слова:* твёрдый водород, теория функционала плотности, парная корреляционная функция, плотность состояний, фазовый переход.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524856676-681>

Предположение о возможности перехода диэлектрического твёрдого водорода в металлическое состояние в области высоких давлений было выдвинуто в работе Вигнера и Хантингтона 1935 г. Была получена оценка минимального давления при нулевой температуре в 25 ГПа, при котором происходит распад молекул водорода и образование моноклинной структуры с объёмно-центрированной кристаллической решёткой. В дальнейшем было проведено достаточно большое количество экспериментальных и теоретических работ на эту тему [1–12].

Образование металлического водорода в эксперименте предположительно наблюдалось в работе [3], где проводилось исследование отражательной способности твёрдого водорода при статическом сжатии в алмазных наковальнях при температурах 5,5 и 83 К. При достижении давления в 495 ГПа было обнаружено резкое увеличение коэффициента отражения водорода, что интерпретировалось как переход в металлическую фазу. При этом в эксперименте [4] было показано, что водород может переходить в металлическое состояние при более низких

давлениях (около 270 ГПа) при температуре 295 К. Однако при этом полученное состояние оказывается достаточно близко к линии плавления.

Первопринципные методы расчёта, основанные на методах Монте-Карло, а также теории функционала плотности (ТФП), предсказывают возможные структуры моноклинной твёрдого водорода, заметно более сложные в сравнении с объёмно-центрированной кубической решёткой. Так, согласно работам [5, 6], наиболее вероятной структурой металлического водорода является тетрагональная структура с группой симметрии  $I4_1/amd$ . Показано, что данная структура устойчива при давлениях выше 450 ГПа [7]. Свойства твёрдого водорода со структурой  $I4_1/amd$  исследовались также в [8].

В работе [9] предсказана орторомбическая структура атомарного металлического водорода с голоэдрической (FDDD) симметрией ячейки, являющаяся стабильной фазой в диапазоне давлений от 350–500 ГПа. В работах [5–9] был использован метод, основанный на поиске и оптимизации статических структур в рамках ТФП, с отбором полученных кристаллических решёток на основе сопоставления свободных энергий. Для исследования устойчивости выбранных конфигураций проводился также анализ фононного спектра.

Изменение структуры твёрдого водорода при сжатии исследуется в работе [10] в рамках метода ТФП с молекулярной динамикой на интегралах по траекториям. Использован обменно-корреляци-

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва

<sup>2</sup>Объединенный институт высоких температур Российской Академии наук, Москва

<sup>3</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный Московской обл.

\*E-mail: [genri.norman@gmail.com](mailto:genri.norman@gmail.com)

онный функционал в рамках ТФП, учитывающий дисперсионное взаимодействие, что приводит к распаду молекул водорода при более сильном сжатии в сравнении с функционалами, не учитывающими данный эффект. Моделирование проводится при температурах 200 и 414 К в диапазоне давлений от 250 до 500 ГПа. Исследованы парные корреляционные функции (ПКФ), плотность электронных состояний и электропроводность водорода в заданном диапазоне давлений. В качестве начальных конфигураций используются различные структуры твёрдого водорода, предсказанные в [11], включая моноклинную структуру группы симметрии  $C2/c$  с 24 атомами водорода в элементарной ячейке, которая является наиболее устойчивой при давлении 300 ГПа. Получен переход молекулярного твёрдого водорода в атомарную фазу вдоль молекулярной динамической траектории. Проводится сопоставление используемого подхода с методом Монте-Карло. Показано, что метод Монте-Карло более точно воспроизводит устойчивость структуры  $C2/c$  в сравнении с ТФП. Обнаружено также увеличение электропроводности уже при давлении 350 ГПа, где водород остаётся молекулярным. Показана возможность существования молекулярного проводящего водорода.

Динамика изменения структуры твёрдого водорода при температуре 100 К в рамках ТФП исследовалась также в [12]. Рассматривалось сжатие водорода начиная от плотности  $1,14 \text{ г/см}^3$  и давления 302 ГПа. В качестве начальной конфигурации, так же, как и в [10], выбрана моноклинная конфигурация группы симметрии  $C2/c$ . При значении плотности  $1,563 \text{ г/см}^3$  происходит распад молекул водорода и образование структуры с характерным расстоянием между протонами, равным  $0,92 \text{ \AA}$ , которое совпадает с расстоянием в молекулярном ионе водорода  $\text{H}_3^+$ .

В настоящей работе проводится более подробный анализ динамики структуры проводящей фазы твёрдого водорода при сжатии в рамках ТФП. Исследуются особенности элементарной ячейки полученной структуры. Рассматривается также динамика изменения структуры в диапазоне плотностей от  $1,14$  до  $1,562 \text{ г/см}^3$ , соответствующем молекулярному твёрдому водороду. Исследуется изменение ПКФ, плотности электронных состояний и электропроводности при сжатии.

## МЕТОД РАСЧЁТА

Применяется квантовый метод молекулярной динамики в рамках теории функционала электронной плотности. Для расчётов используется пакет

VASP [13]. Расчёты проводятся в области плотностей водорода, где наблюдается фазовый переход согласно данным эксперимента [3]. Количество частиц в расчётной ячейке, находящейся в периодических граничных условиях, 192. Начальная конфигурация является моноклинной с группой симметрии  $C2/c$ .

Метод расчёта содержит два этапа. На первом этапе проводится расчёт траектории протонов в рамках метода молекулярной динамики. 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 расчёт протон-протонных ПКФ  $g(r)$  и давления на каждом шаге по времени. Результаты усредняются по набору равновесных ионных конфигураций. В зависимости от плотности частиц в расчётной ячейке траектории насчитывают от 10 000 до 20 000 шагов с шагом  $0,5 \text{ фс}$ , внутри которых выделяется от 1000 до 2000 конфигураций, по которым усредняются ПКФ. Расчёты проводятся для канонического ансамбля. Температура ионов регулируется посредством термостата Нозе—Хувера. Равная ей температура электронов задаётся как параметр распределения Ферми—Дирака, определяющего заселённость электронных уровней. На втором этапе для выбранного набора конфигураций (около 10 конфигураций для заданной плотности) проводится расчёт плотности электронных состояний и электропроводности. Данная процедура проводится последовательно для набора плотностей, начиная с  $1,14 \text{ г/см}^3$ . Последующие плотности получают изотропным сжатием начальной ячейки, созданной для плотности  $1,14 \text{ г/см}^3$ . Равновесные структуры, обсуждаемые ниже, образуются в процессе релаксации молекулярно-динамической траектории.

Для обменно-корреляционной части функционала электронной плотности вводится приближение обобщённых градиентов (GGA). Используемая параметризация функционала для расчёта давления и ПКФ — PBE, по первым буквам фамилий авторов [14]. Для расчёта плотности электронных состояний и электропроводности используется функционал HSE, по первым буквам фамилий авторов [15], обменная часть которого содержит три четверти обмена PBE и четверть обмена Хартри—Фока, что позволяет более точно рассчитывать величину щели между валентной зоной и зоной проводимости. Электрон-ионное взаимодействие описывается посредством потенциала спроектированных присоединённых волн (PAW).

Зависимость действительной части динамической электропроводности  $\sigma^{(1)}$  от частоты  $\omega$  в длинноволновом пределе рассчитывается по формуле

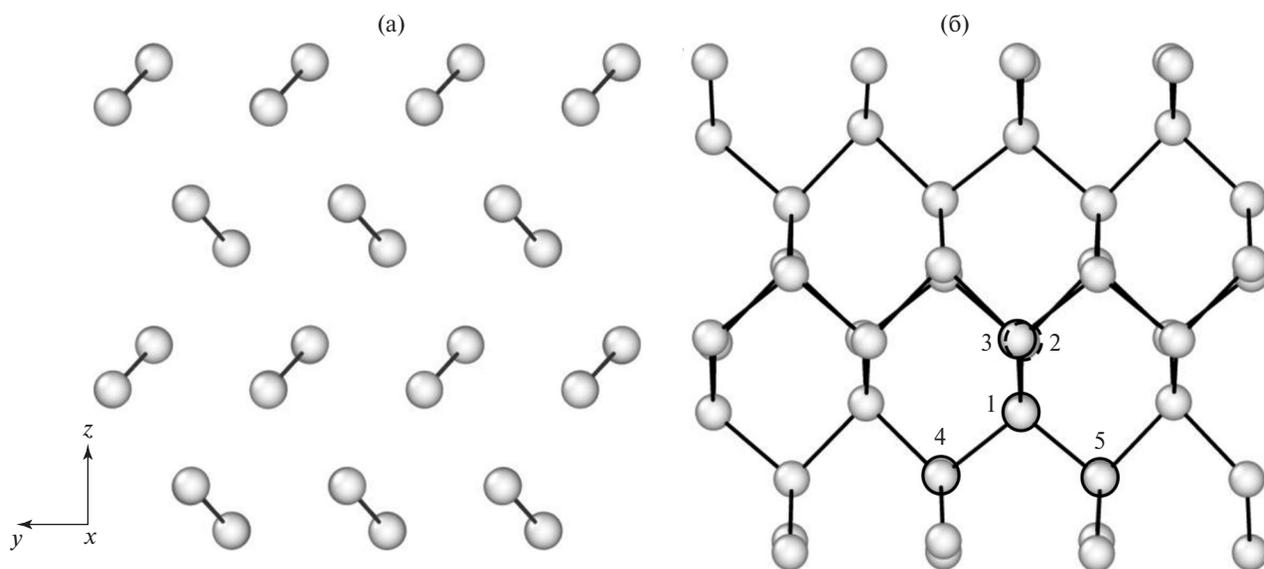
$$\sigma^{(1)}(\omega) = \frac{1}{3} \frac{\pi \omega e^2}{\Omega} \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \frac{1}{|\mathbf{q}|^2} \times \\ \times \sum_{n, n', \alpha, \mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}} [f(\epsilon_{n, \mathbf{k}}) - f(\epsilon_{n', \mathbf{k} + \mathbf{e}_{\alpha} q})] \times \\ \times \langle u_{n', \mathbf{k} + \mathbf{e}_{\alpha} q} | u_{n, \mathbf{k}} \rangle^2 \cdot \delta(\epsilon_{n', \mathbf{k} + \mathbf{e}_{\alpha} q} - \epsilon_{n, \mathbf{k}} - \hbar\omega), \quad (1)$$

где  $\Omega$  — объём системы,  $e$  — элементарный заряд,  $\hbar$  — постоянная Планка. Суммирование проводится по всем состояниям  $n$ ,  $n'$  и по всем  $\mathbf{k}$ -точкам в зоне Бриллюэна,  $w_{\mathbf{k}}$  — вес  $\mathbf{k}$ -точки; множитель 2, стоящий перед  $w_{\mathbf{k}}$ , учитывает вырождение по спину,  $\mathbf{q}$  — волновой вектор падающего излучения,  $\mathbf{e}_{\alpha}$  — единичный вектор, определяющий направление декартовой оси, соответствующей координате  $\alpha$ . Суммирование по индексу  $\alpha$ , умноженное на  $1/3$ , является усреднением по трём пространственным координатам. Заселённость уровней определяется распределением Ферми  $f(\epsilon_{n, \mathbf{k}})$ . Волновые функции  $u_{n, \mathbf{k}}$  являются решением системы уравнений Кона—Шема, им соответствуют уровни энергии  $\epsilon_{n, \mathbf{k}}$ . Решение данной системы уравнений находится в виде суперпозиции плоских волн. Энергия обрезания базиса плоских волн выбиралась равной 1200 эВ. Число  $\mathbf{k}$ -точек в зоне Бриллюэна выбиралось равным 27, что обеспечивает сходимость давления. Сходимость плотности электронных состояний достигается для  $\mathbf{k}$ -сетки  $12 \times 12 \times 12$ .

В качестве приближения для  $\delta$ -функции, входящей в формулу (1), используется функция Гаусса с конечной шириной. Ширина функции Гаусса в данном случае имеет физический смысл эффективной частоты столкновений. Для твёрдого тела основной механизм рассеяния электрон-фононный, причём частота данного рассеяния при температурах выше температуры Дебая оказывается близкой к величине температуры. Таким образом, в данном случае величина ширины  $\delta$ -функции была выбрана равной 0,01 эВ.

### ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ТВЁРДОГО ВОДОРОДА

Анализ динамики протонов в диапазоне плотностей от 1,14 до 1,5 г/см<sup>3</sup> при температуре 100 К показал, что водород сохраняет моноклинную структуру  $C2/c$ . В диапазоне плотностей от 1,5 до 1,562 г/см<sup>3</sup> водород также сохраняет молекулярную структуру, однако происходит изменение структуры с моноклинной на орторомбическую с группой симметрии  $Cmca$  с 12 атомами в элементарной ячейке. Пространственное расположение атомов водорода, усреднённое по времени, в полученной молекулярной фазе  $Cmca-12$  показано на рис. 1а. Таким образом, вдоль молекулярно-динамической траектории удалось пронаблюдать образование промежуточной молекулярной фазы при давлении 568 ГПа. Возможность существования данной структуры также была показана в работах [5–7, 10] при статической опти-



**Рис. 1.** Пространственное расположение атомов водорода: а — при плотности 1,5 г/см<sup>3</sup> молекулярная фаза с характерным расстоянием 0,74 Å; б — 1,565 г/см<sup>3</sup> с характерным расстоянием 0,92 Å. Атомы, входящие в элементарную ячейку, выделены кружками и пронумерованы (атом 2, располагающийся позади атома 3, выделен штриховым кружком).

мизации структур водорода в рамках ТФП. Полученная молекулярная структура *Stca*-12 является проводящей, значение электропроводности согласуется с результатом [10].

Как показано в [12], при большем сжатии начальной структуры до плотности  $1,563 \text{ г/см}^3$  происходит распад молекул водорода, сопровождаемый увеличением электропроводности до значения  $85900 \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$ . При этом первый пик ПКФ смещается от расстояния  $0,74$  до  $0,92 \text{ \AA}$ . Характерное пространственное расположение атомов в полученной структуре при плотности  $1,565 \text{ г/см}^3$  показано на рис. 1б. Атомы, образующие элементарную ячейку, выделены кружками и пронумерованы от 1 до 5. При переходе в немолекулярное состояние также происходит резкое уменьшение давления от  $624$  до  $607 \text{ ГПа}$ , что может указывать на метастабильность молекулярной структуры *Stca*-12 при плотности  $1,563 \text{ г/см}^3$  и возможный скачок объёма при переходе.

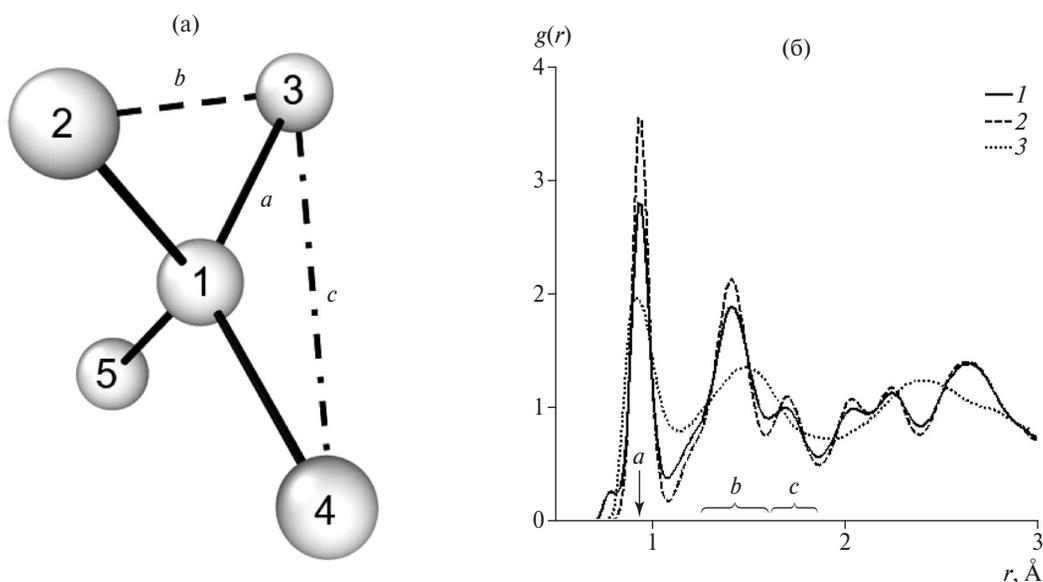
На рис. 2а показана элементарная ячейка при плотности  $1,565 \text{ г/см}^3$ , состоящая из пяти атомов водорода с расстоянием  $a = 0,92 \text{ \AA}$  от центрального атома 1. Полученная структура характеризуется квазитетраэдрическим окружением с соответствующими расстояниями в первой сфере  $2-3$ ,  $2-4$ ,  $3-5$  и  $4-5$ , равными  $b = 1,41 \text{ \AA}$ . Оставшиеся два ребра  $3-4$  и  $2-5$  равны  $c = 1,72 \text{ \AA}$ . Атомы  $1-5$ , образующие элементарную ячейку, соответствуют выделенным атомам на рис. 1б. Угол между плоскостями, обра-

зованными атомами  $1-2-3$  и  $1-4-5$ , равен  $60^\circ$ , что отличает полученную структуру от предсказанной в [5–7] с группой симметрии  $I4_1/amd$ , где аналогичные плоскости перпендикулярны.

На рис. 2б представлены также ПКФ при дальнейшем сжатии до плотности  $1,65 \text{ г/см}^3$ . Видно, что пик ПКФ на  $0,92 \text{ \AA}$  остаётся неизменным в заданном диапазоне плотностей. При этом полученная структура сохраняется при сжатии от начальной конфигурации в достаточно узком интервале плотностей от  $1,563$  до  $1,572 \text{ г/см}^3$ . Как видно из рис. 2б, в данном диапазоне плотностей сжатие приводит к уменьшению уширения пиков ПКФ без их смещения, что указывает на уменьшение амплитуды колебаний атомов при сжатии.

На рис. 3 представлено сопоставление плотностей электронных состояний при начальной плотности  $1,14$  и  $1,565 \text{ г/см}^3$ . Видно, что при сжатии до плотности  $1,565 \text{ г/см}^3$  происходит закрытие щели между зонами валентности и проводимости, что является прямым указанием на образование проводящего состояния, что также согласуется с результатами расчёта электропроводности.

При плотностях выше  $1,573 \text{ г/см}^3$  происходит постепенное разрушение кристаллической структуры, представленной на рис. 1б. Однако первый пик ПКФ сохраняется на расстоянии  $0,92 \text{ \AA}$  до плотности  $2,1 \text{ г/см}^3$ , начиная с которой данное характерное расстояние начинает совпадать со средним межатомным расстоянием. Следует заметить, что поло-



**Рис. 2.** Элементарная ячейка проводящей фазы водорода при плотности  $1,565 \text{ г/см}^3$  (а). Атомы, пронумерованные от 1 до 5, соответствуют представленным на рис. 1б. Расстояния между атомами  $a = 0,92 \text{ \AA}$  ( $1-2$ ,  $1-3$ ,  $1-4$  и  $1-5$ ),  $b$  ( $2-3$ ,  $2-4$ ,  $3-5$  и  $4-5$ ) и  $c$  ( $3-4$ ,  $2-5$ ); б — парные корреляционные функции твёрдого водорода при плотностях:  $1,565$  (1),  $1,572$  (2),  $1,65 \text{ г/см}^3$  (3). Стрелкой и фигурными скобками отмечены расстояния между протонами.

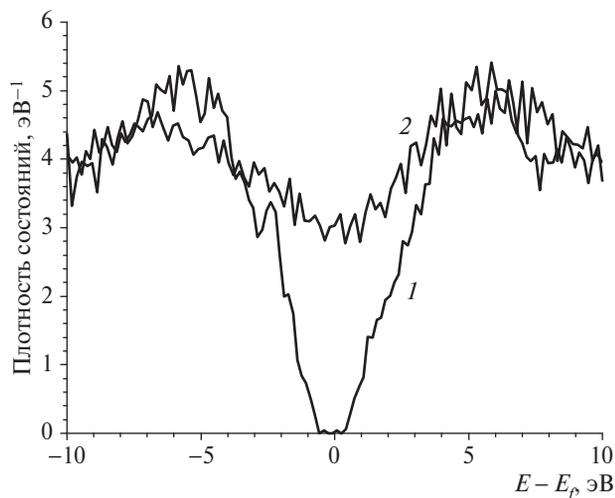


Рис. 3. Плотность электронных состояний при плотностях 1,14 (1) и 1,565 г/см<sup>3</sup> (2).

жение первого максимума точно совпадает с межатомным расстоянием в ионе Н<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Таким образом, теория функционала плотности была применена в работе для исследования динамики изменения структуры твёрдого водорода при сжатии начиная от плотности 1,14 г/см<sup>3</sup>. Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

при значении плотности 1,45 г/см<sup>3</sup> вдоль молекулярно-динамической траектории наблюдается образование орторомбической структуры молекулярного твёрдого водорода с группой симметрии *Стса*-12, причём полученная фаза молекулярного водорода является проводящей;

при дальнейшем сжатии до плотности 1,563 г/см<sup>3</sup> наблюдается распад молекул водорода, который проходит через промежуточную структуру *Стса*-12. Пять протонов образуют квазитетраэдр, состоящий из двух треугольников с общим центром. Четыре расстояния от центрального протона равны 0,92 Å,

как в Н<sub>3</sub><sup>+</sup>, и не меняются при дальнейшем увеличении плотности до 2,1 г/см<sup>3</sup>.

Расчёты проведены на кластере МСЦ РАН и кластере К100 ИПМ им. М.В. Келдыша РАН.

**Источник финансирования.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда по гранту 18–19–00734.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ashcroft N.W.* // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. P. 1748–1749.
2. *Бровман Е.Г., Каган Ю., Холас А.* // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. С. 1492–1501.
3. *Dias R., Silvera I.F.* // Science. 2017. V. 355. P. 715–718.
4. *Eremets M.I., Troyan I.A.* // Nature Materials. 2011. № 10. P. 927–931.
5. *McMahon J.M., Ceperley D.M.* // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. 165302.
6. *Azadi S., Monserrat B., Foulkes W.M.C., Needs R.J.* // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. 165501.
7. *Дегтяренко Н.Н., Мазур Е.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 104. № 5. С. 329–333.
8. *Кудряшов Н.А., Кутуков А.А., Мазур Е.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 104. № 7. С. 488–493.
9. *Дегтяренко Н.Н., Мазур Е.А., Гришаков К.С.* // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 105. № 10. С. 624–630.
10. *Rillo G., Morales M.A., Ceperley D.M., Pierleoni C.* // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. 102314. 13 p.
11. *Pickard C.J., Needs R.J.* // Nature Phys. 2007. V. 3. P. 473–476.
12. *Норман Г.Э., Саитов И.М.* // ДАН. 2018. Т. 481. № 3. С. 250–253.
13. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 16. P. 11 169–11 186.
14. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868.
15. *Heyd J., Scuseria G.E., Ernzerhof M.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 8207–8215.

## DYNAMICS OF THE STRUCTURAL TRANSFORMATION OF CRYSTALLINE HYDROGEN UPON THE TRANSITION INTO THE CONDUCTIVE STATE UNDER COMPRESSION

G. E. Norman<sup>1,2,3</sup>, I. M. Saitov<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>*National Research University Higher School of Economics, Moscow, Russian Federation*

<sup>2</sup>*Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

<sup>3</sup>*Moscow Institute of Physics and Technology (State University), Dolgoprudnyi, Moscow Region, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS V.V. Brazhkin December 4, 2018

Received December 4, 2018

The structural transformation of solid hydrogen under compression along the isotherm of 100 K in the region of transition into the conductive state was studied within the density functional theory. The pressure, the pair correlation function of protons, the density of electron states, and the electrical conductivity were calculated within a range of hydrogen densities from 1,14 to 2,11 g/cm<sup>3</sup>. The transition of the monoclinic structure of molecular solid hydrogen into the orthorhombic Cmca structure with 12 hydrogen atoms in a unit cell was revealed. In this case, the electrical conductivity was observed to grow, though hydrogen remained molecular. Hydrogen molecules decomposed under compression to the density of 1,563 g/cm<sup>3</sup>. A unit cell, the thus-formed quasi-tetrahedron, was built of five protons with a distance of 0,92 Å from the central proton to the four others.

*Keywords:* solid hydrogen, density functional theory, pair correlation function, density of states, phase transition.