

Металлический водород с сильным электрон-фононным взаимодействием при давлении 300–500 ГПа

Н. Н. Дегтяренко, Е. А. Мазур¹⁾, К. С. Гришаков

Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 апреля 2017 г.

После переработки 19 апреля 2017 г.

Показано, что атомарный металлический водород, имеющий решетку с симметрией ячейки $FDDD$, является стабильной фазой при гидростатическом давлении сжатия в интервале 350–500 ГПа. Полуценная структура обладает устойчивым относительно распада спектром фононов. Первопринципный метод математического моделирования использован для расчета структурных, электронных, фононных и других характеристик металлических нормальных фаз водорода при давлении 350–500 ГПа.

DOI: 10.7868/S0370274X17100101

1. Введение. В теоретических работах [1–4] по исследованию свойств металлического водорода исследованы нормальные свойства различных кристаллических фаз металлического водорода. Существуют перспективы использовать атомарный водород в качестве вещества с высокой плотностью запасенной энергии. Эти перспективы вызывают исключительный интерес к вопросу получения атомарного водорода при высоких давлениях, а также при нормальных условиях. В [5] исследованы нормальные свойства фазы $I41/amd$ атомарного металлического водорода при давлении 500 ГПа. В [6] исследованы сверхпроводящие свойства данной стабильной фазы $I41/amd$, предсказанной в [5], и получена температура сверхпроводящего перехода $T_c = 217$ К металлического водорода при давлении 500 ГПа. В [7] сообщено об экспериментальном наблюдении металлического водорода.

На основе теоретических расчетов предсказываются, что по мере сжатия молекулярного водорода происходят фазовые превращения. По расчетам методом DFT LDA [8] фазы $P6_3/m$, $C2c$, $Ctca-12$, и $Ctca$ являются стабильными в диапазоне значений давления, меньше 70, 70–165, 165–260, и больше 260 ГПа соответственно. Эти результаты совпадают с расчетами [9]. Экспериментально фазовые переходы под давлением наблюдаются по изменениям спектров комбинационного рассеяния и ИК-спектров. Прямая информация о структуре фаз в таких экспериментах не получается, но значения давлений, при которых фиксируются изменения спектров, соответствующие фазовым переходам, имеют порядок расчетных, на-

пример, для давления $P = 110$ ГПа [10]. Диапазон стабильности фаз атомарного водорода $I41/amd$ (480–1000 ГПа) и $R-3m$ (1000–1500 ГПа) рассчитан в [11], где также указано, что переход молекулярной фазы в атомарную должен происходить в районе $P = 500$ ГПа. Из результатов работы [12] следует, что металлизация системы происходит при давлении порядка 400 ГПа, т.е. существует интервал давлений, превышающих 400 ГПа, для металлической молекулярной фазы.

Можно поставить вопрос: до какого значения будет сохраняться динамическая устойчивость кристаллической решетки, если в качестве исходной брать атомную структуру и понижать давление (что соответствует в терминологии [7] движению по траектории path 2 по фазовой диаграмме в обратном направлении). В нашей предыдущей работе [5] было показано, что для фазы с симметрией $I41/amd$ критичным для устойчивости кристаллической структуры металлического водорода в фазе $I41/amd$ является давление меньше 450 ГПа.

В рамках настоящей работы мы нашли фазу, близкую по параметрам к фазе с симметрией $I41/amd$, но с другой симметрией $FDDD$ кристаллической структуры, которая динамически устойчива до давлений порядка 350 ГПа, а также обладает существенно большей константой электрон-фононной связи. В соответствии с классическими расчетами Е.Г. Бровмана и Ю.М. Кагана [1–4] атомарная фаза водорода может быть метастабильной при понижении давления до атмосферного. Возможность создания метастабильной фазы атомарного водорода, динамически устойчивой при меньших давлениях, является вопросом дальнейших исследований.

¹⁾e-mail: eugen_mazur@mail.ru

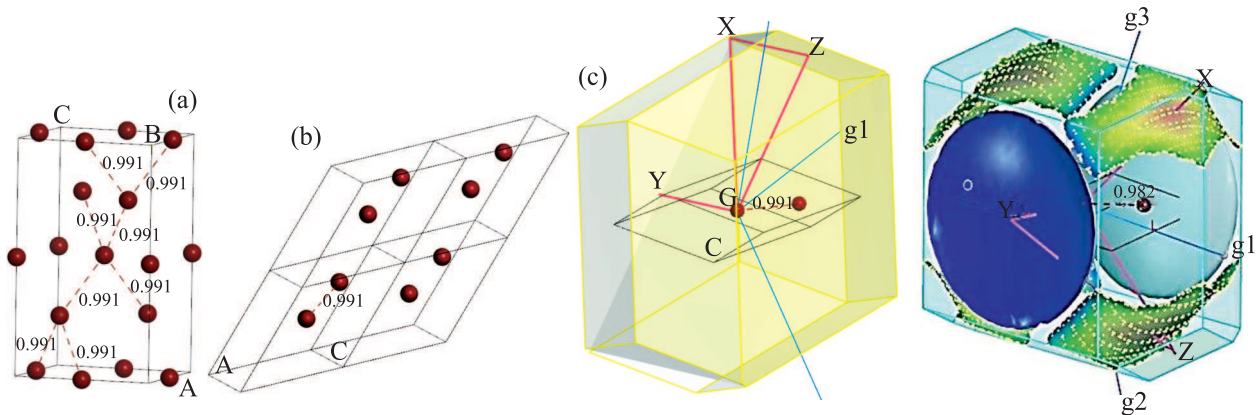


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Прямоугольная элементарная ячейка структуры с симметрией $FDDD$. (б) – Четыре примитивных орторомбических ячейки структуры, представленной на рис. а. (с) – Обратная ячейка для примитивной ячейки, представленной на рис. б. (д) – изоповерхности двух зон, пересекающих уровень Ферми

2. Метод. Расчеты структурных, электронных и фононных характеристик кристаллических структур водорода при давлении 500 ГПа проводили 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 выполняли в спин-поляризованном приближении с целью адекватного сравнения рассчитанных значений энергии различных фаз. Для моделирования кристалла использовали метод суперячеек с периодическими граничными условиями. В расчетах фононных спектров применяли DFPT метод с расширенным числом элементарных ячеек.

3. Результаты. Геометрия структуры. На рис. 1 показана элементарная прямоугольная ячейка структуры с симметрией $FDDD$, там же представлена примитивная гранецентрированная орторомбическая ячейка для данной структуры, обратная ячейка для примитивной ячейки и изоповерхности двух электронных зон, пересекающих уровень Ферми. На рис. 1с видно, что грани обратной ячейки вблизи точек X, Z имеют относительно меньшую площадь в обратном пространстве. Красными отрезками представлен путь, соединяющий точки высокой симметрии (G-X-Y-Z-G).

4. Параметры структур. Структура с симметрией $FDDD$ несколько отличается от структуры $I41/amd$, рассмотренной нами ранее [5]. Прямоугольная ячейка (см. рис. 1а) содержит 8 атомов, аналогичная ячейка структуры $I41/amd$ – 4 атома. В основании ячейки симметрией $I41/amd$ лежит квадратная грань, у симметрии $FDDD$ – прямоугольная, с разницей сторон примерно в 10%, сохраняющейся при всех давлениях. Примитивные ячейки обеих

структур содержат по два атома H. Общей чертой этих двух структур является конфигурация атомов в первой координационной сфере. В табл. 1 представлен ряд результатов расчетов этих структур, во время которых были строго выдержаны условия и метод расчета, выполненного для примитивных ячеек. Значения энтальпии двух фаз приведены в табл. 1 без учета фононного вклада.

Из табл. 1 следует, что значения приведенных параметров обеих структур различаются слабо. Разница значений энтальпии обеих структур наблюдается в 3–4 знаке. Наибольшее относительное различие в расстоянии до второй координационной сферы и в значениях электронной плотности между вторыми соседями – во втором знаке после запятой (порядка 10^{-2}). Хотя по энергетическим характеристикам эти две структуры почти вырождены, указанные различия для второй координационной сферы делают структуру с симметрией $FDDD$ динамически устойчивой в большем диапазоне давлений по сравнению с фазой $I41/amd$.

5. Электронные спектры. На рис. 2 показана зонная структура электронов, из которого следует, что в электронном спектре фазы $FDDD$ присутствуют две заполняемые зоны. В данном диапазоне давлений (300–500 ГПа) электронный спектр заполненных состояний практически не меняется. Состояния вблизи точек обратного пространства X и Z – пустые.

На рис. 3 представлены кривые плотности числа состояний электронов фазы $FDDD$ для давлений 500 (1), 400 (2) и 300 ГПа (3). Там же, для сравнения, показана кривая плотности электронных состояний DOS при давлении 500 ГПа (1а) для фазы, имеющей симметрию $I41/amd$. Из рис. 3 следует слабое изменение числа заселенных состояний элек-

Таблица 1. Результаты расчетов для двух структур примитивной ячейки, содержащей $j = 2$ атома

P (ГПа)	H (эВ/атом)	E (эВ/атом)	V (\AA^3 /атом)	$d_{1\min}$ (\AA)	d_2 (\AA)	n_{e1}	n_{e2}
Структура <i>FDDD</i>							
750	-8.1318	-12.6771	0.971	0.952	1.128	1.21	0.65
500	-9.7705	-13.3441	1.145	0.991	1.220	1.12	0.53
450	-10.1352	-13.4857	1.193	1.003	1.238	1.03	0.50
400	-10.5185	-13.6400	1.250	1.014	1.264	0.99	0.46
350	-10.9188	-13.7929	1.316	1.025	1.293	0.96	0.43
300	-11.3410	-13.9484	1.407	1.041	1.318	0.93	0.39
250	-11.7911	-14.1173	1.491	1.052	1.371	0.88	0.35
200	-12.2754	-14.2909	1.615	1.068	1.422	0.83	0.32
Структура <i>I41/amd</i>							
750	-8.1312	-12.6823	0.972	0.948	1.134	1.20	0.63
500	-9.7719	-13.3478	1.146	0.992	1.206	1.08	0.62
450	-10.1372	-13.495	1.196	0.999	1.233	1.03	0.48
400	-10.5188	-13.6417	1.251	1.013	1.255	0.99	0.45
350	-10.9189	-13.7916	1.315	1.028	1.278	0.96	0.43
300	-11.3396	-13.9419	1.390	1.048	1.301	0.87	0.40
250	-11.7920	-14.1225	1.494	1.050	1.370	0.85	0.35
200	-12.2757	-14.2873	1.612	1.074	1.410	0.83	0.29

Принятые обозначения: P – давление; H – энтальпия на атом для примитивной ячейки, содержащей $j = 2$ атома (энергия нулевых колебаний не учитывается); E – энергия на атом для примитивной ячейки; V – объем на один атом ячейки; $d_{1\min}$ – расстояние до ближайших соседей (первая координационная сфера); d_2 – расстояние до атомов второй координационной сферы; n_{e1} – минимальное значение электронной плотности между ближайшими атомами; n_{e2} – минимальное значение электронной плотности на линии до атомов второй координационной сферы.

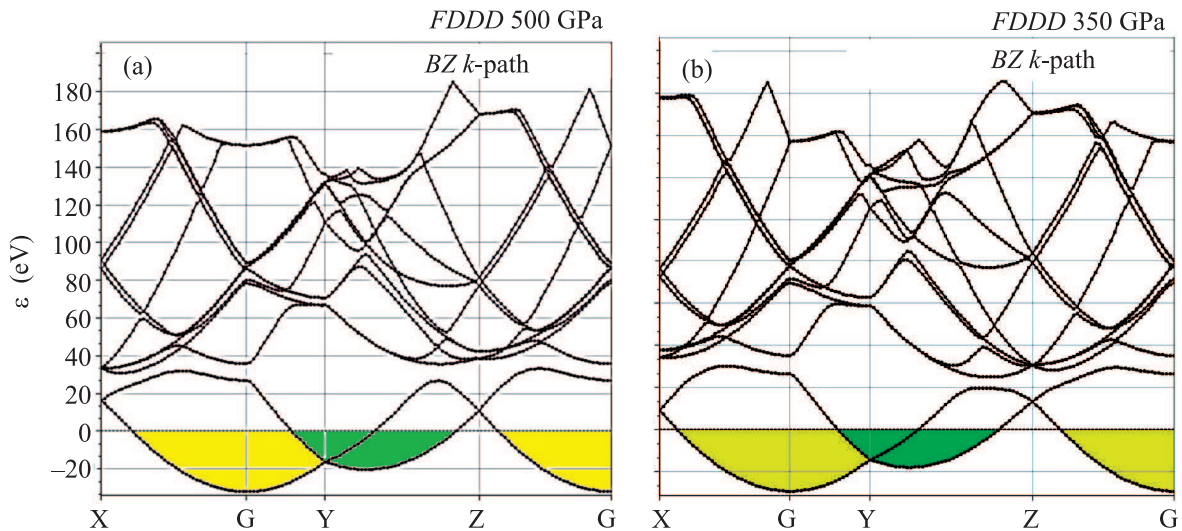


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а, б) – Зонная структура электронов для фазы *FDDD* при давлении $P = 500$ и 300 ГПа соответственно. Расчет выполнен для примитивной ячейки структуры с двумя атомами. Энергия $\varepsilon = 0$ соответствует уровню Ферми

тронов при изменении давления в диапазоне $P = 300$ – 500 ГПа. Абсолютное значение энергии Ферми при сжатии ячейки с увеличением давления изменяется. Для давления $P = 300$ ГПа оно равно 12.27 эВ, для $P = 500$ ГПа возрастает до 15.42 эВ (масштаб графиков не фиксирует эти изменения).

6. Фононные спектры. Дисперсионные зависимости фононов представлены на рис. 4 видно, из которого следует, что для давления $P = 500$ ГПа в спектре отсутствуют мнимые частоты. Вдоль пути (X–G–Y–Z–G) для давления 300 ГПа мнимых частот также нет. Изменение дисперсионных фононных

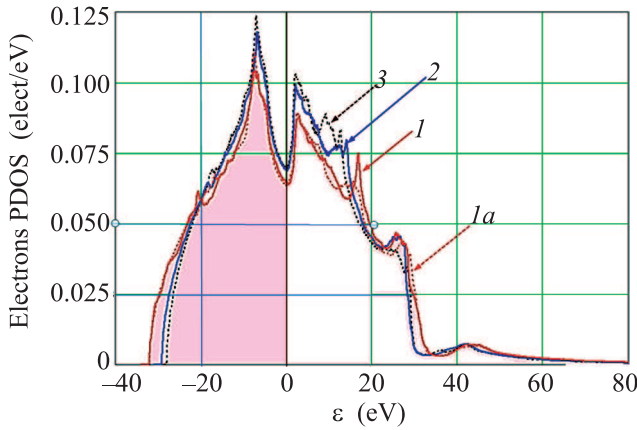


Рис. 3. (Цветной онлайн) Плотности числа состояний электронов DOS при давлении 500 (1), 400 (2) и 300 ГПа (3) для примитивных ячеек структур с симметрией *FDDD*. Кривая (1a) – DOS при давлении 500 ГПа для фазы, имеющей симметрию *I41/amd*

кривых с давлением имеет более заметный характер, чем для электронов. На отрезке X–Z одна из ветвей колебаний практически подходит к нулевым частотам, кроме того, расчетный спектр приподнят относительно нулевых частот. Максимальные частоты при $P = 500$ ГПа соответствуют 370 мэВ, при давлении $P = 300$ ГПа – энергии фононов 300 мэВ.

На рис. 5 показаны фононные плотности состояний DOS примитивных ячеек с симметрией *FDDD* при разных давлениях. Из рис. 5 следует, что при $P = 500$ и 350 ГПа мнимые частоты фононных колебаний у структуры *FDDD* отсутствуют (кривые приходят в нуль при нулевых значениях энергии), при 300 ГПа у плотности фононных состояний появляется “хвост” в области “отрицательных” частот (условное обозначение мнимых значений частоты) при нулевых значениях энергии колебаний. Качественный вид фононного спектра при трех значениях давления подобен, но с ростом давления спектр становится “жестче”, достигая предельных значений энергии фононов 370 мэВ при давлении 500 ГПа.

7. Нулевые колебания. На рис. 6 показана зависимость энергии нулевых колебаний E_{ZPE} от давления $E_{ZPE} = (i/2j) \int_0^{\omega_{max}} \hbar \omega g(\omega) d\omega$, приходящаяся на один атом элементарной ячейки, для структур с симметрией *FDDD* и *I41/amd*, где $g_k(\omega)$ – плотность состояний каждой ветви фононных колебаний, имеющей номер ветви k от 1 до i , нормированная на единицу, $g(\omega) = \sum_{k=1}^i g_k(\omega)/i$ – суммарная плотность числа фононных колебаний во всех i ветвях колебаний,

также нормированная на единицу, $\int_0^{\omega_{max}} g(\omega) d\omega = 1$, представленная на рис. 5.

Из рис. 6 следует, что область динамической устойчивости структуры с симметрией *FDDD* больше, чем у структуры *I41/amd*. Различие в E_{ZPE} для этих двух структур в интервале $P = 450–500$ ГПа порядка разницы значений их энтальпий, вычисленной без учета фононного вклада, но при меньших давлениях оно возрастает. Как видим из рис. 6, энергия нулевых колебаний одного атома структуры с симметрией *FDDD* больше аналогичной энергии структуры с симметрией *I41/amd* примерно на величину 5–10 мэВ (50–100 К).

Энергия фононных колебаний в расчете на один атом определена как $E_{vib}(T) = E_{ZPE} + (i/j) \int_0^{\omega_{max}} \hbar \omega / (\exp(\hbar \omega / T) - 1) g(\omega) d\omega$. График этой зависимости представлен на рис. 7. Видно, что влияние температурного вклада на фоне нулевых колебаний относительно мало в области $T \lesssim 200$ К. Малость температурного вклада позволяет нам пренебрегать добавкой $-TS$ в термодинамическом потенциале Гиббса $\Omega = U + PV - TS$ и пользоваться расчетами энтальпии $H = U + PV$ при рассмотрении вопроса об энергетической выгодности той или иной фазы под давлением.

8. Электрон-фононное взаимодействие и оценка критической температуры сверхпроводящего перехода. На рис. 8 показаны две частотные зависимости для структуры с симметрией *FDDD*. Из рис. 8 следует, что частотная зависимость спектральной функции электрон-фононного взаимодействия $\alpha^2 F(\nu)$ не является подобной частотной зависимости фононной плотности состояний DOS в области малых частот. С уменьшением давления высокочастотная часть функции $\alpha^2 F(\nu)$ смещается в область более мягкого спектра колебаний. Константа электрон-фононного взаимодействия определена как $\lambda(\nu) = 2 \int_0^{\nu} (\alpha^2 F(x)/x) dx$. Сопоставление графиков на рис. 8 дает представление о влиянии различных областей спектра колебаний структуры на конечное значение константы λ .

Проведено решение уравнений Элиашберга на мнимой оси с использованием формализма из работы [13] с учетом переменного характера плотности электронных состояний для структуры с симметрией *FDDD*. Получены значения $\lambda = 2.727; 2.983; 3.062$, а также значения ширины сверхпроводящей щели $\Delta = 36.7; 39.0; 38.3$ мэВ для давлений $P = 500; 400$ и 300 ГПа соответственно. На рис. 9 показана зави-

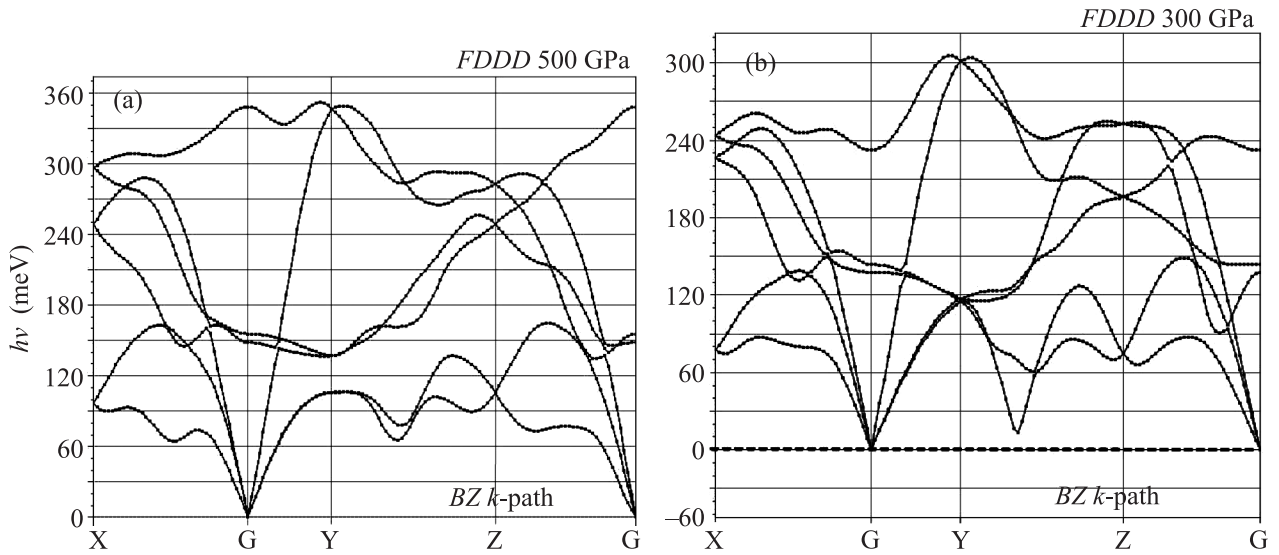


Рис. 4. (а, б) – Дисперсионные зависимости фононов ($i = 3j = 6$ – число ветвей фононного спектра) при давлении $P = 500$ и 300 ГПа соответственно. Расчет динамической матрицы выполнен методом конечных разностей с использованием суперячейки из 128 атомов, построенной из примитивных ячеек структур $FDDD$ с числом атомов $j = 2$

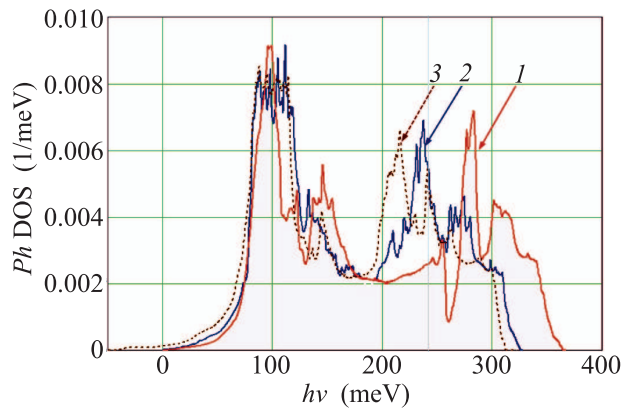


Рис. 5. (Цветной онлайн) Фононные плотности состояний DOS для примитивных ячеек структуры с симметрией $FDDD$ при различных давлениях $P = 500, 350$ и 300 ГПа соответственно

симость критической температуры структуры с симметрией $FDDD$ от давления P , а на рис. 10 – зависимость энтальпии для двух разных структур.

В рамках данных расчетов энтальпия без учета нулевых колебаний рассмотренной структуры $FDDD$ почти вырождена по значению энтальпии со структурой $I41/amd$ (см. табл. 1). Учет энергии нулевых колебаний, как следует из рис. 10, также не дает веских оснований для выбора наиболее энергетически оптимальной структуры. Разница энтальпии двух фаз составляет величину порядка 7 мэВ (80 К) при всех давлениях (уровень сходимости итераций и точность расчетов $\approx 5 \cdot 10^{-6}$ эВ/атом), что при тем-

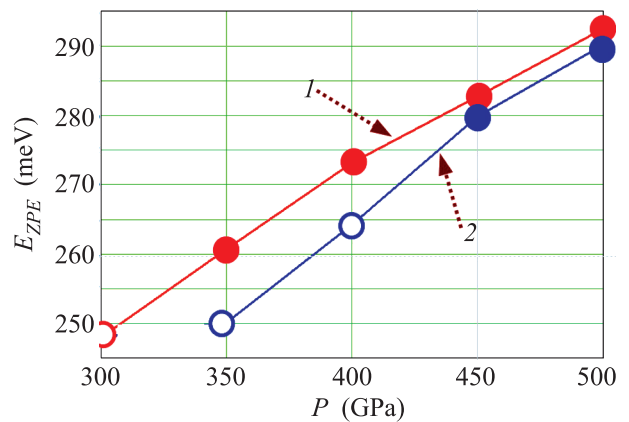


Рис. 6. (Цветной онлайн) Зависимость энергии нулевых колебаний E_{ZPE} в расчете на один атом от давления для структур с симметрией $FDDD$ (1) и $I41/amd$ (2). Пустые маркеры соответствуют наличию мнимых частот в спектре, заполненные маркеры – случаю, когда мнимые частоты отсутствуют, и, следовательно, структура динамически устойчива

пературах порядка 200 К будет приводить к флуктуационным переходам из одной металлической фазы водорода в другую. В [14] обнаружено падение сопротивления сжатого водородного образца при давлении 360 ГПа, что может соответствовать перколяционным эффектам в образце с сосуществованием металлической фазы структуры $FDDD$ с молекулярной фазой водорода неметаллического характера.

Сопоставление энергии нулевых колебаний ионов структуры с симметрией $FDDD$ и энергии нулевых

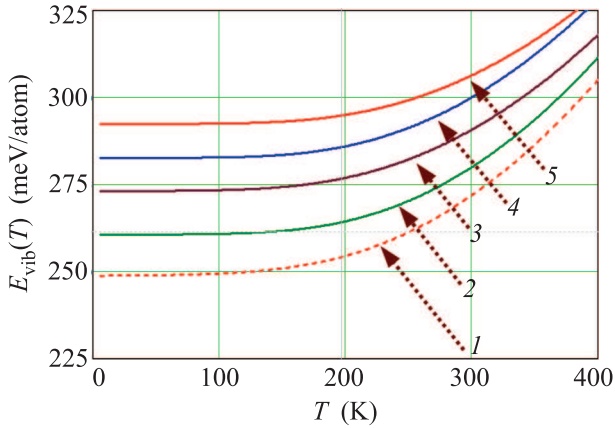


Рис. 7. (Цветной онлайн) Зависимость колебательной энергии на один атом структуры с симметрией $FDDD$ от температуры для различных давлений P : кривые 1–5 соответствуют $P = 300; 350; 400; 450$ и 500 ГПа

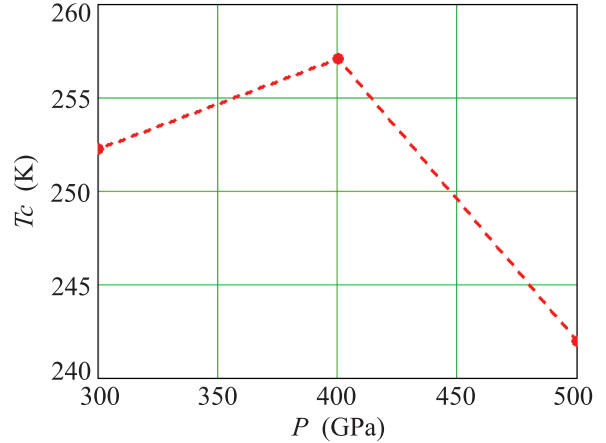


Рис. 9. (Цветной онлайн) Зависимость критической температуры структуры с симметрией $FDDD$ от давления P

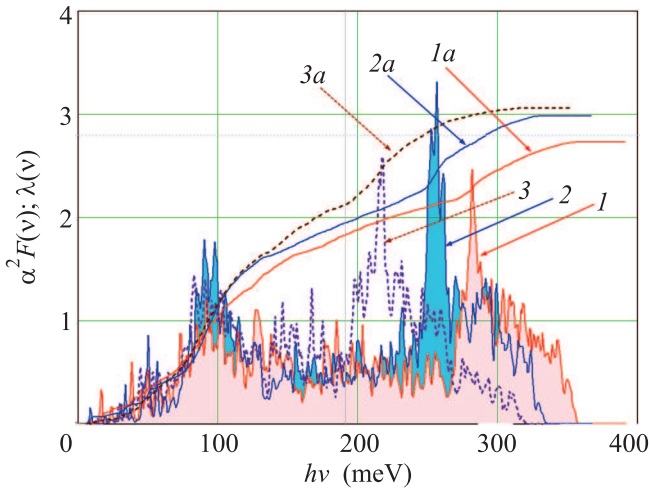


Рис. 8. (Цветной онлайн) Частотная зависимость $\alpha^2 F(\nu)$ спектральной функции электрон-фононного взаимодействия 1–3 и частотная зависимость $\lambda(\nu)$ константы электрон-фононного взаимодействия (1a–3a) для структуры с симметрией $FDDD$ при различных давлениях $P = 500$ ГПа (1, 1a); 400 ГПа (2, 2a) и 300 ГПа (3, 3a)

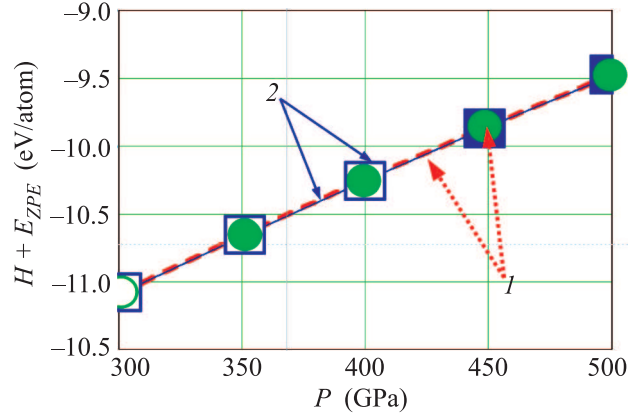


Рис. 10. (Цветной онлайн) Зависимость энтальпии с учетом энергии нулевых колебаний (ZPE) в расчете на один атом от давления P для примитивных ячеек структур с симметрией $FDDD$ (1 – утолщенная пунктирная линия и круглые маркеры) и $I41/amd$ (2 – тонкая сплошная линия и квадратные маркеры). Пустые маркеры соответствуют наличию мнимых частот в спектре колебаний

колебаний из расчетов металлического водорода [4] (рис. 4, кривая RH_2) от параметра r_s/a_B приведено на рис. 11.

Сопоставление зависимости энтальпии и удельного объема в расчете на один атом структуры с симметрией $FDDD$ от давления с результатами расчетов металлического водорода из работы [4] приведено на рис. 12.

Хорошее совпадение кривой, описывающей уравнение состояния в виде зависимости удельного объема в расчете на один атом от давления, энергии нуле-

вых фононных колебаний и зависимости энтальпии в расчете на один атом от давления для исследуемой в настоящей работе фазы $FDDD$ с высокой константой электрон-фононного взаимодействия $\lambda \approx 2.7–3$ с аналогичными результатами для одноатомной фазы металлического водорода от давления из [4] указывает на универсальный характер таких зависимостей, установленный в [4], для всех сверхпроводящих фаз металлического водорода. Можно сделать вывод о большом количестве фаз металлического водорода с близкими значениями энтальпии, сосуществующих вблизи температуры T_c .

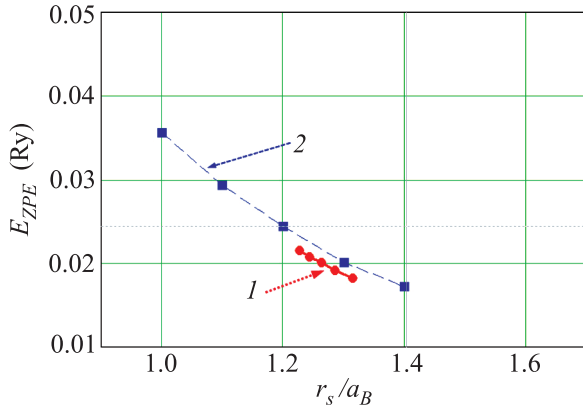


Рис. 11. (Цветной онлайн) Энергия нулевых фоновых колебаний (1) структуры с симметрией *FDDD* и фазы (2) металлического водорода из работы [4] в зависимости от параметра r_s/a_B . Из графика работы [4] (рис. 4, кривая RH₂) взято 5 точек, через которые проведена интерполирующая кривая

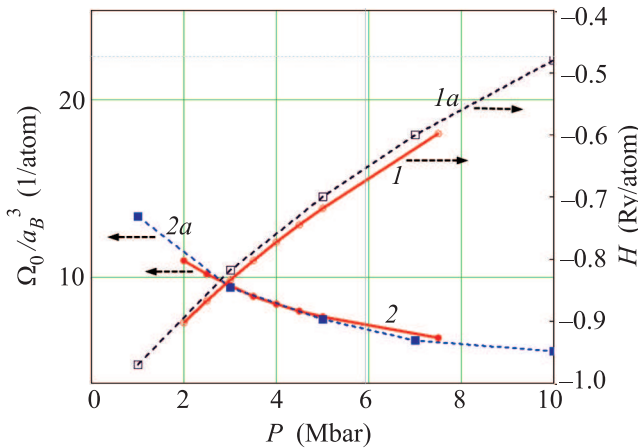


Рис. 12. (Цветной онлайн) Сравнение зависимости энthalпии (1) (правая вертикальная ось) и удельного объема (2) (левая вертикальная ось) в расчете на один атом от давления структуры с симметрией *FDDD* с аналогичными зависимостями (1а и 2а) для фазы металлического водорода из работы [4]. Из графиков работы [4] (рис. 5 – кривая 1 и рис. 6 – кривая 1) взято по 5 точек, через которые проведены интерполирующие пунктирные кривые

9. Выводы. 1. Структуры металлических фаз атомарного водорода с симметрией *FDDD* и *I41/amd* сосуществуют при температурах 150–250 К из-за малой разницы энthalпий в интервале давлений $P = 450–500$ ГПа с учетом энергии нулевых колебаний.

2. Фаза с симметрией *FDDD* динамически устойчива в более широком интервале давлений $P = 350–500$ ГПа, чем фаза *I41/amd*.

3. Спектр фоновых нулевых колебаний при увеличении давления в интервале значений $P = 350–500$ ГПа становится более жестким (ω_{\max} увеличивается от значений 300 мэВ до 370 мэВ).

4. При давлениях, меньших 450 ГПа, металлическая фаза с симметрией *FDDD* будет сосуществовать с молекулярной фазой металлического водорода.

5. Для фазы *FDDD* характерно более сильное электрон-фононное взаимодействие с константой $\lambda \approx 2.7–3$ в сравнении с константой электрон-фононного взаимодействия $\lambda \approx 1.8$ в фазе *I41/amd* [6].

6. Расчет критической температуры дает значение порядка $T_c = 250$ К для атомарного водорода с данной симметрией структуры.

7. Подтвержден универсальный характер зависимостей [4], описывающих уравнение состояния металлического водорода в виде зависимости удельного объема от давления, а также энергию нулевых фоновых колебаний и энthalпию в расчете на один атом в зависимости от давления для сверхпроводящих фаз металлического водорода.

Авторы выражают благодарность Ю. Кагану за глубокое и стимулирующее обсуждение данной работы.

1. Е. Бровман, Ю. Каган, ЖЭТФ **61**, 2429 (1971).
2. Е. Бровман, Ю. Каган, ЖЭТФ **62**, 1492 (1972).
3. Е. Бровман, Ю. Каган, А. Холас, В. В. Пушкарев, Письма в ЖЭТФ **18**, 269 (1973).
4. Ю. Каган, В. В. Пушкарев, А. Холас, ЖЭТФ **73**, 967 (1977).
5. Н. Н. Дегтяренко, Е. А. Мазур, Письма в ЖЭТФ **104**(5), 329 (2016).
6. Н. А. Кудряшов, А. А. Кутуков, Е. А. Мазур, Письма в ЖЭТФ **104**(7), 488 (2016).
7. R. P. Dias and I. F. Silvera, Science **10.1126/science.aal1579** (2017).
8. S. Azadi and W. M. C. Foulkes, Phys. Rev. **88**, 014115 (2013).
9. C. J. Pickard and R. J. Needs, Nat. Phys. **3**, 473 (2007).
10. H. K. Mao and R. J. Hemley, Rev. Mod. Phys. **66**, 671 (1994).
11. J. M. McMahon and D. M. Ceperley, Phys. Rev. Lett. **106**, 165302 (2011).
12. L. Hanyu, Z. Li, C. Wenwen, and M. Yanming, J. Chem. Phys. **137**, 074501 (2012).
13. В. Н. Гребенев, Е. А. Мазур, Физика низких температур **13**, 479 (1987).
14. M. I. Eremets, I. A. Troyan, and A. P. Drozdov, arXiv: 1601.04479v1 (2016).