

# О характере проводимости молекулярного кристаллического водорода при высоких давлениях

И. М. Сaitов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: [saitovilnur@gmail.com](mailto:saitovilnur@gmail.com)

Статья поступила в редакцию 14 ноября 2023 г.

**Аннотация.** Метод квантовой молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности используется для анализа структурных и электронных свойств кристаллического молекулярного водорода при температуре 100 К. Рассчитаны давление, парная корреляционная функция и зонная структура. Переход молекулярного кристаллического водорода из состояния полупроводника в полуметаллическое и металлическое состояния наблюдается при сжатии в диапазоне давлений 302–626 ГПа. Рассматриваются две структуры: моноклинная решетка с симметрией  $C2/c$  и ромбическая решетка с симметрией  $Cmca$ . В диапазоне давлений 361–527 ГПа зонная структура моноклинной решетки  $C2/c$  имеет характерный полуметаллический профиль с частично незаполненной валентной зоной и частично заполненной зоной проводимости. При давлениях выше 544 ГПа образуется ромбическая структура с симметрией  $Cmca$ . При этом более чем на два порядка уменьшается величина прямой щели, что указывает на металлический характер проводимости структуры  $Cmca$ . <https://doi.org/10.33849/2023309>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема металлизации кристаллического водорода при повышении давления теоретически исследуется с 1935 года. В работе [1] предполагалось, что молекулы водорода диссоциируют, образуя объемно-центрированную кубическую кристаллическую решетку с одним протоном в элементарной ячейке при сжатии до давления 25 ГПа. В серии работ [2–6] было показано, что металлический кристаллический водород может существовать в метастабильном состоянии при понижении давления вплоть до нормального.

Существует два механизма образования металлического твердого водорода. Первый механизм соответствует предсказанию Вигнера и Хантингтона [1] и связан с диссоциацией молекул водорода с образованием атомарной решетки. Данный механизм исследован теоретически в рамках различных первопринципных подходов, основанных на теории функционала плотности (ТФП) [7–13] и квантовом методе Монте-Карло [14, 15], которые предсказывают образование атомарного кристаллического водорода в диапазоне давлений 370–500 ГПа. Экспериментально впервые образование кристаллического металлического водорода предположительно было зафиксировано в работе [16], где рассматривался коэффициент отражения 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 возникновение металлической фазы твердого водорода.

Помимо [16] указание на металлизацию твердого водорода также были обнаружены в работах [17, 18] при давлениях 440 и 425 ГПа соответственно. Анализ результатов измерения коэффициента отражения [16] с использованием формулы Друде для расчета диэлектрической проницаемости позволил оценить плазменную частоту и плотность свободных электронов. Данный подход позволил также оценить степень ионизации, ко-

торая достигает значения близкого к 100% при давлении перехода, что указывает на то, что полученная металлическая фаза кристаллического водорода является атомарной.

Второй механизм металлизации связан с перекрытием зон проводимости и валентности, при сохранении молекулярной структуры кристалла водорода. При этом происходит появление и постепенный рост электропроводности в фазе III (при давлениях выше 200 ГПа) молекулярного кристаллического водорода. Такой механизм был исследован теоретически в рамках методов первопринципного моделирования, таких как метод ТФП и квантовый метод Монте-Карло. Работы [7, 18–32] являются примерами таких исследований.

Наиболее вероятной структурой кристаллического молекулярного водорода в фазе III является моноклинная решетка с симметрией  $C2/c$  с 12 атомами в элементарной ячейке, согласно данным из работы [7]. По оценкам [13, 18–27], металлизация молекулярного кристалла водорода возникает при давлениях в диапазоне значений 250–500 ГПа. Результаты расчетов указывают на следующие наиболее вероятные структуры молекулярного металла: моноклинная решетка с симметрией  $C2/c$  и две ромбические решетки  $Cmca$ -12 и  $Cmca$ -4, содержащие 12 и 4 атома водорода в элементарной ячейке соответственно. При этом структура  $Cmca$ -4 может соответствовать метастабильному состоянию молекулярного кристаллического водорода при температуре 100 К и давлениях выше 544 ГПа, как это показано в работах [28–30].

В экспериментальных работах [17, 18] было высказано предположение, что образующееся металлическое состояние водорода сохраняет молекулярную структуру, в отличие от интерпретации, предложенной в [16]. Результаты [17], полученные на основе измерения зависимости удельного сопротивления и профилей рамановского спектра от температуры  $T$  в области параметров  $T < 200$  К и  $P = 195$ –480 ГПа, указывают на существование полуметаллического состояния молекулярно-

го водорода при  $P = 350\text{--}440$  ГПа. В приведенном диапазоне давлений зависимость удельного сопротивления от температуры проходит через минимум, что является характерным признаком полуметалла. Абсолютные значения электропроводности, измеренные в эксперименте, также являются типичными для полуметаллов, в частности, таких как висмут [33, 34]. Профиль зависимости удельного сопротивления молекулярного кристаллического водорода от давления схож с аналогичной зависимостью для ксенона и кислорода [35–37], в которых металлизация также проходит через образование промежуточного полуметаллического состояния.

Следует заметить, что в диапазоне давлений 350–440 ГПа не наблюдается структурных изменений, и кристаллический водород остается в фазе III, с предполагаемой структурой C2/c. На рамановском спектре при давлениях выше 440 ГПа происходит исчезновение пика, соответствующего молекуле водорода. По мнению авторов [17], это может служить указанием на дальнейшее преобразование как в хороший молекулярный металл, так и в атомное состояние.

В эксперименте [18] наблюдалось резкое уменьшение прямой щели от 0.6 эВ до 0.1 эВ при давлении 425 ГПа и температуре 80 К, что является указанием на образование металлического состояния. Результаты измерений [18] достаточно хорошо согласуются с расчетами [15], что указывает на возможный переход диэлектрической молекулярной структуры с симметрией C2/c в металлическое состояние с ромбической структурой Cmca-12 молекулярного кристаллического водорода.

В данной работе представлены результаты изучения механизма проводимости для кристаллических молекулярных структур водорода, полученных в работах [28–30]: моноклинной структуры с симметрией C2/c и ромбической структуры с симметрией Cmca-4, на основе расчета зонной структуры и анализа зависимости прямой и непервой щели от давления. Следует заметить, что анализируемые в настоящей работе структуры при давлениях выше 300 ГПа получены в рамках метода квантовой молекулярной динамики (КМД), в отличие от упомянутых ранее теоретических работ [13, 18–27]. В разделе 2 описан метод расчета на основе КМД. Уравнение состояния и структурные свойства кристаллического водорода в диапазоне давлений 302–626 ГПа рассматриваются в разделе 3. Анализ зависимости прямой и непервой щели на уровне Ферми между зонами проводимости и валентной зоной для полупроводниковых и полуметаллических состояний представлен в разделе 4. Металлические состояния, соответствующие структуре Cmca-4, рассматриваются в разделе 5. Обсуждение результатов представлено в разделе 6. В разделе 7 приведены выводы.

## 2. МЕТОД РАСЧЕТА

Применяется метод КМД в рамках ТФП, реализованный в пакете VASP [38]. Расчеты проводятся в области плотностей водорода от  $1.14\text{ г/см}^3$  до  $1.56\text{ г/см}^3$ . Количество частиц в расчетной ячейке, находящейся в периодических граничных условиях, 192. Начальная конфигурация является моноклинной решеткой с симметрией C2/c с 12 атомами водорода в элементарной ячейке. Параметры данной ячейки взяты из работы [7].

Расчет проводится в два этапа. На первом этапе рассчитываются траектории протонов в рамках КМД. В течение первых 1000 шагов по времени система выводится на равновесие. На равновесном участке траектории проводится расчет парной корреляционной функции протонов (ПКФ) и давления на каждом шаге по времени. Результаты усредняются по набору равновесных ионных конфигураций. В зависимости от плотности частиц в расчетной ячейке траектории насчитывают от 10000 до 20000 шагов с шагом 0.5 фс, внутри которых выделяется от 1000 до 2000 конфигураций, по которым усредняются ПКФ и давление.

Расчеты проводятся для канонического ансамбля при температуре 100 К. Температура ионов регулируется посредством термостата Ноэ-Хувера [39, 40]. Равная ей температура электронов задается как параметр распределения Ферми–Дирака, определяющего заселенность электронных уровней.

Решение системы уравнений Кона–Шема находится в базе плоских волн с параметром ограничения  $E_{cut} = 1200$  эВ, что является достаточным для достижения сходимости результатов расчета. При расчете давления и ПКФ используется потенциал спроектированных присоединенных волн PAW (Projector Augmented Wave) с обменно-корреляционным функционалом в приближении обобщенных градиентов с параметризацией PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [41]. Число k-точек в зоне Бриллюэна выбиралось равным 27, что обеспечивает сходимость результатов расчета давления. Сходимость значений давления также исследовалась по количеству частиц в расчетной ячейке: при увеличении числа атомов водорода до 768 давление остается таким же, как при 192 частицах.

В качестве начальной была выбрана плотность, равная  $1.14\text{ г/см}^3$ . Последующие плотности получаются изотропным уменьшением объема начальной ячейки. Исследуемый диапазон плотностей водорода  $\rho = 1.14\text{--}1.56\text{ г/см}^3$ . Равновесные структуры, обсуждаемые ниже, образуются в процессе релаксации молекулярно-динамической траектории при постоянном объеме и температуре. Группы симметрии и элементарные ячейки усредненных по времени структур определяются с использованием кода FINDSYM [42].

На втором этапе для полученных структур проводится расчет зонной структуры и электропроводности. Рассматриваются две структуры кристаллического молекулярного водорода: моноклинная с симметрией C2/c с 12 атомами в элементарной ячейке и ромбическая с симметрией Cmca с 4 атомами в элементарной ячейке. Расчеты зонной структуры проводятся для ячеек с 12 атомами в структуре с симметрией C2/c и 8 атомами в структуре с симметрией Cmca. Электропроводность рассчитывается по формуле [43, 44]

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

где  $e$  — элементарный заряд,  $m$  — масса электрона,  $V$  — объем системы,  $\hbar$  — постоянная Планка. Суммирование проводится по всем состояниям  $n$  и  $n'$  и по всем k-точкам в зоне Бриллюэна, с учетом веса k-точки  $w_{\mathbf{k}}$ . Множитель 2, стоящий перед  $w_{\mathbf{k}}$ , учитывает вырож-

дение 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  $E_{n,\mathbf{k}}$ . Статическая электропроводность  $\sigma(0)$  рассчитывается как предел  $\lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma(\omega)$ .

На данном этапе используется гибридный нелокальный функционал HSE (Heyd–Scuseria–Ernzerhof) [45], обменная часть которого содержит три четверти обмена функционала PBE и четверть обмена Хартри–Фока, что позволяет более точно рассчитывать величину щели между валентной зоной и зоной проводимости. Задается сетка из  $12 \times 12 \times 12$   $\mathbf{k}$ -точек, что обеспечивает сходимость результатов расчета.

### 3. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРА

Результат расчета зависимости давления  $P$  от плотности  $\rho$  при температуре 100 К представлен на рисунке 1 (а). В диапазоне плотностей от 1.14 до 1.45 г/см<sup>3</sup> кристаллический молекулярный водород сохраняет моноклинную структуру C2/c. Точки, соответствующие данной структуре, обозначены треугольниками. При значении плотности 1.47 г/см<sup>3</sup> происходит изменение структуры с моноклинной на ромбическую с группой симметрии Cmc в элементарной ячейке (ромбы на рисунке 1 (а)). Следует заметить, что данный переход является структурным, так как в данном случае не наблюдается скачка плотности. Более подробно результаты расчета изотермы  $T = 100$  К, включая переход в атомарное состояние, обсуждаются в работе [29]. В настоящей работе рассматривается только молекулярная ветвь данной изотермы; для структур при значениях плотности, представленных на рисунке 1 (а), проводится расчет зонной структуры и анализ характера проводимости.

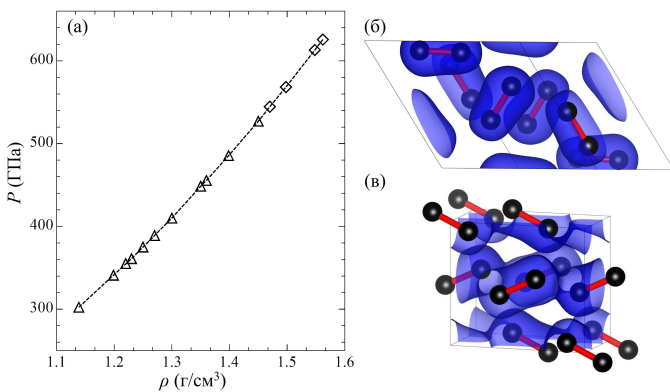


**Рисунок 1.** а) — Изотерма 100 К молекулярного кристаллического водорода: треугольники соответствуют моноклинной структуре с симметрией C2/c, ромбы — ромбическая структура с симметрией Cmc. Пространственное расположение атомов водорода в элементарных ячейках структур C2/c — б) и Cmc — в). Синим изображена изоповерхность электронной плотности при значении  $0.8 \text{ \AA}^{-3}$ .

Пространственное расположение атомов водорода в элементарных ячейках молекулярных фаз с симметрией C2/c и Cmc-4 при  $\rho = 1.14 \text{ г/см}^3$  и  $\rho = 1.562 \text{ г/см}^3$  показано на рисунках 1 (б) и (в) соответственно. На молекулярный характер представленных структур также указывает форма изоповерхности электронной плотности со значением  $0.8 \text{ \AA}^{-3}$ . При сжатии и переходе в структуру с симметрией Cmc кристаллический водород остается молекулярным, при этом происходит увеличение значения электронной плотности в пространстве между молекулами и наблюдается перекрытие на уровне  $0.8 \text{ \AA}^{-3}$ , как это можно заметить из рисунка 1 (в).

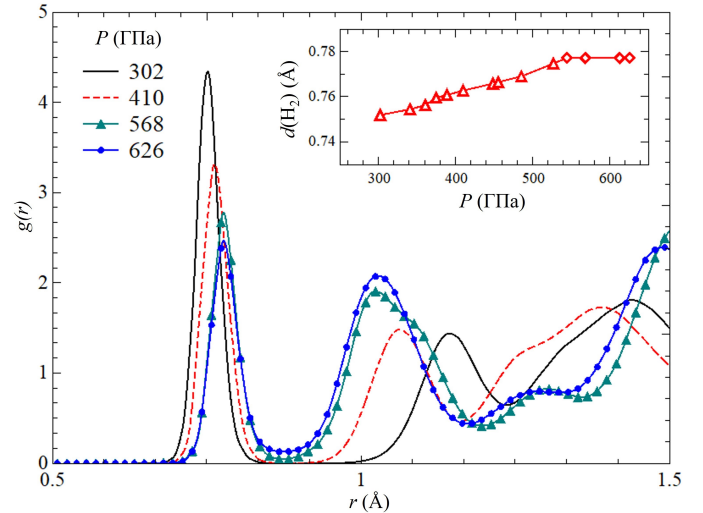


**Рисунок 2.** ПКФ молекулярного кристаллического водорода при различных значениях давления. Вставка: зависимость положения первого максимума ПКФ от давления.

Соответствующие полученным структурам ПКФ  $g(r)$  при различных значениях давления показаны на рисунке 2. Видно, что первый пик ПКФ при давлении 302 ГПа находится на расстоянии  $d(\text{H}_2) = 0.75 \text{ \AA}$ , близком к характерному межатомному расстоянию в молекуле водорода  $0.74 \text{ \AA}$  в основном состоянии. При сжатии в структуре C2/c происходит плавное увеличение расстояния  $d(\text{H}_2)$ , соответствующего первому максимуму ПКФ. Как видно из вставки на рисунке 2 величина  $d(\text{H}_2)$  достигает значения  $0.78 \text{ \AA}$  при образовании структуры Cmc при давлении 544 ГПа и далее остается неизменной при сжатии до 626 ГПа. Таким образом, при сжатии решетки C2/c наблюдается незначительное увеличение межатомного расстояния в молекуле водорода от  $0.75 \text{ \AA}$  до  $0.78 \text{ \AA}$ . При этом в ромбической структуре Cmc данная величина остается неизменной при увеличении давления.

### 4. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ И ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ

Для анализа характера проводимости рассматриваемых структур проведен расчет зонной структуры. Для обсуждения представленных далее результатов необходимо пояснить понятия прямой и непрямой щели между зонами валентности и проводимости. Непрямую щель  $\Delta_I$  можно определить как минимум разницы границ зон проводимости  $E_c(\mathbf{k})$  и валентности  $E_v(\mathbf{k})$ ,

при условии, что минимум спектра зоны проводимости и максимум зоны валентности соответствуют разным  $\mathbf{k}$ -векторам в зоне Бриллюэна. Таким образом,  $\Delta_I$  можно записать в виде

$$\Delta_I = \min_{i \neq j} (E_c(\mathbf{k}_i) - E_v(\mathbf{k}_j)). \quad (2)$$

В данном случае переход электрона из зоны проводимости в валентную зону сопровождается изменением импульса  $\hbar\Delta\mathbf{k} = \hbar(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i)$ . При этом в процессе поглощения энергии, кроме электрона и фотона, участвует фон, который забирает дополнительный импульс.

Если переход происходит без изменения импульса, что эквивалентно случаю, когда минимум спектра зоны проводимости и максимум спектра валентной зоны соответствуют одной и той же  $\mathbf{k}$ -точке в зоне Бриллюэна, щель является прямой. Прямую щель  $\Delta_D$  можно выразить как

$$\Delta_D = \min_{i=j} (E_c(\mathbf{k}_i) - E_v(\mathbf{k}_j)). \quad (3)$$

Для случая полупроводника величины обоих щелей отличны от нуля:  $\Delta_I \neq 0$  и  $\Delta_D \neq 0$ . При условии  $\Delta_I < \Delta_D$  полупроводник является непрямозонным. В обратном случае  $\Delta_I \geq \Delta_D$  — прямозонным.

В металлах и полуметаллах запрещенная зона отсутствует, т.е. всегда выполнено условие  $\Delta_I = 0$ . В металле также отсутствует и прямая щель  $\Delta_D = 0$ . В полуметалле характерно наличие прямой щели ( $\Delta_D \neq 0$ ) между зоной проводимости и валентной зоной по всем направлениям вектора  $\mathbf{k}$  в зоне Бриллюэна. Таким образом, 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 [33, 46–53]. Объемы электронных и дырочных “карманов” определяют величину электропроводности полуметалла [47].

Моноклинная структура с симметрией C2/c молекулярного кристаллического водорода является устойчивой при температуре 100 К в диапазоне давлений от 302 до 544 ГПа, как видно из рисунка 1. Зонная структура для данной решетки при давлении 302 ГПа представлена на рисунке 3. Значения энергии  $E$  отсчитываются от энергии Ферми  $E_f$ .

Значения прямой и не прямой щели при давлении 302 ГПа равны  $\Delta_I = 0.802$  эВ и  $\Delta_D = 2.96$  эВ (в  $\mathbf{k}$ -точке, близкой к Z). Размер щели заметно превышает величину температуры  $k_B T = 0.0086$  эВ, что обуславливает низкое значение электропроводности  $\sigma(0) = 0.58$  (Ом·см) $^{-1}$ , рассчитанное по формуле (1).

При расчете зонной структуры рассматривалось 12 электронных орбиталей, что при заданных условиях соответствовало решению системы уравнений Кона–Шэма с 7 заполненными и 5 незаполненными орбиталями. Для нахождения прямой щели находился минимум разности

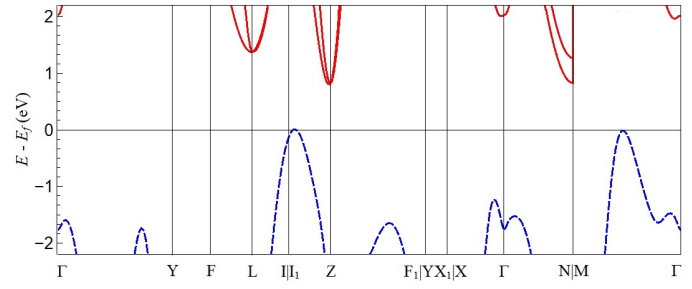


**Рисунок 3.** Зонная структура решетки C2/c при давлении 302 ГПа. Красные сплошные линии соответствуют зоне проводимости, синие пунктирные линии — валентной зоне.

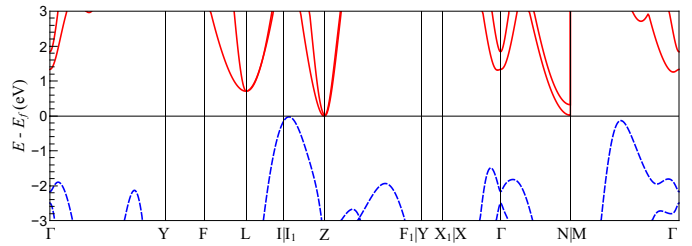


**Рисунок 4.** Зонная структура решетки C2/c при значении давления 361 ГПа. Обозначения аналогичны представленным на рисунке 3.

между спектром последней заполненной и первой незаполненной электронной орбитали. В данном случае рассматривалась разница между 8 и 7 орбиталями и значения прямой щели определялись как

$$\Delta_D = \min_{i=j} (E_8(\mathbf{k}_i) - E_7(\mathbf{k}_j)).$$

Из рисунка 4 видно, что при давлении 361 ГПа не прямая щель закрывается. Величина прямой щели при этом уменьшается до 2.5 эВ. Таким образом, в диапазоне давлений 302–361 ГПа кристаллический молекулярный водород является непрямозонным полупроводником.

При сжатии до давлений выше 361 ГПа возникает перекрытие зоны проводимости и валентной зоны. При этом валентная зона становится частично незаполненной и за этот счет зона проводимости оказывается частично заполненной. Как можно видеть из рисунка 5 при возрастании давления до 527 ГПа величина перекрытия зон возрастает до значения 2.7 эВ, при этом величина прямой щели уменьшается до 0.654 эВ. Полученный профиль зонной структуры указывает на образование полуметаллического состояния.

При переходе в полуметаллическое состояние наблюдается рост значений электропроводности. При  $P = 410$  ГПа рассчитанное по формуле (1) значение электропроводности  $\sigma = 12.7$  (Ом·см) $^{-1}$ , что уже более чем на порядок больше значения при давлении 302 ГПа. Значение электропроводности, полученное при давлении 410 ГПа, является типичным для полуметаллов [33, 34].

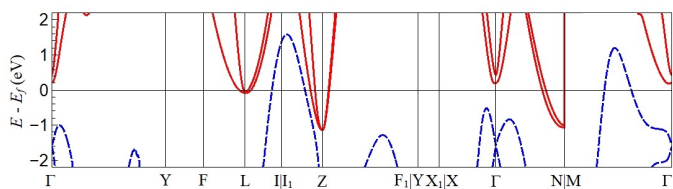


**Рисунок 5.** Зонная структура решетки C2/c при давлении 527 ГПа. Обозначения аналогичны представленным на рисунке 3.

## 5. МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ВОДОРОД

При значении плотности  $1.47 \text{ г/см}^3$  и давлении 544 ГПа происходит изменение структуры молекулярного водорода с моноклинной на ромбическую с группой симметрии Cмса с 4 атомами в элементарной ячейке. Такая структура молекулярного водорода существует при температуре 100 К в диапазоне давлений от 544 до 626 ГПа. В этом диапазоне давлений электропроводность заметно больше в сравнении с C2/c и возрастает до значения  $\sigma = 1200 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$  при давлении 626 ГПа.

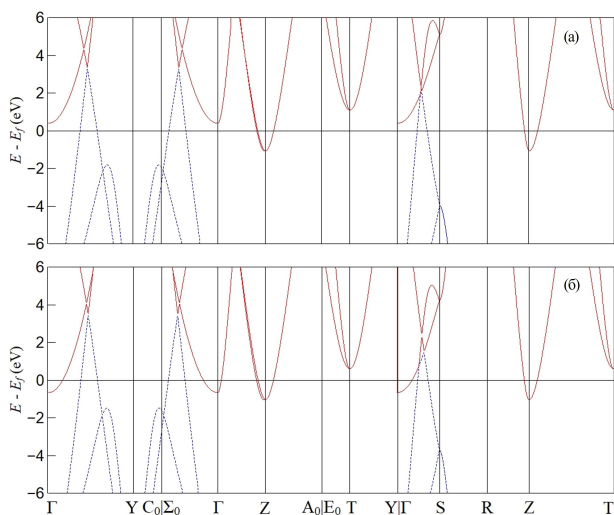


**Рисунок 6.** Зонная структура решетки Cмса при давлениях а) — 544 ГПа, б) — 626 ГПа. Обозначения аналогичны представленным на рисунке 3.

Как видно из рисунка 6 в структуре Cмса-4 при давлениях 544 и 626 ГПа возникает перекрытие валентной зоны 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 в диапазоне давлений от 361 до 527 ГПа. Однако в отличие от C2/c, в структуре Cмса происходит закрытие прямой щели. Таким образом, кристаллический молекулярный водород со структурой Cмса-4 в диапазоне  $P = 544\text{--}626$  ГПа является металлом. Причем, как можно видеть из рисунка 1, формирование металлического состояния связано с изменением структуры, происходящим без скачка плотности.

## 6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе анализа результатов расчета зонной структуры и зависимости величины прямой и непервой щели от давления, представленной на рисунке 7, в диапазоне  $P = 302\text{--}626$  ГПа можно выделить три области с различным типом проводимости. Моноклинная структура с симметрией C2/c при давлениях 302–361 ГПа является непрямоугольным полупроводником. При давлениях выше 361 ГПа образуется полуметаллическое состояние структуры C2/c. При плотности  $1.47 \text{ г/см}^3$  и соответствующем давлении 544 ГПа происходит образование ромбической структуры с симметрией Cмса-4 и закрытие прямой щели, что указывает на металлический характер проводимости структуры Cмса-4 в диапазоне давлений 544–626 ГПа.

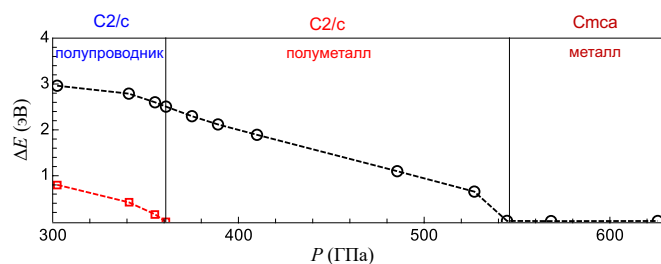


**Рисунок 7.** Зависимость прямой (черные круги, соединенные пунктирной линией) и непервой (красные квадраты, соединенные пунктирной линией) от давления. Черные вертикальные линии ограничивают области проводника, полуметалла и металла.

Полученное давление перехода в полуметаллическое состояние структуры C2/c близко к экспериментально измеренному значению 350 ГПа [17].

Наблюдаемое образование металлической структуры Cмса-4 хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями [12–15, 20–27, 54]. Следует отметить, что при молекулярно-динамическом моделировании образования металлической ромбической структуры Cмса-12, рассмотренной в [20–26, 54], не наблюдается.

Согласно оценкам, полученным в [29, 30], структуры, возникающие при давлениях выше 487 ГПа являются метастабильными. Таким образом, полуметаллическое состояние с симметрией C2/c является метастабильным в диапазоне давлений от 487 до 544 ГПа. Молекулярная металлическая фаза Cмса, существующая по результатам расчетов в диапазоне давлений 544–626 ГПа, полностью расположена в метастабильной области.

## 7. ВЫВОДЫ

В рамках КМД проведено моделирование изменения структуры и исследован характер проводимости молекулярного кристаллического водорода. Проведен расчет давления, ПКФ протонов, зонной структуры и электропроводности при температуре 100 К в диапазоне плотностей водорода от  $1.14$  до  $1.562 \text{ г/см}^3$ . Сделаны следующие выводы.

1. При сжатии структуры с симметрией C2/c наблюдается увеличение межатомного расстояния в молекуле водорода от  $0.75$  до  $0.78 \text{ Å}$ . В ромбической структуре

- с симметрией  $C_{2v}$ -4 данный параметр равен 0.78 Å и остается неизменным при сжатии до 626 ГПа.
- Молекулярный кристалл с симметрией  $C_{2v}$  является непрямозонным полупроводником в диапазоне давлений  $P = 302\text{--}361$  ГПа.
  - Непрерывный переход из состояния непрямозонного полупроводника в полуметалл наблюдается в решетке  $C_{2v}$  при давлении 361 ГПа. Значение давления перехода в полуметаллическое состояние, полученное в работе, достаточно близко к измеренному давлению образования полуметалла 350 ГПа [17].
  - Непрерывный переход от полуметаллического состояния со структурой  $C_{2v}$  к металлическому состоянию со структурой  $C_{2v}$  обнаружен при давлении 544 ГПа. Таким образом, полученные результаты показывают, что переход от полупроводникового молекулярного кристаллического водорода к металлическому состоянию при сжатии происходит через промежуточное полуметаллическое состояние.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-01129-23-00).

Расчеты были проведены и использованием ресурсов МСЦ РАН и Суперкомпьютерного центра ОИВТ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wigner E and Huntington H B 1935 *J. Chem. Phys.* **3** 764–770
- Каган Ю и Бровман Е Г 1971 *УФН* **105** 777–779
- Бровман Е Г, Каган Ю и Холас А 1972 *ЖЭТФ* **61** 2429–2458
- Бровман Е Г, Каган Ю и Холас А 1972 *ЖЭТФ* **62** 1492–1501
- Бровман Е Г, Каган Ю, Холас А и Пушкарев В В 1973 *Письма в ЖЭТФ* **18** 269–273
- Каган Ю, Пушкарев В В и Холас А 1977 *ЖЭТФ* **73** 967–987
- Pickard C J and Needs R J 2007 *Nat. Phys.* **3** 473–476
- McMahon J M and Ceperley D M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 165302
- Кудряшов Н А, Кутуков А А и Мазур Е А 2016 *Письма в ЖЭТФ* **104** 488–493
- Дегтяренко Н Н, Мазур Е А и Гришаков К С 2017 *Письма в ЖЭТФ* **105** 624–630
- Кудряшов Н А, Кутуков А А и Мазур Е А 2017 *Письма в ЖЭТФ* **105** 424–429
- Zhang X W, Wang E G and Li X Z 2018 *Phys. Rev. B* **98** 134110
- Rillo G, Morales M A, Ceperley D M and Pierleoni C 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 102314
- Azadi S, Monserrat B, Foulkes W M C and Needs R J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 165501
- McMinis J, Clay R C, Lee D and Morales M A 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 105305
- Dias R P and Silvera I F 2017 *Science* **355** 715–718
- Eremets M I, Drozdov A P, Kong P P and Wang H 2019 *Nat. Phys.* **15** 1246–1249
- Loubeyre P, Occelli F and Dumas P 2020 *Nature* **577** 631–635
- Johnson K A and Ashcroft N W 2000 *Nature* **403** 632–635
- Cudazzo P, Profeta G, Sanna A, Floris A, Continenza A, Massidda S and Gross E K U 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 257001
- Pickard C J, Martinez-Canales M and Needs R J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 214114
- Goncharov A F, Tse J S, Wang H, Yang J, Struzhkin V V, Howie R T and Gregoryanz E 2013 *Phys. Rev. B* **87** 024101
- Azadi S, Foulkes W M C and Kühne T D 2013 *New J. Phys.* **15** 113005
- Drummond N D, Monserrat B, Lloyd-Williams J H, Ríos P L, Pickard C J and Needs R J 2015 *Nat. Comm.* **6** 7794
- Monserrat B, Needs R J, Gregoryanz E and Pickard C J 2016 *Phys. Rev. B* **94** 134101
- Azadi S, Drummond N D and Foulkes W M C 2017 *Phys. Rev. B* **95** 035142
- Azadi S, Singh R and Kühne T D 2018 *J. Comp. Chem.* **39** 262–268
- Норман Г Э и Саитов И М 2019 *ДАН* **485** 676–681
- Саитов И М 2019 *Письма в ЖЭТФ* **110** 184–189
- Саитов И М 2020 *ЖЭТФ* **157** 504–512
- Норман Г Э и Саитов И М 2020 *Письма в ЖЭТФ* **111** 175–180
- Dogan M, Oh S and Cohen M L 2021 *J. Phys.: Condens. Matter* **33** 03LT01
- Дорофеев Е А и Фальковский Л А 1984 *ЖЭТФ* **87** 2202–2213
- Brown P, Semeniuk K, Vasiljkovic A and Grosche F M 2015 *Phys. Procedia* **75** 29–33
- Shimizu K 2018 *Phys. C* **552** 30–33
- Eremets M I, Gregoryanz E A, Struzhkin V V, Mao H K, Hemley R J, Mulders N and Zimmerman N M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 2797–2800
- Koufos A P and Papaconstantopoulos D A 2015 *J. Supercond. Novel Magn.* **28** 3525–3533
- Kresse G and Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558–561
- Nosé S 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 511–519
- Hoover W G 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695–1697
- Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865–3868
- Stokes H T and Hatch D M 2005 *J. Appl. Crystallogr.* **38** 237–238
- Kubo R 1957 *J. Phys. Soc. Jpn.* **12** 570–586
- Greenwood D A 1958 *Proc. Phys. Soc.* **71** 585
- Heyd J, Scuseria G E and Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207–8215
- Ashcroft N and Mermin N 1976 *Solid State Physics* HRW international editions (Holt, Rinehart and Winston)
- Ziman J M 1972 *Principles of the Theory of Solids* 2nd ed (Cambridge University Press)
- Волков Б А и Фальковский Л А 1983 *ЖЭТФ* **85** 2135–2151
- Фальковский Л А 1986 *УФН* **149** 336–339
- Фальковский Л А 1986 *Физика тверд. тела* **28** 270–272
- Wan X, Turner A M, Vishwanath A and Savrasov S Y 2011 *Phys. Rev. B* **83** 205101
- Weng H, Fang C, Fang Z, Bernevig B A and Dai X 2015 *Phys. Rev. X* **5** 011029
- Shekhar C et al 2015 *Nat. Phys.* **11** 645–649
- Lebègue S, Moyses Araujo C, Kim D Y, Ramzan M, Mao H and Ahuja R 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109** 9766–9769