

Полуметаллические состояния кристаллического молекулярного водорода при высоких давлениях

Г. Э. Норман⁺*, И. М. Сaitов^{†*1)}

⁺Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

^{*}Московский физико-технический институт (НИУ), 117303 Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 декабря 2019 г.

После переработки 23 декабря 2019 г.

Принята к публикации 23 декабря 2019 г.

Получены полуметаллические состояния кристаллического молекулярного водорода при температуре 100 К в диапазоне давлений от 410 до 626 ГПа. Для анализа характера проводимости проводится расчет зонной структуры в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала HSE (Heyd–Scuseria–Ernzerhof). Одно из полуметаллических состояний возникает в моноклинной структуре с симметрией $C2/c$ при сжатии до давления 410 ГПа, при котором происходит закрытие щели между валентной зоной и зоной проводимости. Причем валентная зона является частично незаполненной, а зона проводимости – частично заполненной, что является характерным признаком *полуметалла*. При давлении 302 ГПа кристаллический молекулярный водород со структурой $C2/c$ остается изолятором. Найдена зависимость электропроводности от давления для 300–500 ГПа. Второе полуметаллическое состояние наблюдается для ромбической структуры с симметрией $Cmca-4$ при давлении 626 ГПа.

DOI: 10.31857/S0370274X20030078

Введение. Проблема металлизации кристаллического молекулярного водорода при повышении давления теоретически исследуется с 1935 г.; предполагалось, что молекулы водорода диссоциируют, образуя объемно-центрированную кубическую кристаллическую решетку с одним протоном в элементарной ячейке [1]. В русле этого предположения продолжены первопринципные теоретические подходы, основанные на теории функционала плотности (ТФП) [2–7] и квантовом методе Монте-Карло [8, 9], которые предсказывают возможность существования стабильной атомарной структуры кристаллического водорода в диапазоне давлений $P = 370–500$ ГПа. Было показано также, что вплоть до атмосферного давления атомарный металлический водород может существовать в метастабильном состоянии [10–12]. Первые экспериментальные указания на образование кристаллического металлического водорода предположительно были зафиксированы в работах [13, 14], при давлениях 495 и 425 ГПа соответственно.

Вместе с тем было обнаружено, что относительно высокие проводимости могут наблюдаться и в кристаллическом молекулярном водороде, т.е. в условиях, когда молекулы остаются недиссоциированными.

Появился даже термин – металлический молекулярный водород. Возникновение и плавный рост электропроводности в фазе III молекулярного водорода получены при расчете в рамках ТФП и квантового метода Монте-Карло в работах [15–22]. При этом согласно [2] структура водорода в фазе III при давлениях $P > 200$ ГПа является моноклинной с симметрией $C2/c$ с 12-ю атомами в элементарной ячейке. Согласно оценкам, полученным в работах [15–20], образование металлического молекулярного водорода возможно при давлении $P = 250–500$ ГПа. В расчетах [2, 6, 16, 17, 20] найдено, что металлический молекулярный водород имеет ромбическую структуру с симметрией $Cmca$ с 4-мя атомами в элементарной ячейке. Структура $Cmca-4$ является устойчивой при давлениях выше 440 ГПа. Она возникает также как структура метастабильного проводящего молекулярного водорода при давлениях выше 515 ГПа при сжатии вдоль изотермы 100 К [21, 22].

Полученные значения удельного сопротивления кристаллического молекулярного водорода являются типичными для полуметаллов, в частности, для висмута [23, 24]. Это наталкивает на мысль, что молекулярные кристаллы водорода являются полуметаллами в указанных выше условиях. Однако зонная структура этих кристаллов не исследовалась. Этому вопросу посвящена настоящая работа. В сле-

¹⁾e-mail: saitolvilnur@gmail.com

дующем разделе изложен использованный теоретический подход в рамках квантового молекулярно-динамического моделирования и метода ТФП. Затем рассматриваются структуры кристаллического молекулярного водорода, полученные в работе [22] при сжатии вдоль изотермы 100 К: моноклинная структура с симметрией $C2/c$ и ромбическая структура с симметрией $Cmca-4$. Найденные зонные структуры и электропроводность позволяют отнести их к полуметаллам. Рассмотрен диапазон давлений $P = 302 - 626$ ГПа. В заключительном разделе приведены результаты расчета зависимости электропроводности от давления для структуры $C2/c$.

Метод расчета. Расчеты электронных свойств кристаллических структур молекулярного водорода проводятся в рамках ТФП. Используется пакет VASP [25–28]. Расчеты проводятся в области плотностей водорода от 1.14 до 1.562 г/см³ при температуре 100 К, соответствующей диапазону давлений $P = 302 - 626$ ГПа согласно [22]²⁾.

Волновые функции – электронные орбитали, являющиеся решением системы уравнений Кона–Шема, и соответствующие им уровни энергии определяют основное состояние рассматриваемой системы при заданной конфигурации атомов и температуре. Заселенность электронных орбиталей определяется функцией распределения Ферми–Дирака с размытием, соответствующим электронной температуре. Решение системы уравнений Кона–Шема находится в базисе плоских волн с параметром обрезания, равным 1200 эВ, что позволяет достичь сходимости результатов расчета. Используется обменно-корреляционный функционал HSE (Heyd–Scuseria–Ernzerhof) [29], обменная часть которого содержит три четверти обмена функционала PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [30] 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 присоединенных волн.

Рассматриваются две структуры кристаллического молекулярного водорода: моноклинная с симметрией $C2/c$ с 12-ю атомами в элементарной ячейке и ромбическая с симметрией $Cmca$ с 4 атомами в элементарной ячейке. Расчеты зонной структуры и электропроводности проводятся для ячеек с 12-ю атомами в структуре с симметрией $C2/c$ и 8-ю ато-

мами в структуре с симметрией $Cmca$, находящимися в периодических граничных условиях. Электропроводность рассчитывается по формуле Кубо–Гринвуда [31, 32]. Для расчета зонной структуры и электропроводности задается сетка из $12 \times 12 \times 12$ точек с применением схемы Monkhorst–Pack [33], что обеспечивает сходимость результатов расчета.

Моноклинная структура с симметрией $C2/c$. Молекулярно-динамическое моделирование водорода в рамках ТФП [22] показало устойчивость моноклинной структуры $C2/c$ при значениях плотности от 1.14 до 1.45 г/см³, что соответствует диапазону давлений $P = 302 - 515$ ГПа. Элементарная ячейка структуры $C2/c$, содержащей 12 атомов водорода, сгруппированных в 6 молекул, и рассчитанное распределение электронной плотности при значении давления 302 ГПа представлены на рис. 1. Диапазон значений пространственного распреде-

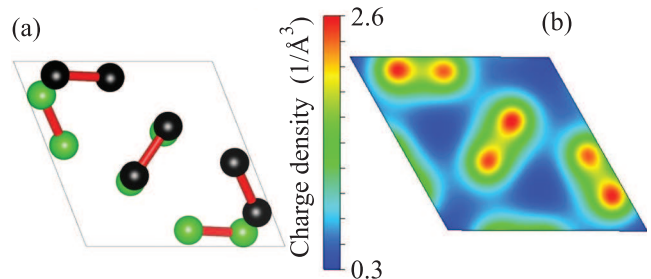


Рис. 1. (Цветной онлайн) Структура элементарной ячейки с симметрией $C2/c$ при плотности 1.14 г/см³: (а) – пространственное расположение атомов в элементарной ячейке, атомы в молекулах соединены для наглядности, задние атомы изображены зеленым; (б) – распределение электронной плотности в передней плоскости элементарной ячейки в диапазоне значений от 0.3 до 2.6 \AA^{-3} , шкала равномерная

ления электронной плотности, представленного на рис. 1b, от 0.3 до 2.6 \AA^{-3} . Наименьшее расстояние между атомами на рис. 1a равно 0.75 \AA , что достаточно близко к межатомному расстоянию 0.74 \AA в молекуле водорода H_2 . Профиль распределения электронной плотности также явно указывает на молекулярный характер структуры водорода при давлении 302 ГПа.

Зонная структура при плотности 1.14 г/см³ и давлении 302 ГПа представлена на рис. 2. Значения энергии E отсчитываются от энергии Ферми E_f . Видно, что профиль зонной структуры имеет щель между валентной зоной и зоной проводимости. При этом значения прямой и непрямой щели равны соответственно 2.587 и 1.855 эВ. Таким образом, размер щели заметно превышает величину температу-

²⁾Первичной в нашем расчете является концентрация молекул, т.е. плотность, поэтому значения давления оказываются не круглыми.

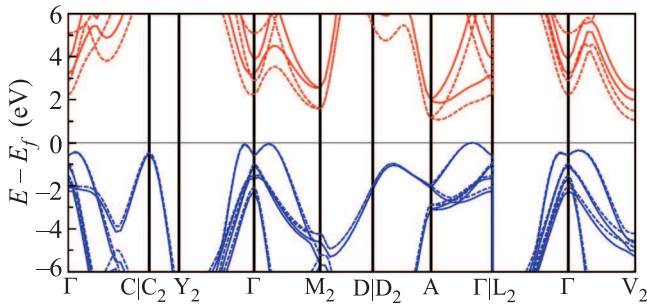


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зонная структура при давлении 302 ГПа. Красные линии соответствуют зоне проводимости, синие линии – валентной зоне. Сплошные линии – результаты расчетов, полученные для обменно-корреляционного функционала HSE, пунктирные – функционал PBE

ры $kT = 0.0086$ эВ, что обуславливает низкую проводимость. На рисунке 2 также приведено сравнение с результатами расчета с использованием обменно-корреляционного функционала PBE (пунктирные линии). При этом величины прямой и непрямой щели равны 1.065 и 1.816 эВ соответственно. Как можно заметить, использование функционала PBE приводит к меньшей величине щели между зонами проводимости и валентности.

Как видно из рис. 3, при увеличении давления до 410 ГПа структура молекулярного твердого водорода

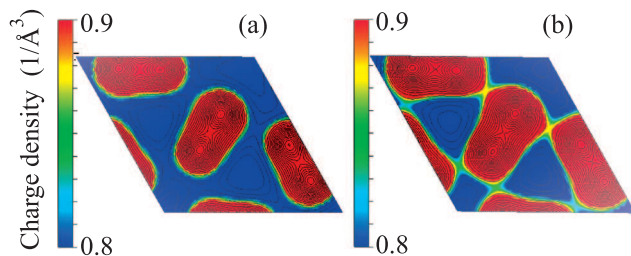


Рис. 3. (Цветной онлайн) Распределение электронной плотности структуры с симметрией $C2/c$ в диапазоне значений от 0.8 до 0.9 \AA^{-3} при различных значениях давления: (a) – 302 ГПа; (b) – 410 ГПа

остается моноклинной с симметрией $C2/c$. При этом происходит возрастание значений электронной плотности в седловых точках между молекулами, что должно привести к резкому увеличению электропроводности по сравнению с давлением 302 ГПа.

Результаты расчета зонной структуры при плотности 1.3 г/см^3 и давлении 410 ГПа представлены на рис. 4. При сжатии возникает перекрытие зоны проводимости и валентной зоны, при котором валентная зона является частично незаполненной и за этот счет зона проводимости оказывается частично заполнен-

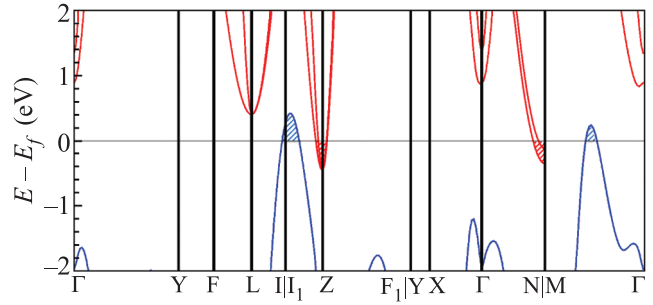


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зонная структура при давлении 410 ГПа. Цвет линий как на рис. 2. Электронные и дырочные “карманы” выделены штриховкой

ной. Величина перекрытия зон 0.4 эВ. Как было упомянуто ранее, полученный профиль зонной структуры является характерным для полуметалла.

Ромбическая структура с симметрией $Cmca-4$. Согласно результатам [21, 22] при значении плотности 1.45 г/см^3 и давлении 515 ГПа происходит изменение структуры молекулярного водорода с моноклинной на ромбическую с группой симметрии $Cmca$ с 4-мя атомами в элементарной ячейке. Такая структура молекулярного водорода является метастабильной и существует согласно результатам [22] в диапазоне давлений $P = 515\text{--}626$ ГПа при температуре 100 К. В этом диапазоне давлений электропроводность заметно больше в сравнении с $C2/c$ и возрастает до значения $1200 (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ при давлении 626 ГПа. Элементарная ячейка и распределение электронной плотности в структуре $Cmca-4$ при значении плотности 1.562 г/см^3 и давлении 626 ГПа представлены на рис. 5. Ближайшее

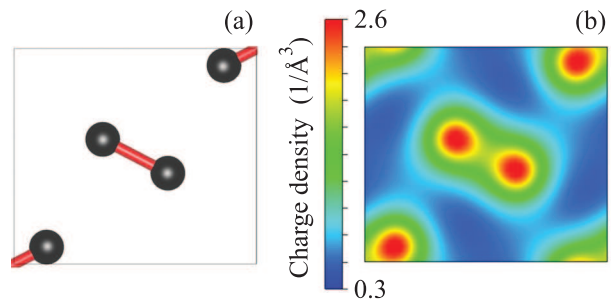


Рис. 5. (Цветной онлайн) Структура элементарной ячейки с симметрией $Cmca$ при плотности 1.562 г/см^3 : (a) – пространственное расположение атомов; (b) – распределение электронной плотности в диапазоне значений от 0.3 до 2.6 \AA^{-3}

расстояние между атомами в этой структуре возрастает до значения 0.78 \AA , при этом водород остается

молекулярным, что подтверждается распределением электронной плотности, представленным на рис. 5b.

Как видно из рис. 6, в структуре Smca-4 при давлении 626 ГПа возникает перекрытие валентной зоны

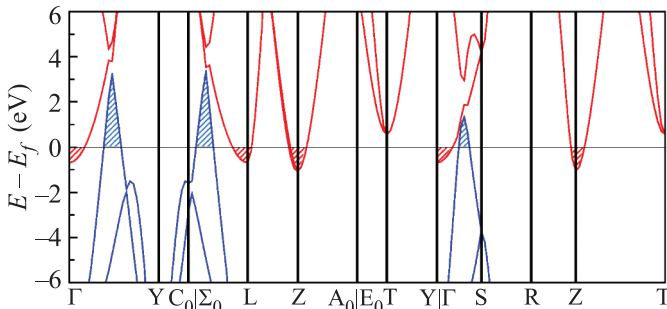


Рис. 6. (Цветной онлайн) Зонная структура при давлении 626 ГПа

и зоны проводимости, причем валентная зона оказывается частично незаполненной, а дно зоны проводимости – частично заполненным, так же, как и в случае моноклинной структуры с симметрией $C2/c$ при давлении 410 ГПа. Таким образом, кристаллический молекулярный водород со структурой Smca-4 также является полуметаллом. Величина перекрытия зон проводимости и валентности 4 эВ, что на порядок больше, чем для структуры $C2/c$. Поэтому значения электропроводности близки к металлическим. Без анализа зонной структуры можно было бы сделать вывод о металлическом характере проводимости данной структуры, как это предсказывалось в работах [2, 6, 16, 17, 20].

Электропроводность. Для полуметаллов характерно наличие некоторой щели между зоной проводимости и валентной зоной по всем направлениям вектора \mathbf{k} в зоне Бриллюэна. При этом, однако, происходит перекрытие валентной зоны в одном или нескольких секторах вектора \mathbf{k} с зоной проводимости в одном или нескольких других секторах вектора \mathbf{k} . Вследствие этого электроны, оказавшиеся в валентной зоне выше уровня Ферми, “перетекают” в области зоны проводимости, оказавшиеся ниже уровня Ферми. Образующиеся при этом дырочный “карман” или “карманы” в валентной зоне и электронный “карман” или “карманы” в зоне проводимости являются признаками полуметалла. Такой вид зонной структуры полуметалла отличает его от металла, где валентная зона заполнена полностью [23, 34–41]. Объемы электронных и дырочных “карманов” определяют величину электропроводности полуметалла [34, 35].

Для кристаллического молекулярного водорода в случае моноклинной структуры с симметрией $C2/c$

при давлении 302 ГПа щель между зоной проводимости и валентной зоной сохраняется (рис. 2), что обуславливает низкое значение $0.58 (\text{Om} \cdot \text{cm})^{-1}$ полученной нами электропроводности. При увеличении давления до 410 ГПа картина уже соответствует полуметаллу. Профиль зонной структуры, представленный на рис. 4, согласуется с результатами для других полуметаллов [39–41]. Изменение распределения электронной плотности (рис. 3) приводит к увеличению электропроводности до значений $12.7 (\text{Om} \cdot \text{cm})^{-1}$, что более чем на порядок больше значения при давлении 302 ГПа. Значения электропроводности, полученные при давлении 410 ГПа, являются типичными для полуметаллов, в частности, для висмута [23, 24]. Для структуры Smca-4 “карманы” заметно больше, чем для $C2/c$ в силу большего перекрытия (рис. 6), и, соответственно, проводимость приближается по величине к металлической, оставаясь по своей природе полуметаллической.

Результаты расчетов электропроводности для структуры с симметрией $C2/c$ при четырех давлениях представлены на рис. 7. Видно, что при переходе к полуметаллическому состоянию рост электропроводности становится экспоненциальным.

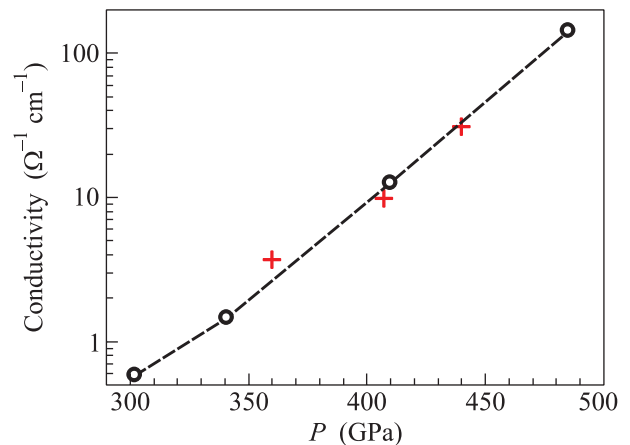


Рис. 7. (Цветной онлайн) Зависимость электропроводности от давления при температуре 100 К: черные кружки, соединенные пунктиром для наглядности, – результаты расчета, красные кресты – эксперимент [42]

На существование полуметаллического состояния кристаллического молекулярного водорода указывают результаты недавних экспериментов Еремца и др. [42], в которых исследованы зависимости удельного сопротивления и профилей рамановского спектра при температурах ниже 200 К и давлениях $P = 195\text{--}480$ ГПа, что соответствует области существования фазы III. Найденная зависимость удельного сопротивления от температуры имеет минимум

в диапазоне давлений $P = 350\text{--}440$ ГПа, что указывает на то, что кристаллический молекулярный водород в заданном диапазоне давлений является полуметаллом. На рамановском спектре при давлениях выше 440 ГПа происходит исчезновение пика, соответствующего молекуле водорода. По мнению авторов [42], это может служить указанием на дальнейшее преобразование как в хороший молекулярный металл, так и в атомное состояние. Результаты [42] согласуются с экспериментальными данными [43] при давлении 360 ГПа, также указывающими на полуметаллический характер проводимости кристаллического молекулярного водорода. Однако, согласно расчетам [17], состояние молекулярного водорода, исследуемое в [43], соответствует ромбической структуре с симметрией C_{2v} с 12-ю частицами в элементарной ячейке.

Результаты измерений [42] также представлены на рис. 7. Видно, что результаты расчета достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными как по абсолютной величине, так и по относительной зависимости электропроводности от давления.

Выводы. В рамках теории функционала плотности проведен расчет зонной структуры и электропроводности кристаллического молекулярного водорода при температуре 100 К. Рассмотрены две структуры: моноклинная решетка с симметрией $C2/c$ с 12-ю атомами в элементарной ячейке при значениях давлений $P = 302\text{--}515$ ГПа и ромбическая решетка с симметрией C_{2v} с 4 атомами в элементарной ячейке при давлениях $P = 515\text{--}626$ ГПа. Сделаны следующие выводы.

1. При давлении 302 ГПа кристаллический молекулярный водород со структурой $C2/c$ является изолятором.

2. При сжатии структуры $C2/c$ до давления 410 ГПа возникает полуметаллическое состояние, где наблюдается перекрытие зоны проводимости и валентной зоны на уровне Ферми, причем валентная зона оказывается частично незаполненной при частично заполненной зоне проводимости.

3. Рост электропроводности в интервале давлений 340–500 ГПа близок к экспоненциальному. Результаты расчета согласуются с недавними измерениями [42], выполненными для 350–440 ГПа, как по абсолютной величине, так и по относительной зависимости.

4. Предсказано полуметаллическое состояние кристаллического молекулярного водорода с ромбической структурой с симметрией C_{2v} при давлениях около 626 ГПа.

Авторы благодарят В. В. Бражкина за полезные советы. Расчеты проведены на кластерах МСЦ РАН и кластере К-100 ИПМ им. М. В. Келдыша РАН. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда по гранту # 18-19-00734.

1. E. Wigner and H. V. Huntington, *J. Chem. Phys.* **3**, 764 (1935).
2. C. J. Pickard and R. J. Needs, *Nature Phys.* **3**, 473 (2007).
3. J. M. McMahon and D. M. Ceperley, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 165302 (2011).
4. Н. Н. Дегтяренко, Е. А. Мазур, *Письма в ЖЭТФ* **104**(5), 329 (2016).
5. Н. А. Кудряшов, А. А. Кутуков, Е. А. Мазур, *Письма в ЖЭТФ* **104**(7), 488 (2016).
6. Н. Н. Дегтяренко, Е. А. Мазур, К. С. Гришаков, *Письма в ЖЭТФ* **105**(10), 624 (2017).
7. Н. А. Кудряшов, А. А. Кутуков, Е. А. Мазур, *Письма в ЖЭТФ* **105**(7), 424 (2017).
8. S. Azadi, B. Monserrat, W. M. C. Foulkes, and R. J. Needs, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 165501 (2014).
9. J. McMinis, R. C. Clay, D. Lee, and M. A. Morales, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 105305 (2015).
10. N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1748 (1968).
11. Е. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас, *ЖЭТФ* **62**, 1492 (1972).
12. Ю. Каган, Е. Г. Бровман, А. Холас, *ЖЭТФ* **73**, 967 (1977).
13. R. Dias and I. F. Silvera, *Science* **355**, 715 (2017).
14. P. Loubeyre, F. Occellil, and P. Dumas, *arXiv* 1906.05634 (2019).
15. K. A. Johnson and N. W. Ashcroft, *Nature* **403**, 632 (2000).
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. S. Azadi, W. M. C. Foulkes, and T. D. Kühne, *New J. Phys.* **15**, 113005 (2013).
18. S. Azadi, N. D. Drummond, and W. M. C. Foulkes, *Phys. Rev. B* **95**, 035142 (2017).
19. S. Azadi, R. Singh, and T. D. Kuehne, *J. Comput. Chem.* **39**, 262 (2018).
20. G. Rillo, M. A. Morales, D. M. Ceperley, and C. Pierleoni, *J. Chem. Phys.* **148**, 102314 (2018).
21. Г. Э. Норман, И. М. Саитов, *ДАН* **485**(6), 676 (2019).
22. И. М. Саитов, *Письма в ЖЭТФ* **110**(3), 184 (2019).
23. Е. А. Дорофеев, Л. А. Фальковский, *ЖЭТФ* **87**(6), 2202 (1984).
24. P. Brown, K. Semeniuk, A. Vasiljkovic, and F. MGrosche, *Phys. Procedia* **75**, 29 (2015).

25. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
26. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994).
27. G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
28. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
29. J. Heyd, G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003).
30. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**(18), 3865 (1996).
31. R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 570 (1957).
32. D. A. Greenwood, Proc. Phys. Soc. **71**, 585 (1958).
33. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
34. Дж. Займан, *Принципы теории твердого тела*, Мир, М. (1974), 472 с.
35. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела*, Мир, М. (1979), т. 1, 399 с.
36. Б. А. Волков, Л. А. Фальковский, ЖЭТФ **85**(6), 2135 (1983).
37. Л. А. Фальковский, УФН **149**(2), 336 (1986).
38. Л. А. Фальковский, ФТТ **28**(1), 270 (1986).
39. X.G. Wan, A.M. Turner, A. Vishwanath, and S.Y. Savrasov, Phys. Rev. B **83**, 205101 (2011).
40. H. Weng, C. Fang, Z. Fang, B. A. Bernevig, and X. Dai, Phys. Rev. X **5**, 011029 (2015).
41. C. Shekhar, A.K. Nayak, Y. Sun et al. (Collaboration), Nature Phys. **11**, 645 (2015).
42. M. I. Erements, A. P. Drozdov, P. P. Kong, and H. Wang, Nature Phys. (2019); doi: 10.1038/s41567-019-0646-x.
43. C.-S. Zha, Z. Liu, and R.J. Hemley, Phys. Rev. Lett. **108**, 146402 (2012).