

# МОДЕЛИРОВАНИЕ *ab initio* ДИНАМИКИ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ПРОВОДЯЩЕГО ТВЕРДОГО ВОДОРОДА

И. М. Саитов\*

Объединенный институт высоких температур Российской академии наук  
125412, Москва, Россия

Поступила в редакцию 16 июля 2019 г.,  
после переработки 10 сентября 2019 г.  
Принята к публикации 11 сентября 2019 г.

В рамках теории функционала плотности проведен расчет уравнения состояния, парной корреляционной функции и статической электропроводности твердого водорода в области перехода в проводящее состояние. Обнаружен гистерезис зависимости давления от плотности при температуре 100 К при сжатии и последующем растяжении. Наблюдается перекрытие ветвей изотермы молекулярной и немоллекулярной фаз твердого водорода, которое соответствует области существования метастабильных состояний. Величина данной области 275 ГПа. При сжатии обнаружен переход твердого молекулярного водорода с моноклинной структурой симметрии  $C2/c$  в проводящее немоллекулярное состояние с орторомбической структурой с симметрией  $C222_1$  через промежуточную проводящую молекулярную фазу с орторомбической структурой с симметрией  $Cmca-4$ . При растяжении происходит переход проводящего немоллекулярного состояния с симметрией элементарной ячейки  $C222_1$  в проводящую молекулярную фазу с симметрией  $Cmca-4$  через промежуточную немоллекулярную фазу с симметрией  $P2_1/c$ . Показана возможность существования проводящего немоллекулярного кристаллического водорода с симметрией  $P2_1/c$  при понижении давления до 350 ГПа.

DOI: 10.31857/S0044451020030116

## 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 на протоны, которые образуют объемно-центрированную кристаллическую решетку. В дальнейшем было проведено достаточно большое количество экспериментальных и теоретических работ, показавших, что для образования металлического водорода необходимо сжатие до давлений выше 400 ГПа, что заметно превышает значение, предсказанное в работе [1].

В работе [2] было высказано предположение о сверхпроводимости твердого водорода при комнатной температуре и нормальном давлении в силу широкой области существования метастабильных состояний. Показано, что критическая температура перехода в металлическую фазу может достигать

значений до 400 К. Как было показано в работах [3–6], атомарный металлический водород при температуре  $T = 0$  К может существовать в метастабильном состоянии вплоть до атмосферного давления. Сопоставление уравнения состояния атомарного металлического водорода, полученного в работе [6], с результатами расчета уравнения состояния молекулярной фазы твердого водорода [7, 8] показало, что область перекрытия ветвей изотерм молекулярной и атомарной фаз  $\Delta P = 400$  ГПа, при этом возникающая разность плотностей  $\Delta \rho = 0.05$  г/см<sup>3</sup>.

Образование металлического водорода в эксперименте предположительно наблюдалось в работе [9], где проводилось исследование отражательной способности твердого водорода при статическом сжатии в алмазных наковальнях при температурах 5.5 К и 83 К. При достижении давления в 495 ГПа было обнаружено резкое увеличение коэффициента отражения водорода, что интерпретировалось как переход в металлическую фазу. Применение формулы Друде к анализу полученных результатов позволило оценить значение плазменной частоты, соответствующей в данном случае одному электрону

\* E-mail: saitolvlnur@gmail.com

на атом. При этом в эксперименте [10] было показано, что водород может переходить в металлическое состояние при более низких давлениях (около 270 ГПа) при температуре 295 К. При этом полученное состояние оказывается достаточно близко к линии плавления.

В [9] также высказывается предположение о том, что металлический водород может быть использован в качестве перспективного топливного элемента в силу высокой теплоты фазового перехода твердого водорода из моноклинной металлической в молекулярную диэлектрическую фазу. Однако возможность практического использования этого вещества существенно ограничивается давлением, при котором образуется данное состояние водорода. В случае, когда металлический водород образуется в результате фазового перехода первого рода, возможно существование проводящего твердого водорода при существенно более низких давлениях вплоть до нормальных. Свойства устойчивости и метастабильности металлического водорода зависят от структуры металлического водорода, что обуславливает актуальность теоретического исследования данного вопроса.

Методы расчета *ab initio*, основанные на методах Монте-Карло, а также теория функционала плотности (ТФП), предсказывают возможные структуры моноклинного твердого водорода, заметно более сложные в сравнении с объемно-центрированной кубической решеткой. В работах [11, 12] было показано, что наиболее вероятной структурой металлического водорода является тетрагональная решетка с симметрией  $I4_1/amd$ . Показано, что данная структура устойчива при давлениях выше 450 ГПа [13]. Свойства твердого водорода со структурой  $I4_1/amd$  исследовались также в работе [14].

В работе [15] показано, что орторомбическая структура атомарного металлического водорода с симметрией ячейки  $FDDD$  является устойчивой при расширении вплоть до давления 350 ГПа. В работах [11–15] 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 К и 414 К при сжатии в диапазоне давлений от 250 ГПа до 500 ГПа анализируется в работе [16] в рамках метода ТФП с молекулярной динамикой на интегралах по траекториям.

В качестве начальных конфигураций используются различные структуры твердого водорода, предсказанные в [17], 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. Показана возможность существования молекулярного проводящего водорода с симметрией  $Cmca-4$ .

Молекулярно-динамическое моделирование изменения структуры твердого водорода при температуре 100 К исследовалась также в работах [18, 19]. 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 молекулярного твердого водорода с группой симметрии  $Cmca-4$ . При этом полученная фаза молекулярного водорода является проводящей. Возможность образования молекулярного металлического твердого водорода с симметрией  $Cmca-4$  была впервые продемонстрирована в работе [20]. При значении плотности  $1.563 \text{ г/см}^3$  происходит распад молекул водорода, который проходит через промежуточную структуру  $Cmca-4$ . Пять протонов образуют квазитетраэдр, состоящий из двух треугольников с общим центром. Четыре расстояния от центрального протона равны  $0.92 \text{ \AA}$ , как в ионе  $\text{H}_3^+$ , 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 немоллекулярного 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)

[21–24]. Расчеты проводятся в области плотностей водорода от  $1.14 \text{ г/см}^3$  до  $1.8 \text{ г/см}^3$ , где наблюдается фазовый переход согласно данным эксперимента [9]. 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.

Метод расчета содержит два этапа. На первом этапе проводится расчет 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 состояние равновесия. На равновесном участке траектории проводится расчет 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 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 [25, 26]. Равная ей температура электронов задается как параметр распределения Ферми – Дирака, определяющего заселенность электронных уровней. На втором этапе для выбранного набора конфигураций (около 10 конфигураций для заданной плотности) проводится расчет динамической электропроводности  $\sigma(\omega)$  по формуле Кубо – Гринвуда [27, 28]:

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{3m^2 \omega V} \sum_{\mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}} \times \\ \times \sum_{n,n'=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 [f(E_{n,\mathbf{k}}) - f(E_{n',\mathbf{k}})] \times \\ \times |\langle \Psi_{n',\mathbf{k}} | \nabla_{\alpha} | \Psi_{n,\mathbf{k}} \rangle|^2 \delta(E_{n',\mathbf{k}} - E_{n,\mathbf{k}} - \hbar\omega), \quad (1)$$

где  $e$  – элементарный заряд,  $m$  – масса электрона,  $V$  – объем системы,  $\hbar$  – постоянная Планка. Суммирование проводится по всем состояниям  $n$  и  $n'$  и по всем  $\mathbf{k}$ -точкам в зоне Бриллюэна, с учетом веса  $\mathbf{k}$ -точки  $w_{\mathbf{k}}$ . Множитель 2, стоящий перед  $w_{\mathbf{k}}$ , учитывает вырождение по спину. Суммирование по индексу  $\alpha$  является усреднением по трем пространственным координатам. Заселенность уровней  $f(E_{n,\mathbf{k}})$  определяется распределением Ферми. Волновые функции  $\Psi_{n,\mathbf{k}}$  являются решением системы уравнений Кона – Шема, им соответствуют уровни

энергии  $E_{n,\mathbf{k}}$ . Решение системы уравнений Кона – Шема 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 электропроводности достигается для  $\mathbf{k}$ -сетки  $12 \times 12 \times 12$ . Статическая электропроводность  $\sigma(0)$  рассчитывается как предел  $\lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma(\omega)$ .

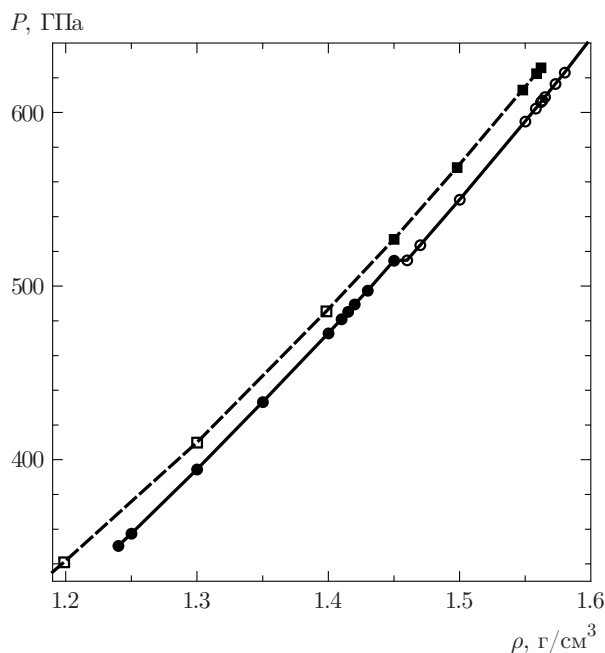
В качестве приближения для  $\delta$ -функции, входящей в формулу (1), используется функция Гаусса с конечной шириной. Ширина функции Гаусса в данном случае имеет физический смысл эффективной частоты столкновений. Для твердого тела основной механизм рассеяния электрон-фононный, причем частота данного 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.

Данная процедура проводится последовательно для набора плотностей. В качестве начальных плотностей были выбраны следующие значения:  $1.14 \text{ г/см}^3$ ,  $1.565 \text{ г/см}^3$  и  $1.45 \text{ г/см}^3$ . Последующие плотности получаются изотропным сжатием либо растяжением начальной ячейки, созданной заданными тремя значениями плотности. Равновесные структуры, обсуждаемые ниже, образуются в процессе релаксации молекулярно-динамической траектории при постоянных объеме и температуре. Группы симметрии полученных структур определяются с использованием кода FINDSYM [29].

Для обменно-корреляционной части функционала электронной плотности вводится приближение обобщенных градиентов (GGA). Используемая параметризация функционала для расчета давления и ПКФ – PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [30]. Для расчета электропроводности используется функционал HSE (Heyd–Scuseria–Ernzerhof) [31], 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 присоединенных волн.

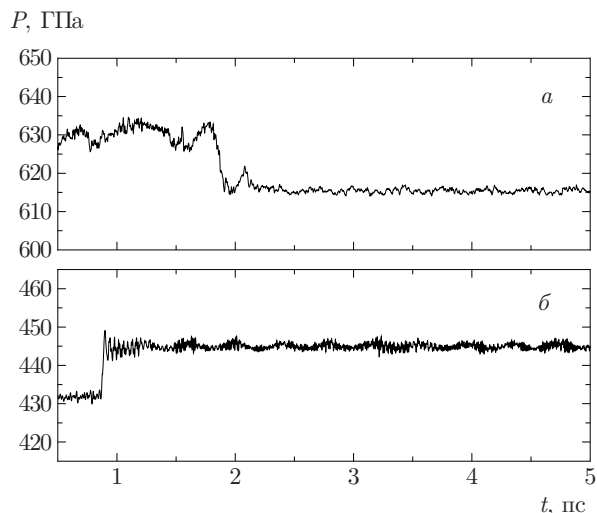
### 3. ИЗОТЕРМА $T = 100 \text{ К}$

Рассчитанная зависимость давления  $P$  от плотности  $\rho$  при температуре 100 К представлена на



**Рис. 1.** Зависимость давления  $P$  от плотности  $\rho$  при  $T = 100$  К: квадраты, соединенные сплошной линией, соответствуют молекулярной фазе, кружки, соединенные штриховой линией, — немолекулярная фаза твердого водорода. Квадраты — структура с симметрией  $C2/c$ , темные квадраты — симметрия  $Cmca$ , кружки — симметрия  $C222_1$ , темные кружки — симметрия  $P2_1/c$

рис. 1. Квадраты, соединенные линией, соответствуют молекулярному кристаллическому водороду. Круги, соединенные штриховой линией, — немолекулярный твердый водород. Точки на линии были получены при сжатии моноклинной структуры с симметрией  $C2/c$  с начальной плотностью  $1.14 \text{ г/см}^3$  и последующей релаксацией при постоянном объеме. В диапазоне плотностей от  $1.14 \text{ г/см}^3$  до  $1.45 \text{ г/см}^3$  водород остается в молекулярном состоянии и сохраняет моноклинную структуру  $C2/c$ . При значении плотности  $1.45 \text{ г/см}^3$  водород также остается молекулярным, однако при этом происходит изменение структуры с моноклинной на орторомбическую с группой симметрии  $Cmca$  с четырьмя атомами в элементарной ячейке. Значение электропроводности при плотности  $1.45 \text{ г/см}^3$  равно  $1200 \text{ (Ом·см)}^{-1}$ , что указывает на то, что данная фаза молекулярного кристаллического водорода является проводящей, значение электропроводности согласуется с результатом [16]. Возможность существования данной структуры металлического молекулярного водорода была показана в работах [15–17, 20] при статической оптимизации структур водорода в рамках ТФП. Следует заметить, что дан-



**Рис. 2.** Зависимость давления от времени при плотностях  $1.572 \text{ г/см}^3$  (а),  $1.35 \text{ г/см}^3$  (б)

ный переход является структурным, так как в данном случае не наблюдается скачка плотности.

Как было показано в работах [18, 19], при сжатии до плотности  $1.563 \text{ г/см}^3$  происходит распад молекул водорода, сопровождаемый увеличением электропроводности до значения  $85900 \text{ (Ом·см)}^{-1}$ . Структура полученной немолекулярной фазы водорода является орторомбической с симметрией  $C222_1$ . При переходе в немолекулярное состояние происходит резкое уменьшение давления от  $625 \text{ ГПа}$  до  $607 \text{ ГПа}$ , что может указывать на метастабильность молекулярной структуры  $Cmca-4$  при плотности  $1.562 \text{ г/см}^3$  и возможный скачок объема при переходе.

На рис. 2а показан пример зависимости давления от времени при сжатии от начальной структуры  $C2/c$  с плотностью  $1.14 \text{ г/см}^3$  до плотности  $1.572 \text{ г/см}^3$ . На участке, соответствующем выводу системы на равновесие при  $t < 1 \text{ пс}$ , происходит переход от структуры  $C2/c$  к  $Cmca-4$ . При  $t > 2 \text{ пс}$  происходит резкое уменьшение давления с  $630 \text{ ГПа}$  до  $615 \text{ ГПа}$ , соответствующего немолекулярной фазе на рис. 1. При этом происходит распад молекул с образованием 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 промежуточную молекулярную фазу с симметрией  $Cmca-4$ .

При сжатии от  $\rho = 1.14 \text{ г/см}^3$  до  $\rho > 1.573 \text{ г/см}^3$  происходит разрушение кристаллической структуры. Поэтому в качестве новой начальной конфи-



гурации была выбрана структура, полученная при сжатии до  $\rho = 1.565 \text{ г/см}^3$  с симметрией  $C222_1$ . Структура с заданной симметрией остается устойчивой при сжатии от  $1.565 \text{ г/см}^3$  до  $1.8 \text{ г/см}^3$  и соответствующего данной плотности давления 847 ГПа, а также при растяжении до  $\rho = 1.46 \text{ г/см}^3$  и  $P = 514 \text{ ГПа}$ . В диапазоне давлений от 514 ГПа до 625 ГПа возникает разность плотностей между немоллекулярной и моллекулярной фазами кристаллического водорода, равная  $\Delta\rho = 0.03 \text{ г/см}^3$ .

При расширении до плотности  $\rho = 1.45 \text{ г/см}^3$  и давления  $P = 514 \text{ ГПа}$  происходит изменение симметрии структуры немоллекулярной фазы водорода с орторомбической  $C222_1$  на моноклинную  $P2_1/c$ , сопровождающееся скачком плотности  $\Delta\rho = 0.01 \text{ г/см}^3$ . Структура  $P2_1/c$  остается устойчивой при расширении до плотности  $\rho < 1.41 \text{ г/см}^3$ . При  $\rho = 1.41 \text{ г/см}^3$  происходит резкое возрастание давления от 481 ГПа до 494 ГПа (соответствует моллекулярной ветви изотермы на рис. 1), сопровождающееся образованием моллекул водорода. На рис. 2б показан пример зависимости давления от времени вдоль моллекулярно-динамической траектории, где происходит переход от немоллекулярной к моллекулярной фазе твердого 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 [20].

В качестве начальной конфигурации была также рассмотрена структура с симметрией  $P2_1/c$ , образующаяся при расширении структуры  $C222_1$  до  $\rho = 1.45 \text{ г/см}^3$ . Таким образом, удалось продлить немоллекулярную ветвь до плотности  $1.24 \text{ г/см}^3$  и давления 350 ГПа. При дальнейшем расширении происходит переход в моллекулярное состояние, аналогичный представленному на рис. 2б. В диапазоне давлений от 350 ГПа до 514 ГПа возникает разность плотностей между немоллекулярной и моллекулярной фазами равная  $\Delta\rho = 0.02 \text{ г/см}^3$ .

Таким образом, получен гистерезис зависимости давления от плотности при температуре 100 К при сжатии и последующем растяжении в диапазоне давлений от 350 ГПа до 625 ГПа. Полученный диапазон давлений может быть соотнесен с областью существования метастабильных состояний моллекулярной и немоллекулярной фаз водорода. Величина области метастабильности  $\Delta P = 275 \text{ ГПа}$ . В работе [6] размер области перекрытия моллекулярной и немоллекулярной ветвей при  $T = 0 \text{ К}$  равен  $\Delta P = 400 \text{ ГПа}$  и разность по плотности  $\Delta\rho = 0.05 \text{ г/см}^3$ . Различие с результатами [6] по размеру области метастабильности и разности плотностей

и результатами данной работы может быть связано с тем, что в данной работе рассматривается более высокая температура  $T = 100 \text{ К}$ .

Исходя из диапазона метастабильности, можно приблизительно оценить равновесное значение давления перехода из моллекулярного в немоллекулярное состояние как среднее значение  $P = 487.5 \text{ ГПа}$ , что достаточно близко к экспериментальному значению 495 ГПа [9]. Следует заметить, что при фазовом переходе в проводящее состояние во флюиде водорода возникает профиль изотермы [32] аналогичный представленному на рис. 1.

#### 4. СТРУКТУРА МЕТАСТАБИЛЬНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

Пространственное расположение атомов водорода, усредненное по времени, в моллекулярных фазах с симметрией  $C2/c$  и  $Cmca-4$  при значениях плотности  $1.14 \text{ г/см}^3$  и  $1.562 \text{ г/см}^3$  показано соответственно на рис. 3а и 3в. Соответствующие данным структурам парные корреляционные функции показаны на рис. 3б и 3д. Видно, что первый пик ПКФ находится на расстоянии равном  $0.74 \text{ \AA}$ , соответствующем характерному межатомному расстоянию в моллекуле водорода.

При сжатии в диапазоне плотностей от  $1.14 \text{ г/см}^3$  до  $1.562 \text{ г/см}^3$  положение первого максимума ПКФ остается неизменным. При этом при плотности  $1.45 \text{ г/см}^3$  происходит образование орторомбической структуры с симметрией  $Cmca-4$ . Следует заметить, что исходя из предполагаемого расположения равновесного значения давления перехода в немоллекулярную фазу метастабильными могут являться как структура  $Cmca-4$ , так и  $C2/c$ .

#### 5. СТРУКТУРА МЕТАСТАБИЛЬНОГО НЕМОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

При сжатии начальной структуры до значений плотности выше  $1.562 \text{ г/см}^3$  происходит распад моллекул водорода. Характерное пространственное расположение атомов в полученной структуре при плотности  $1.565 \text{ г/см}^3$  показано на рис. 4а. Как было упомянуто ранее, данная структура является орторомбической с симметрией  $C222_1$ . При этом первый пик ПКФ смещается от расстояния  $0.74 \text{ \AA}$  до  $0.92 \text{ \AA}$ , как видно на рис. 4б. Первый пик ПКФ сохраняется на расстоянии  $0.92 \text{ \AA}$  при сжатии до плотности  $2.1 \text{ г/см}^3$ , начиная с которой данное характер-

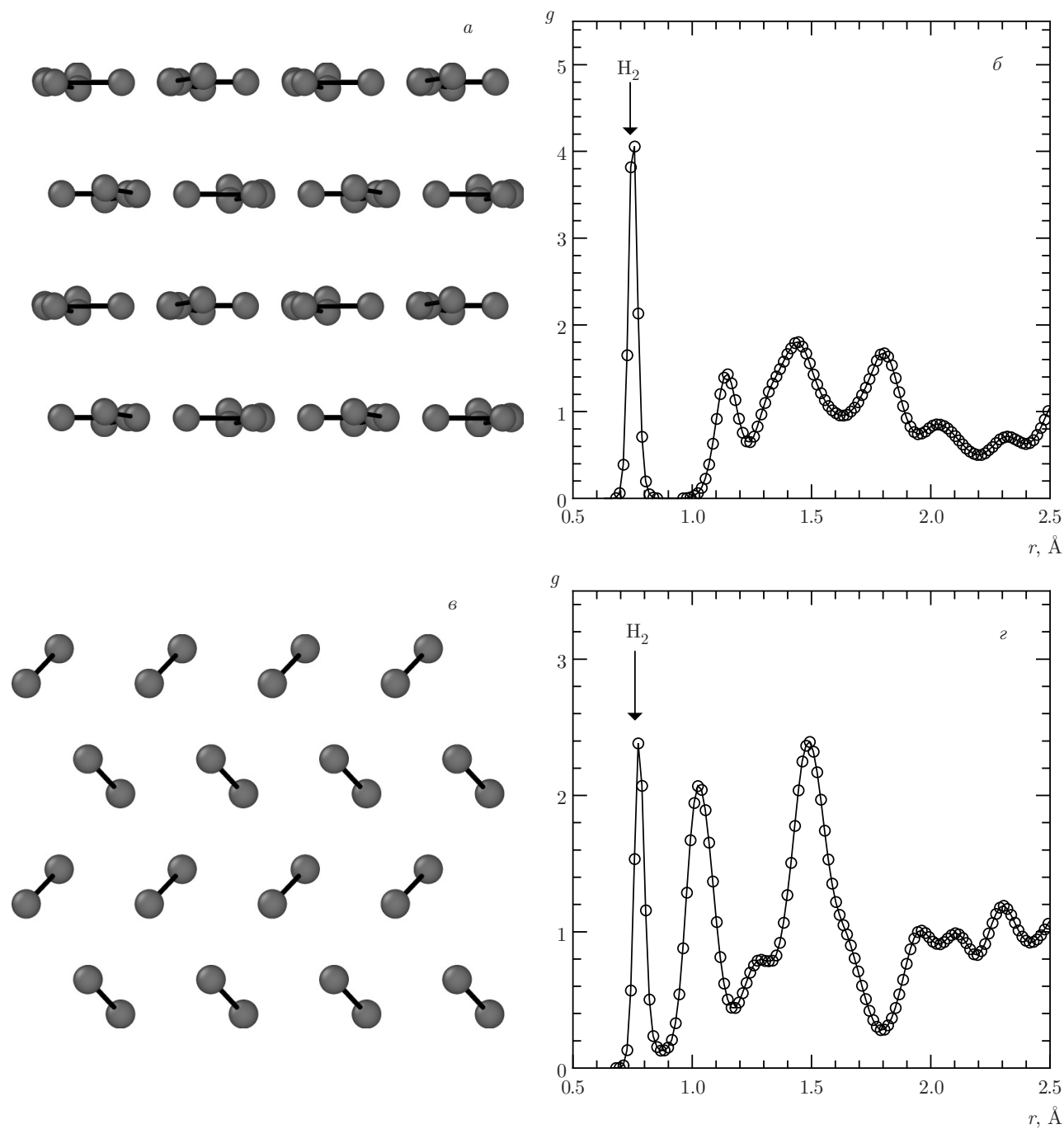


Рис. 3. Структура молекулярного твердого водорода: пространственное расположение атомов (а,с) и ПКФ (б,д) при значениях плотности  $1.14 \text{ г/см}^3$  (а,б), симметрия  $C2/c$  и  $1.562 \text{ г/см}^3$  (с,д), симметрия  $Cmca-4$

ное расстояние начинает совпадать со средним меж-  
атомным расстоянием.

Следует заметить, что положение первого мак-  
симума ПКФ точно совпадает с межатомным рас-  
стоянием в ионе  $\text{H}_3^+$ . В данном случае можно про-  
вести аналогию с фазовыми переходами в жидком

и твердом селене. Как было показано в работе [33],  
фазовому переходу жидкость–жидкость сопутствует  
переход в твердом селене близкой природы. При  
этом существует тройная точка между фазами про-  
водящей жидкости, проводящего твердого селена и  
диэлектрического твердого селена. Гипотетически

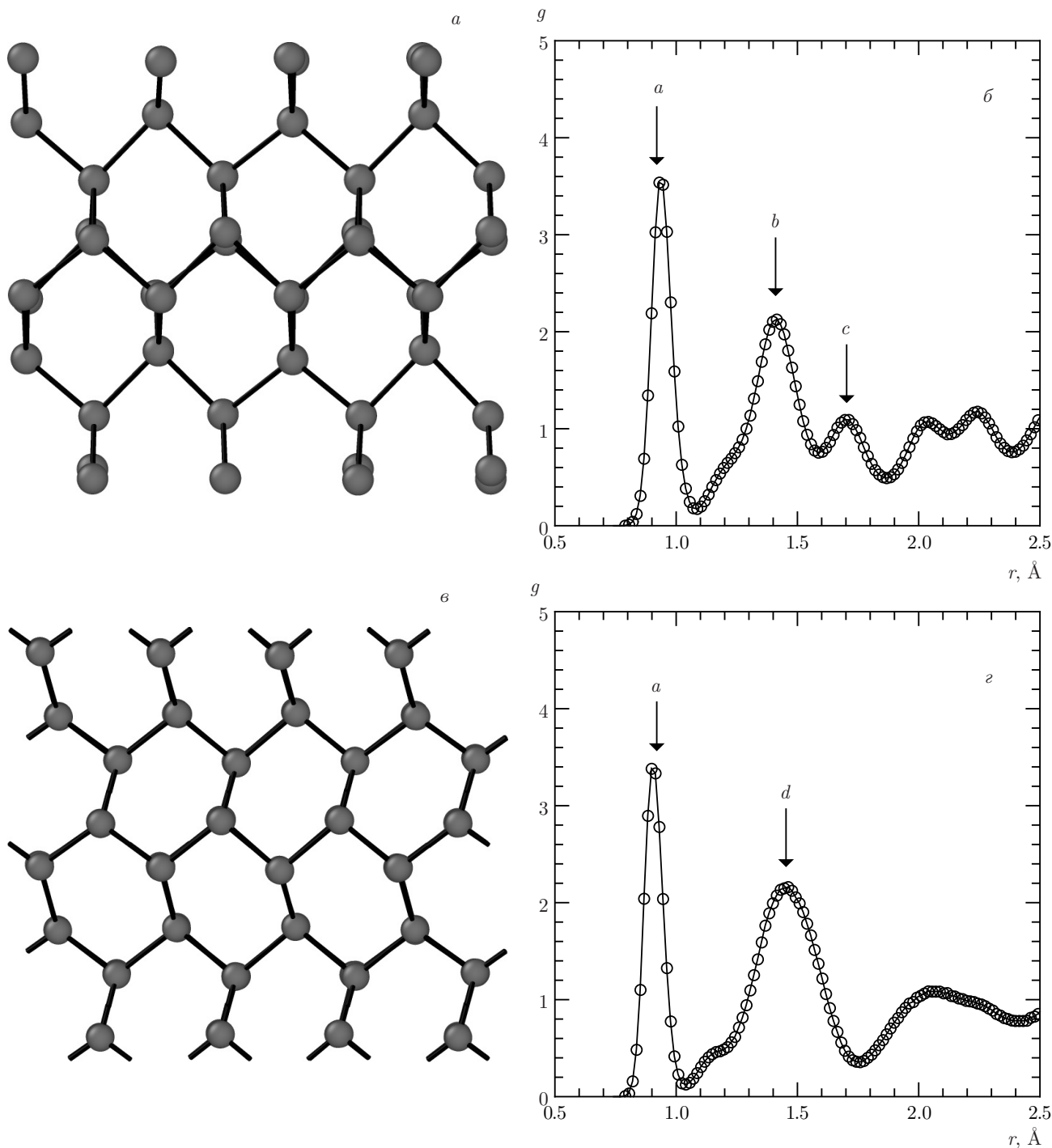


Рис. 4. Структура немолекулярного твердого водорода: пространственное расположение атомов (а,е) и ПКФ (б,з) при значениях плотности 1.565 г/см³ (а,б), симметрия C2221 и 1.45 г/см³ (е,з), симметрия P21/c

аналогичная ситуация может возникнуть и в водороде в области образования металлической фазы, хотя на данный момент нет экспериментальных данных о существовании соответствующей тройной точки.

При переходе как жидкого, так и твердого водорода в проводящее состояние происходит распад устойчивых протонных кластеров — молекул водорода. При этом в твердом водороде возникает структу-

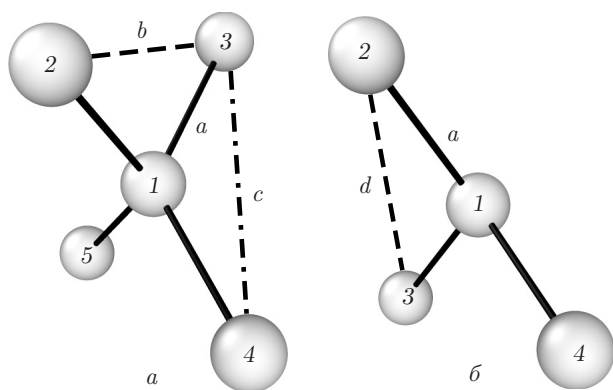


Рис. 5. Пространственное расположение частиц в первой координационной сфере: *a* — плотность  $1.565 \text{ г/см}^3$ , расстояния между атомами  $a = 0.92 \text{ \AA}$  (1-2, 1-3, 1-4 и 1-5),  $b = 1.41 \text{ \AA}$  (2-3, 2-4, 3-5 и 4-5),  $c = 1.72 \text{ \AA}$  (3-4, 2-5); *б* — плотность  $1.45 \text{ г/см}^3$ , расстояния между атомами  $a = 0.92 \text{ \AA}$  (1-2, 1-3 и 1-4),  $d = 1.46 \text{ \AA}$

ра протонов с расстоянием равным  $0.92 \text{ \AA}$ , характерным для устойчивого иона водорода  $\text{H}_3^+$ . Таким образом, можно предположить, что при плавлении полученной атомарной структуры твердого водорода в образующемся проводящем флюиде водорода могут присутствовать молекулярные ионы  $\text{H}_3^+$ .

При растяжении структуры, полученной при плотности  $1.565 \text{ г/см}^3$ , до плотности  $1.45 \text{ г/см}^3$  происходит образование моноклинной структуры с симметрией  $P2_1/c$ . Пространственное расположение атомов при значении плотности  $1.45 \text{ г/см}^3$  показано на рис. 4в. Положение первого пика ПКФ остается неизменным, как это видно на рис. 4д.

На рис. 5а показано пространственное расположение атомов водорода в первой координационной сфере при плотности  $1.565 \text{ г/см}^3$ , состоящее 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  $c = 1.72 \text{ \AA}$ . Угол между плоскостями, образованными атомами 1-2-3 и 1-4-5, равен  $60^\circ$ , что отличает полученную структуру от предсказанной в [11–13] с группой симметрии  $I4_1/amd$ , где аналогичные плоскости перпендикулярны.

Как можно видеть на рис. 5б, в 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. Минимальное расстояние от центральной частицы

1 равно  $a = 0.92 \text{ \AA}$ , так же, как и в  $C222_1$ . Расстояние между частицами 2-3, 2-4 и 3-4 равно  $d = 1.46 \text{ \AA}$ . При образовании данной структуры происходит слияние второго и третьего пиков ПКФ с образованием второго пика на расстоянии  $d = 1.46 \text{ \AA}$ , в сравнении со структурой с симметрией  $C222_1$ . Исходя из предполагаемого расположения равновесного давления фазового перехода, структура с симметрией  $P2_1/c$  является метастабильной при понижении давления.

## 6. ВЫВОДЫ

Квантовый метод молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности был применен в работе для расчета зависимости давления твердого водорода от плотности при температуре  $100 \text{ К}$  и исследования динамики изменения структуры при сжатии, начиная от плотности  $1.14 \text{ г/см}^3$ , и последующем растяжении. Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы.

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

2) При значении плотности  $1.45 \text{ г/см}^3$  вдоль молекулярно-динамической траектории наблюдается образование орторомбической структуры молекулярного твердого водорода с группой симметрии  $Cmca-4$ . При этом полученная фаза молекулярного водорода является проводящей. Данная структура является метастабильной.

3) При расширении до плотности  $1.45 \text{ г/см}^3$  наблюдается образование промежуточной немоллекулярной фазы с моноклинной структурой с симметрией  $P2_1/c$ . Данная структура соответствует метастабильному немоллекулярному твердому водороду при понижении давления до  $350 \text{ ГПа}$ .

Расчеты проведены на кластерах МСЦ РАН и кластере К-100 ИПМ им. М. В. Келдыша РАН.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-08-01135) и в рамках программы фундаментальных исследований президиума РАН (координатор В. Е. Фортов).



## ЛИТЕРАТУРА

1. E. Wigner and H. V. Huntington, *J. Chem. Phys.* **3**, 764 (1935).
2. N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1748 (1968).
3. Ю. Каган, Е. Г. Бровман, *УФН* **105**, 777 (1971).
4. Е. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас, *ЖЭТФ* **61**, 2429 (1971).
5. Е. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас, *ЖЭТФ* **62**, 1492 (1972).
6. Ю. Каган, В. В. Пушкарев, А. Холас, *ЖЭТФ* **73**, 967 (1977).
7. В. П. Трубицын, *ФТТ* **7**, 3363 (1966).
8. В. П. Трубицын, *ФТТ* **8**, 862 (1966).
9. R. Dias, I. F. Silvera, *Science* **355**, 715 (2017).
10. M. I. Eremets and I. A. Troyan, *Nature Mater.* **10**, 927 (2011).
11. J. M. McMahon and D. M. Ceperley, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 165302 (2011).
12. S. Azadi, B. Monserrat, W. M. C. Foulkes, and R. J. Needs, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 165501 (2014).
13. Н. Н. Дегтяренко, Е. А. Мазур, *Письма в ЖЭТФ* **104**(5), 329 (2016).
14. Н. А. Кудряшов, А. А. Кутуков, Е. А. Мазур, *Письма в ЖЭТФ* **104**(7), 488 (2016).
15. Н. Н. Дегтяренко, Е. А. Мазур, К. С. Гришаков, *Письма в ЖЭТФ* **105**(10), 624 (2017).
16. G. Rillo, M. A. Morales, D. M. Ceperley, and C. Pierleoni, *J. Chem. Phys.* **148**, 102314 (2018).
17. C. J. Pickard and R. J. Needs, *Nature Phys.* **3**, 473 (2007).
18. Г. Э. Норман, И. М. Сайтов, *ДАН* **481**, 250 (2018).
19. Г. Э. Норман, И. М. Сайтов, *ДАН* **485**, 27 (2019).
20. 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).
21. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
22. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
23. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
24. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
25. S. Nose, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
26. W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
27. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 570 (1957).
28. D. A. Greenwood, *Proc. Phys. Soc.* **71**, 585 (1958).
29. H. T. Stokes and D. M. Hatch, *J. Appl. Cryst.* **38**, 237 (2005).
30. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**(18), 3865 (1996).
31. J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
32. G. E. Norman, I. M. Saitov, and R. A. Sattan, *Contrib. Plasma Phys.* (2019), doi:10.1002/ctpp.201800173.
33. V. V. Brazhkin, S. V. Popova, and R. N. Voloshin, *High Press. Res.* **15**, 267 (1997).