

Ордена Ленина

ИАЭ-2098

Институт атомной энергии

им. И. В. Курчатова

*Е. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас*

**О структуре металлического водорода  
при нулевом давлении**

B24

ОРДЕНА ЛЕНИНА  
ИНСТИТУТ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ им. И. В. КУРЧАТОВА

Е. Г. Бровман, Ю. Каган,  
А. Холас

О СТРУКТУРЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВОДОРОДА ПРИ НУЛЕВОМ ДАВЛЕНИИ

М о с к в а

**Т-05960.17.04.71г.ИАЗ-2098.3ак.8163.Тир.200.**

## І. В В Е Д Е Н И Е

Проблема металлического водорода уже давно привлекает внимание. Первоначально интерес к ней был связан главным образом с астрофизическими задачами. Однако в последнее время эта проблема стала вызывать и чисто "земной" интерес, что продиктовано в основном двумя обстоятельствами. Во-первых, появилась надежда, что в ближайшем будущем будет решена техническая задача создания в лабораторных условиях громадного давления, необходимого для образования металлической фазы водорода. Во-вторых, выявился целый ряд интересных аспектов использования металлического водорода, и в первую очередь в связи с предположением, что это состояние будет обладать высокотемпературной сверхпроводимостью.

Впервые, по-видимому, утверждение, что при очень высоком давлении устойчивая при нормальных условиях молекулярная фаза водорода должна переходить в металлическую, было высказано в работе Вигнера и Хантингтона [1]. В последующие годы была опубликована целая серия работ [2] - [7], в которых делалась попытка найти термодинамические потенциалы молекулярной и металлической фазы водорода как функции плотности и по ним определить давление перехода  $P_c^*$ . Ограниченная точность принятых в этих работах приближений привела к заметному разбросу критических давлений, найденных различными авторами. Наряду с этими работами, была опубликована также серия статей, в которых анализировались различные физические свойства металлической фазы водорода под давлением. Здесь в первую очередь следует отметить работы Абрикосова [8] - [10]. В последнее время появились работы, посвященные оценке температуры сверхпроводящего перехода для металлического водорода (Ашкрофт [11], Шнейдер-Столл [12]).

Уже из работ, посвященных вычислению термодинамического потенциала металлической фазы (см. также подробное обсуждение ниже), можно было сделать заключение о том, что кривая зависимости  $E$  от объема  $\Omega$  при  $\gamma_c \sim 1,6$  по всей видимости должна обладать стационарной точкой  $\partial E / \partial \Omega = -P = 0$ , так что в принципе может существовать металлическое состояние водорода при атмосферном давлении. Ему однако соответствует энергия, лежащая заметно выше энергии основного состояния молекулярной фазы при  $P = 0$  (а плотности об. их фаз отличаются почти на порядок), и поэтому металлическая фаза при этом будет метастабильной.

Анализ вопроса о реальной осуществимости метастабильной фазы водорода предполагает решение целого ряда связанных между собой проблем.

1. Нахождение для металлической фазы той кристаллической структуры, которой отвечает наименьшая возможная энергия при  $P = 0$  (абсолютный минимум).

2. Доказательство стабильности такой фазы. Оно должно включать проверку на динамическую стабильность, причем как в длинноволновом пределе, так и при возбуждениях с произвольной длиной волны (действительность частот фононов для всего импульсного пространства), а также проверку стабильности фазы относительно тепловых флуктуаций.

3. Нахождение соотношения между структурой, которая получается при давлении, отвечающим фазовому переходу из молекулярной фазы в металлическую и структурой метастабильной фазы при атмосферном давлении (обе структуры не обязаны, вообще говоря, совпадать), а также рассмотрение процессов, происходящих при снятии давления.

4. Доказательство того, что при данной температуре метастабильная фаза будет существовать достаточно долго (при этом следует анализировать и возможность существования метастабильной фазы при  $P \leq P^*$ ).

При положительном ответе на все эти вопросы оставалось бы решить еще одну, гораздо более "приятную" проблему - найти фононный спектр для этой фазы и на его основе, зная электрон-фононное взаимодействие, оценить температуру сверхпроводящего перехода.

Для анализа первых двух проблем необходимо разрешить весьма своеобразную задачу о нахождении абсолютного минимума энергии металлической фазы (предполагается, что  $T = 0$ )

$$E = E(\Omega_0, \gamma_i) \quad (I.I)$$

как функции параметров элементарной ячейки  $\gamma_i$  (один параметр - атомарный объем  $\Omega_0$  мы выделили в явном виде). В такой общей форме задача нахождения оптимальной структуры при известном гамильтониане взаимодействия всех частиц, образующих среду, и при полном отсутствии априорной информации фактически возникает впервые.

Следует подчеркнуть, что если найденная фаза действительно отвечает минимуму по всем параметрам в (I.I), то она автоматически обладает длинноволновой динамической стабильностью. Действительно, положительность соответствующей квадратичной формы определяет устойчивость фазы по отношению к любому типу однородной деформации, в том числе и по отношению к смещению подрешеток друг относительно друга, если в элементарной ячейке больше, чем один ион. Если минимум энергии ищется на классе структур с одним атомом в элементарной ячейке, то энергия зависит от 6-и переменных (число независимых параметров, определяющих элементарную ячейку), и в обозначениях (I.I) имеется при условии  $P = 0$  в общем случае 5 независимых параметров  $\gamma_i$ . Кубическим кристаллам в этом пятимерном пространстве соответствуют точки, семейству одноосных кристаллов - линии, ромбическим кристаллам - плоскости и т.д.

Теоретическое определение энергии металлической фазы для разных значений параметров  $\gamma_i$  представляет собой весьма delicate задачу. Дело в том, что мы сталкиваемся с необходимостью вычисления малых разностей, возникающих в результате изменения конфигурации протонов на фоне значительно больших объемных вкладов. Поэтому традиционные одночастичные методы зонной теории или методы типа Вигнера-Зейтца, в которых как раз структурная часть энергии вычисляется плохо, кажутся практически безнадежными.

В этой связи наиболее адекватной проблеме нам представляется теоретическая схема, развитая в работах [13] - [16] и успешно использованная для определения свойств непереходных металлов (см., напр., [17], [18]). Она основана на возможности написания в отсутствие перекрытия между ионными остовами явной формы многочастичного гамильтониана электрон-ионной системы металла и предполагает нахождение энергии и остальных физических величин в виде ряда по степеням электрон-ионного взаимодействия, который фактически представляет собой ряд по степеням относительно малого отношения  $V_p/\epsilon_f$

( $V_{\vec{k}}$  - фурье-компонента электрон-ионного взаимодействия при переданном импульсе, равном вектору обратной решетки  $\vec{k} \neq 0$ ). При этом конфигурационная часть электронной энергии, а ей отвечают члены ряда, содержащие электрон-ионное взаимодействие во второй степени и выше, выделяется непосредственным образом (как и энергия лонной решетки, которая, естественно, зависит от конфигурации ионов и определение которой не представляет принципиальных трудностей).

Для развитой теории очень существенным является возможность выхода за рамки приближения, эквивалентного учету только квадратичного по электрон-ионному взаимодействию члена. Дело в том, что для анализа целого ряда свойств учет членов более высокого порядка носит принципиальный характер (см., напр., [15], [16]), существенно меняя и чисто количественную картину, как это наглядно демонстрируется прямыми расчетами свойств металлов (см., напр., [18]).

При этом выделенными оказываются члены третьего порядка. Это связано с заметной компенсацией вклада в энергию от ионной решетки и от квадратичной по взаимодействию части электронной энергии [14], [18]. Роль членов более высокого порядка оказывается, как правило, слабой.

Расчеты, базирующиеся на теоретической схеме с учетом членов третьего порядка, привели к хорошему количественному согласию с экспериментальными данными для широкого круга статических и динамических свойств непереходных металлов, включая уравнение состояния во всем интервале доступных давлений и фононный спектр во всем фазовом объеме.

Следует в этой связи подчеркнуть, что для металлического водорода по целому ряду причин эта схема должна быть еще более приемлемой.

Во-первых, здесь нет проблемы оценки перекрытия электронных остовов, поскольку последние вообще отсутствуют.

Во-вторых, что наиболее важно, снимается неизбежная в металлах неопределенность в значении электрон-ионного взаимодействия, которое теперь носит чисто кулоновский характер. (В результате, в задаче отсутствуют какие бы то ни было свободные параметры, а входят лишь мировые постоянные.) Что касается отмеченного выше параметра малости, то его нетрудно поэтому оценить

$$V_{\vec{k}}/\varepsilon_F = \frac{4\pi e^2}{k^2 \Omega_0} \cdot \frac{1}{\varepsilon_F} \quad (I.2)$$

и для  $K_{min}$  ( $r_s \sim 1.6$ ) он оказывается равным  $\sim 1/5$ , т.е. примерно таким же, как и в случае обычных многовалентных непереходных металлов.

В-третьих, приближенная аппроксимация, используемая для описания поляризационного оператора и трехпольсника, отвечающего трехионному взаимодействию через электроны проводимости (см., напр., [18]) тем точнее, чем больше электронная плотность и, следовательно, в металлической фазе водорода работает лучше, чем в обычных металлах.

Если говорить о работах по металлическому водороду, наиболее близких к развитой нами схеме, то следует отметить расчеты Шнайдера [7], которые в принципе соответствуют учету членов второго порядка по электрон-ионному взаимодействию. Можно сделать ряд замечаний в адрес теоретической части этой работы, поскольку часть упомянутых им приближений на самом деле, в последовательной многочастичной теории отсутствует. Например, никакого пренебрежения "нелокальным характером взаимодействия" (в терминологии автора [7] в действительности не происходит, неадиабатичность, как сейчас хорошо известно [13], вносит ничтожную поправку в энергию и составляет  $\sim (\frac{\omega}{\varepsilon_F})^2$  от колебательной энергии. Что касается расчетных результатов этой работы, то автором [7] рассмотрен единственный частный вид структуры (гексагональная плотноупакованная решетка), который, как будет видно из дальнейшего, не реализует на самом деле абсолютного минимума энергии при  $P = 0$ .

Настоящая работа посвящена определению структуры металлической фазы водорода при  $P = 0$  и обсуждению его свойств. Использовалась указанная выше схема [13] - [18], в которой электрон-ионное взаимодействие учитывалось до членов 3-го порядка включительно и находился абсолютный минимум энергии (I.I) в шестимерном пространстве параметров, отвечающем решеткам с одним атомом в элементарной ячейке. При этом для кубических, одноосных и ромбических решеток (для всех 11 решеток Браве) задача анализировалась во всей области изменения параметров. Для структур более низкой симметрии при анализе использовался метод Монте-Карло в шестимерном пространстве параметров.

Одновременно были рассмотрены и известные типы симметричных решеток с двумя ионами в элементарной ячейке, а именно решетки типа алмаза, белого олова и типа гексагональной плотноупакованной решетки.

Анализ полученных результатов показал, что наиболее низколежащая метастабильная фаза металлического водорода обладает удивительной структурой, которую можно представить себе как систему протонных нитей, образующих жесткую треугольную решетку в перпендикулярной к ним плоскости и практически свободно перемещающихся в направлении вдоль нитей. Таким образом, речь идет о трехмерной системе, обладающей двумерной перколатической симметрией.

Вопрос об уравнении состояния для различных фаз и о характере перехода под давлением рассматривается отдельно во второй части работы (будет опубликовано).

## 2. ЭНЕРГИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

В силу справедливости адиабатического приближения энергия металлической фазы всегда может быть представлена в виде суммы статической и колебательной энергии.

$$E_T = E_{vib} + E \quad (2.1)$$

В области интересующих нас плотностей, где  $P = 0$ , энергия связи в решетке определяется статической частью энергии. С другой стороны, поскольку различными кристаллическими модификациями при  $P = 0$  отвечают близкие значения плотности и сжимаемости (см. ниже), то  $E_{vib}$  должно относительно не сильно меняться при переходе от одной конфигурации ионов к другой. (До сих пор вообще всегда принималось, что  $E_{vib}$  зависит только от плотности - см., например, [6], [7]). Поэтому основной анализ мы построим на рассмотрении  $E$  и лишь в конце определим  $E_{vib}$  непосредственно для оптимальной структуры. (При нахождении уравнения состояния зависимость  $E_{vib}$  от плотности играет существенную роль и должна быть учтена с самого начала.) (См. следующую работу.)

Полная статическая энергия металла при  $T = 0$  может быть представлена в виде ряда по степеням электрон-ионного взаимодействия [16] - [18].

$$E = E_i + E_e, \quad (2.2)$$

$$E_e = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)} + \dots$$

Здесь  $E_i$  - энергия ионной решетки, помещенной в однородный отрицательный фон. Для протонной решетки ( $Z = 1$ )

$$E_i = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r_0} \alpha_M = \frac{\alpha_M(r_i)}{r_0} \quad (\text{ригд}). \quad (2.3)$$

Здесь введено стандартное обозначение  $r_0$  для безразмерного радиуса сферы, соответствующей атомному объему  $\Omega_0$ , выраженному в боровских радиусах  $\Omega_0 = \frac{4\pi}{3} r_0^3 =$

$= (4\pi/3) r_s^3 a_B^3$  и постоянная Маделунга  $\alpha_M$ , зависящая от конфигурации ионов. Энергия (2.3) как и последующие выражения, отнесена к I иону и выражена в ридбергах.  $E^{(0)}$  - энергия однородного электронного газа

$$E^{(0)} = \frac{3}{5} \frac{1}{\alpha^2 r_s^2} - \frac{3}{2\pi} \frac{1}{\alpha r_s} + E_{corr}(r_s), \quad (2.4)$$

$$(\alpha = (4/9\pi)^{1/3} \approx 0.521).$$

В приближении Нозьера-Пайнса [19]

$$E_{corr}(r_s) \approx -0.115 + 0.031 \ln r_s. \quad (2.4)$$

Из вида (2.4) легко заключить, что в интересующей нас области изменения  $r_s$  неточность в определении корреляционной энергии практически не скажется на определении оптимальной структуры и равновесного значения плотности.

Поскольку электрон-ионное взаимодействие в данном случае является чисто кулоновским, то отсутствует поправка "в" в псевдопотенциале, связанная с наличием электронной оболочки [15], [16].

И соответственно

$$E^{(1)} = 0. \quad (2.5)$$

Точное выражение для электронного вклада в энергию второго порядка по электрон-ионному взаимодействию [15], [16] может быть представлено в следующем виде

$$E^{(2)} = -27\alpha^6 \sum_{\vec{K} \neq 0} \frac{1}{(K/k_F)^4} \frac{g(\vec{K})}{\epsilon(\vec{K})} |S(\vec{K})|^2, \quad (2.6)$$

$$\epsilon(\vec{K}) = 1 + \frac{9\alpha^3 r_s}{(K/k_F)^2} g(\vec{K}).$$

Здесь  $\vec{K}$  - вектора обратной решетки,  $k_F$  - импульс ферми ( $k_F = 1/(a r_s a_B)$ ),  $S(\vec{K})$  - структурный фактор элементарной ячейки, а безразмерная функция  $g(\vec{K})$  с точностью до множителя совпадает со статической поляризуемостью электронного газа

$$\mathcal{P}(\vec{K}) = \frac{3}{2} \frac{1}{\Omega_0 \epsilon_F} g(\vec{K}).$$

При конкретных вычислениях для  $g(\vec{K})$  мы воспользовались той же аппроксимацией в духе Хаббарда, которая использовалась нами ранее при анализе свойств металлов [14], [17], [18], и которая широко применяется в современных расчетах металлического состояния:

$$g(K) = \frac{g_0(K/k_F)}{1 - f(K/k_F) \frac{9\alpha^3 r_s}{(K/k_F)^2} g_0(K/k_F)}, \quad (2.7)$$

$$g_0(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2/4}{2x} \ln \left| \frac{x+2}{x-2} \right|; \quad f(x) = \frac{1}{2} \frac{x^2}{x^2 + \lambda}; \quad \lambda = \frac{2}{1 + \frac{0.01552}{k_F a_B}} \approx 2.$$

Выражение  $E^{(3)}$  может быть представлено в следующей форме [13] - [15]:

$$E^{(3)} = 216 \alpha^{10} r_s \sum_{k_1, k_2, k_3 \neq 0} \frac{S(k_1) S(k_2) S(k_3)}{(k_1/k_F)^2 (k_2/k_F)^2 (k_3/k_F)^2} \cdot \frac{\tilde{\Lambda}^{(3)}(k_1, k_2, k_3)}{\epsilon(k_1) \epsilon(k_2) \epsilon(k_3)} \Delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3). \quad (2.8)$$

Безразмерный трехполосник  $\tilde{\Lambda}^{(3)}$  связан с введенным ранее трехполосником  $\Lambda^{(3)}$  [15] простым соотношением

$$\tilde{\Lambda}^{(3)} = \Omega_0 \varepsilon_F^2 \Lambda^{(3)} \quad (2.9)$$

При расчетах для  $\Lambda^{(3)}$  мы воспользовались приближенным значением трехполосника, отвечающего самосогласованному определению энергии свободного электронного газа в поле независимо экранированных ионов (см. соответствующее выражение, например, в [18]).

При фиксированной конфигурации  $K/k_F$  и  $S(K)$  вообще не зависят от плотности. С другой стороны даже на ближайших узлах решетки, особенно в случае одновалентного металла, каким как раз является водород, диэлектрическая проницаемость уже мало отличается от 1. В силу этого из (2.6) - (2.9) можно сделать заключение, что при фиксированной конфигурации  $E^{(2)}$  почти не зависит от плотности  $r_s$ , тогда как  $E^{(3)}$  в хорошем приближении пропорциональна  $r_s$ . Что касается зависимости от конфигурации ионов, то она в полной мере проявляется в обоих членах  $E^{(2)}$  и  $E^{(3)}$ , а также и в  $E_i$  через зависимость  $\alpha_M(\gamma_i)$ .

Интересно, что слабая зависимость  $E^{(2)}$  от  $r_s$  позволяет легко дать априорную оценку равновесной плотности, отвечающей условию  $P = 0$ .

С этой целью мы определим давление в т.н. "нулевой" модели [16], когда вкладом  $E^{(2)}$  и  $E^{(3)}$  вообще пренебрегается ( $E^{(3)}$  дает вклад в давление, который заведомо мал по сравнению с вкладом от  $E_i$  и  $E^{(0)}$ ). В этом приближении, следовательно

$$E \approx \frac{3}{5} \frac{1}{\alpha^2 r_s^2} - \frac{3}{2\pi} \frac{1}{\alpha r_s} + \frac{\alpha_M}{r_s} \quad (2.10)$$

и соответственно условие  $P = 0$

$$P = -\frac{\partial E}{\partial \Omega} = \frac{1}{4\pi a_B^3 r_s^2} \frac{\partial E}{\partial r_s} = \frac{1}{4\pi a_B^3 r_s^3} \left[ -\frac{6}{5\alpha^2 r_s^2} + \frac{3}{2\pi} \frac{1}{\alpha r_s} - \frac{\alpha_M}{r_s} \right] = 0 \quad (2.11)$$

приводит к критической плотности

$$r_s^{(0)} = \frac{1.2}{\alpha^2 \left( \frac{1.5}{\pi \alpha} - \alpha_M \right)} \quad (2.12)$$

Учитывая, что  $\alpha_M$  относительно слабо меняется от конфигурации к конфигурации, приемем для оценки значение  $\alpha_M = -1,8$ , соответствующее сферическому приближению (см., например [20]). Это дает  $r_s^{(0)} \approx 1,65$ . Для сжимаемости  $\varkappa$  в "нулевой модели" получим

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{1}{3\pi a_B^3} \left[ \frac{3}{2} \frac{1}{\alpha^2 r_s^2} - \frac{3}{2\pi} \frac{1}{\alpha r_s} + \frac{\alpha_M}{r_s} \right] \quad (2.13)$$

и как нетрудно видеть для  $r_s \approx 1,65$   $\frac{1}{\varkappa} > 0$ .

Как мы увидим в дальнейшем, значения (2.12) и (2.13) слабо изменяются при учете структурно зависящих членов. Поэтому можно считать, что приведенные простые оценки позволяют убедиться в существовании такой точки по плотности, которой в металлической фазе отвечает условие  $P = 0$  и одновременно положительная сжимаемость, т.е. устойчивость по отношению к изменению объема при фиксированной структуре.

Следует подчеркнуть, что в отличие от обычного металла, эта стационарная точка и, следовательно металлическая связь, возникает не в результате конкуренции вкладов  $E_i$  и  $E^{(0)}$ , а в результате конкуренции  $E_i$  и  $E^{(2)}$ , что приводит к значительно большей равновесной плотности.

Вопрос о зависимости энергии системы от параметров  $\gamma_i$ , характеризующих структуру, неизмеримо сложнее, и решение задачи об оптимальной структуре может быть найдено только на основе полного анализа поведения энергии в многомерном пространстве параметров. Однако некоторые общие соображения могут быть высказаны уже сейчас.

Оптимальная по энергии структура возникает в результате конкуренции ионного и электронных членов  $E^{(2)}$ ,  $E^{(3)}$ . Хотя член  $E^{(2)}$  практически не вносит вклада в давление (производную от энергии), его абсолютное значение сопоставимо (хотя и меньше) по величине с  $E_i$  при  $r_s \sim 1,65$  и заметно больше, чем  $E^{(3)}$ . Поэтому качественные особенности мы должны увидеть, сопоставляя  $E_i$  и  $E^{(2)}$ .

Из вида выражения (2.6), содержащего очень резкую зависимость от  $K$ , непосредственно следует, что путем перехода к анизотропным структурам можно уменьшить энергию  $E^{(2)}$  (увеличить ее по модулю). Действительно, при фиксированном объеме элементарной ячейки переход к резко анизотропным структурам приведет к возникновению узлов обратной решетки, лежащих в области малых  $K$ , и соответственно, дающих большой вклад в  $E^{(2)}$ . Неизбежное отодвигание некоторых других узлов обратной решетки скажется значительно слабее из-за резкого уменьшения  $V_K$  с  $K$ .

Заметим, что член  $E^{(3)}$  только усугубляет эту тенденцию. В частности, в  $E^{(3)}$  имеются вклады, связанные с двукратным рассеянием электрона на одном и том же ионе, которые вместе с  $E^{(2)}$  образуют член типа (2.6), но с перенормированной в сторону усиления амплитудой рассеяния.

С другой стороны, переход к анизотропным структурам невыгоден с точки зрения ионной энергии, так как приводит к увеличению  $E_i$ . Действительно, параметр  $\alpha_M$  в (2.3) имеет максимальное значение для структур, близких к плотноупакованным, и при заметной анизотропии непрерывно уменьшается с ростом последней.

Какая тенденция победит, зависит в существенной мере от рассматриваемого интервала плотностей, поскольку с уменьшением  $r_s$  роль  $E_i$  непрерывно возрастает. Так, при  $r_s \ll 1$  можно быть уверенным в том, что минимуму энергии будут соответствовать симметричные структуры.

При интересующей же нас плотности из-за специфики поведения фурье-компоненты потенциала водорода тенденция к анизотропии проявится в значительно большей степени, чем в обычных металлах.

Поэтому при поиске оптимальной, с точки зрения энергии, структуры мы не можем ограничиться исследованием лишь обычных для металлов симметричных структур, а должны производить анализ, включая в рассмотрение и резко анизотропные решетки.

### 3. ПОИСК ОПТИМАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ

В этом разделе мы приводим результаты поиска оптимальной структуры металлического водорода. Исследование велось путем последовательного увеличения числа параметров  $\gamma_i$ , характеризующих структуру. Это, в частности, давало возможность четко выявить тенденции неустойчивости, характерные для рассматриваемой системы в разных модификациях и сознательно подойти к нахождению устойчивой структуры с минимальной энергией. Для решения такой задачи было весьма важно выбрать параметры  $\gamma_i$ , задающие деформацию элементарной ячейки в максимально удобном виде, причем для произвольной структуры. Оказывается, что очень удобно ввести их следующим образом через связь с элементами обычного тензора деформаций  $\bar{u}_{\alpha\beta} = u_{\alpha\beta} + u_{\beta\alpha}$ ;  $u_{\alpha\beta} = \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta}$  (см. подробнее в [21])

$$1 + u_{11} = (1 + \gamma_1)^{1/3} (1 + \gamma_2)^{-1/3} (1 + \gamma_3)^{-1/2},$$

$$1 + u_{22} = (1 + \gamma_1)^{1/3} (1 + \gamma_2)^{-1/3} (1 + \gamma_3)^{1/2},$$

$$1 + u_{33} = (1 + \gamma_1)^{1/3} (1 + \gamma_2)^{2/3},$$

$$u_{23} = \gamma_4, \quad u_{13} = \gamma_5, \quad u_{12} = \gamma_6, \quad (3.1)$$

$$u_{32} = u_{31} = u_{21} = 0.$$

Отсюда видно, что  $\gamma_1$  описывает изменение объема элементарной ячейки

$$\Omega' = \Omega_0 \det(\delta_{\alpha\beta} + u_{\alpha\beta}) = \Omega_0 (1 + u_{11})(1 + u_{22})(1 + u_{33}) = (1 + \gamma_1) \Omega_0. \quad (3.2)$$

Остальные описывают деформации чистого сдвига, сохраняющие  $\Omega_0$ . Например,  $\gamma_2$  характеризует изменение  $(c/a)$  в одноосных кристаллах:

$$\frac{c'}{a'} = \frac{x_3'}{x_1'} = \frac{(1 + u_{33})x_3}{(1 + u_{11})x_1} = (1 + \gamma_2) \frac{c}{a} \quad \text{и} \quad \frac{\left(\frac{c'}{a'}\right) - \left(\frac{c}{a}\right)}{\left(\frac{c}{a}\right)} = \gamma_2. \quad (3.3)$$

Аналогично  $\gamma_3$  описывает расширение вдоль оси  $X_2$  и сокращение вдоль оси  $X_1$  при неизменной длине ребра вдоль  $X_3$

$$\frac{(b'/a') - (b/a)}{(b/a)} = \gamma_3. \quad (3.4)$$

Остальные три деформации имеют смысл "наклонов" одной оси к другой

$$x_2' - x_2 = \gamma_4 x_3; \quad x_1' - x_1 = x_3' - x_3 = 0; \quad (3.5)$$

$$x_1' - x_1 = \gamma_5 x_3; \quad x_2' - x_2 = x_3' - x_3 = 0; \quad (3.6)$$

$$x_1' - x_1 = \gamma_6 x_2; \quad x_2' - x_2 = x_3' - x_3 = 0. \quad (3.7)$$

Заметим, что поскольку выбор (3.1) в известном смысле произволен, иногда мы будем пользоваться другими параметрами деформации, удобными, как оказалось, именно для водорода (см. раздел 4), а именно в (3.5) - (3.7) мы будем использовать "наклон" в противоположную сторону

$$x_3' - x_3 = \gamma_4' x_2; \quad x_1' - x_1 = x_2' - x_2 = 0; \quad (3.8)$$

$$x_3' - x_3 = \gamma_5' x_1; \quad x_1' - x_1 = x_2' - x_2 = 0; \quad (3.9)$$

$$x_2' - x_2 = \gamma_6' x_1; \quad x_1' - x_1 = x_3' - x_3 = 0. \quad (3.10)$$

Теперь, раскладывая энергию решетки после деформации в ряд, мы получим (при всех  $\gamma_i = 0$  деформация отсутствует)

$$\frac{E' - E}{\Omega_0} = B_i \gamma_i + \frac{1}{2} B_{ij} \gamma_i \gamma_j + \dots \quad (3.11)$$

Таблица I

Структура		№	$c/a$	$\Omega/a_0^3$	E рлд/атом	неустойчивые модули	"мягкие" модули
ГЦТ	гране-цент. тетраг.	6	0.399	18.96	-1.0591	-	( $B_{44}$ ), ( $B_{66}$ )
	объем.-цент. куб.	2	$1/\sqrt{2}$	17.91	-1.0453	$B_{44}$ , ( $B_{22}$ )	-
	гране-цент. куб.	1	1	17.90	-1.0459	$B_{44}$	( $B_{22}$ )
	гране-цент. тетраг.	6	1.642	18.58	-1.0523	( $B_{33}$ ), ( $B_{44}$ )	( $B_{66}$ )
ПТ	прост. тетраг.	8	0.793	19.07	-1.0587	-	( $B_{44}$ ), ( $B_{66}$ )
	прост. кубич.	7	1	18.51	-1.0512	$B_{22}$	-
	прост. кубич.	8	1.113	18.60	-1.0536	$B_{33}$	( $B_{44}$ ), ( $B_{66}$ )
ПГ	прост. гексаг.	10	0.593	20.83	-1.0631	-	$B_{44}$
	прост. гексаг.	10	1.107	18.48	-1.0536	-	$B_{44}$ , ( $B_{66}$ )
РЭ	ромбоэдрич.	9	0.198	20.82	-1.0631	-	$B_{44}$
	объем. центр. куб.	2	$1/\sqrt{8}$	17.91	-1.0453	см. выше	
	прост. куб.	7	$1/\sqrt{2}$	18.51	-1.0512	см. выше	
	гране-цент. куб.	1	$\sqrt{2}$	17.90	-1.0459	см. выше	
	ромбоэдрич.	9	1.925	18.41	-1.0536	-	$B_{44}$ , ( $B_{33}$ ), ( $B_{66}$ )
$\beta Sn$	белого олова	5	0.397	19.03	-1.0588	( $\omega_c^2$ )	$B_{44}$ , ( $B_{66}$ )
	белого олова	5	0.926	19.37	-1.0493	( $B_{66}$ ), $\omega_a^2$	-
	алмаза	4	2	19.97	-1.0583	$B_{44}$ , ( $B_{22}$ )	-
	белого олова	5	4.583	18.60	-1.0528	$B_{33}$ , $B_{44}$	$\omega_a^2$
ГПУ	гекс. плот. упак.	3	0.764	18.53	-1.0508	$B_{66}$ , $\omega_c^2$	( $B_{44}$ )
	гекс. плот. упак.	3	1.171	18.21	-1.0505	$\omega_a^2$	( $B_{44}$ )
	гекс. плот. упак.	3	2.217	18.40	-1.0535	( $\omega_a^2$ )	( $B_{44}$ ), ( $B_{66}$ )

Именно эти модули  $B_i$  и  $B_{ij}$  можно найти непосредственно из расчетов, а их уже, в свою очередь, нетрудно связать с обычными модулями упругости  $C_i$  и  $C_{ij}$  (см. [21]). (Разложение с помощью  $\gamma'_4, \gamma'_5, \gamma'_6$  отвечает модулям  $B'_{ij}$ .)

Таким образом, форма элементарной ячейки задавалась с помощью параметров  $\gamma_i$ , искажающих какую-либо простую, например кубическую, решетку. Сначала рассматривались однопараметрические кубические кристаллы, затем двухпараметрические одноосные кристаллы, все трехпараметрические ромбические кристаллы и, наконец, общий случай триклинной системы. Поскольку кубические кристаллы являются тривиальным частным случаем одноосных, мы их в отдельный раздел не выделяем, а переходим сразу к рассмотрению одноосных решеток.

#### А. Одноосные решетки

На рис. I приведены результаты вычисления статической энергии как функции параметра  $c/a$  для всех одноосных решеток Браве (в предположении, что в элементарной ячейке находится один ион). Кроме того, та же зависимость приведена для двух распространенных структур с двумя ионами в элементарной ячейке — структуры  $\beta$ -Sn и плотноупакованной гексагональной структуры.

Каждая отдельная кривая соответствует двухпараметрическому семейству, обозначенному на правой стороне рисунка. Стрелками специально обозначены частные случаи, соответствующие однопараметрическим решеткам. Все кривые построены при дополнительном условии (в каждой точке по  $c/a$ )

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \Omega_0}\right) = 0, \quad (3.12)$$

так что разным точкам на кривых в принципе отвечает различная плотность. Экстремумам энергии для каждой структуры отвечают минимумы и максимумы на соответствующих кривых. Существенно, что в силу симметрии структуры и условия (3.12) эти минимумы и максимумы являются автоматически экстремальными точками по всем 6 параметрам. Часть этих экстремальных точек соответствует более симметричным кубическим структурам, для которых стационарность по ( $c/a$ ) следует из симметрии, другая часть относится к специфически двухпараметрическим решеткам. Вопрос о том, является ли данный экстремум минимумом по другим параметрам, должен решаться каждый раз отдельно, однако для анализа однопараметрических решеток уже достаточно рис. I.

Из вида кривых можно сразу убедиться, что все кубические структуры неустойчивы. Действительно, простой кубической решетке отвечает максимум на кривой для простой тетрагональной структуры (ПТ); объемноцентрированной — максимумы на кривых для гранецентрированной тетрагональной (ГЦТ) и ромбоэдрической (РЭ) структур; гранецентрированной — максимум на кривой для ромбоэдрической структуры. Неустойчивой оказывается и решетка типа алмаза — на кривой для структуры  $\beta$ -Sn ей соответствует максимум.

Интересно, что из вида приведенных кривых можно попутно сделать полезные выводы и для обычных металлов. Например, характер поведения кривой для решетки ПТ вблизи экстремума, отвечающего простой кубической решетке, позволяет предположить, что в случае  $In$ , решетка которого имеет тетрагональную симметрию с загадочно слабым отклонением ( $c/a$ ) от 1, мы, по-видимому, сталкиваемся именно с подобной ситуацией (при отсутствии, конечно, конкурентноспособного левого минимума).

Другим интересным обстоятельством является почти полное отсутствие барьера между структурами ОЦК и ГЦК на кривой для гранецентрированной тетрагональной решетки. Отсюда — неустойчивость в отношении тетрагонального искажения. Существенно, что это обстоятельство имеет место и отдельно для энергии ионной решетки в такой структуре, что позволяет понять, почему в металлах типа  $Na$  один поперечный модуль упругости

всегда так аномально мал. С другой стороны, теперь становится ясным и другой известный для этих металлов результат – аномально сильная температурная зависимость именно этого модуля упругости в области сравнительно низких температур. Возможно, что с аналогичной ситуацией – очень слабого барьера в некотором направлении – связан и низкотемпературный мартенситный переход в этих металлах.

Анализируя экстремумы, принадлежащие уже собственно одноосным структурам, следует сразу обратить внимание на существование целого ряда глубоких минимумов, для которых всякий раз характерна сильная анизотропия структуры –  $c/a$  резко отличается от 1.

При этом наименьшее значение энергии достигается в простой гексагональной (ПГ) и ромбоэдрической структурах с  $c/a < 1$ , где значения  $E$  почти одинаковы и составляют  $\approx -1,063$  ридберга.

Наличие глубокого минимума свидетельствует о существовании стабильности еще по одному параметру помимо плотности, что соответствует большому модулю  $B_{22}$ . Для того, чтобы проанализировать, какие из найденных структур стабильны по отношению ко всем параметрам  $\gamma_i$ : для экстремальных точек были найдены все модули упругости, а для решеток с двумя ионами в элементарной ячейке – и обе предельные частоты оптических фононов.

Результаты такого исследования для всех экстремальных точек сведены в табл. I. В этой таблице наряду с указанием равновесного значения  $(c/a)_0$  и  $(\Omega_0)_0$ , а также значения энергии, указаны в явном виде неустойчивые (отрицательные) модули упругости. В отдельной графе выделены т.н. "мягкие" модули, т.е. модули упругости, хотя и положительные, но очень близкие к нулю (по крайней мере порядка  $10^{-2}$  от модуль сжимаемости  $B_{II}$ ). В этих же двух графах в скобках даны модули, абсолютные значения которых на порядок меньше  $B_{II}$ .

Из приведенных результатов можно заключить, что длинноволновой стабильностью обладают анизотропные структуры, соответствующие обоим минимумам при  $c/a > 1$  и  $c/a < 1$  для семейства ПГ и РЭ, и минимумы с  $(c/a) < 1$  для семейства ПГ, ПГТ и  $\beta Sn$ .

Для всех этих структур остается однако проблема, связанная с существованием одного "мягкого" модуля, причем всякий раз модуль  $B_{44}$ . Чему это соответствует физически, будет выяснено в разделе 4 на основе анализа уже всей картины в целом.

Помимо рассмотренных структур должны быть выделены также структуры со "слабой" нестабильностью; такими являются решетка ПГТ при  $c/a > 1$  и решетка ППУ при  $c/a = 2,217$ . Для этих структур характерно наличие только малых по величине отрицательных модулей (в случае решетки ППУ нестабильной однородной деформацией оказалось смещение подрешеток друг относительно друга – отсюда отрицательным является квадрат частоты предельного оптического фонона с поляризацией в базисной плоскости  $\omega_c^2$ ). Мы выделили эти модификации, поскольку нельзя исключить, что они могут стать стабильными под относительно небольшим давлением.

## Б. Ромбические решетки

Четыре ромбические решетки Браве являются уже трехпараметрическими структурами. Помимо плотности, мы должны выбрать еще два параметра, в качестве которых естественно принять отношение сторон параллелепипеда, характеризующего симметрию решетки.

На рис. 2–5 построены линии постоянной энергии на плоскости этих двух параметров. При этом значение в каждой точке получено при дополнительном условии (3.12), так что объем не остается постоянным при движении вдоль линии постоянной энергии или при переходе от одной линии к другой. На этих же рисунках воспроизведены кристаллографические ячейки и специально указано, как выбирались параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , комбинации которых отложены на осях. На рисунках приведена только неприводимая по симметрии

часть плоскости параметров, что для простой (рис.2) объемноцентрированной (рис.4) и гранецентрированной (рис.5) решеток составляет  $1/6$  часть. Для решетки с центрированными основаниями (рис.3) —  $1/2$  часть плоскости.

На рисунках выделены линии вдоль симметричных направлений, которые соответствуют одноосным решеткам, уже рассмотренным на рис.1. Так, на рис. 2 и 3 линия 8 отвечает решетке ПТ, линия 10 на рис. 3 — решетке ПГ, а линия 6 на рис. 4 и 5 — решетке ПЦТ. Естественно, что при таком построении возникает возможность проследить картину стабильности решеток, соответствующих экстремумам по крайней мере еще по одному параметру деформации, в частности для экстремумов, изображенных на рис. 1. Так на линии ПТ на рис. 2 мы видим, что наиболее глубокому минимуму отвечает наряду с большим  $B_{22}$ , жесткий модуль  $B_{33}$  (деформация, соответствующая изменению  $b/a$ ), тогда как из рис. 3 ясно, что модуль  $B_{66}$  (деформация такого же типа, но в другой структуре) должен быть сравнительно мягким. На линии ПЦТ для наиболее глубокого минимума из рис. 5 можно заключить, что модуль  $B_{33}$  того же масштаба, что и жесткий модуль  $B_{22}$ , а из рис. 4, — что деформации, соответствующей изменению  $b/a$ , отвечает слабый модуль, который в нашей номенклатуре есть  $B_{66}$ .

Проанализируем теперь вопрос о том, какие же наиболее глубокие минимумы энергии наблюдаются для ромбических структур. С самого начала бросается в глаза отсутствие минимумов, которые лежали бы ниже рекордсменов, найденных для одноосных кристаллов. Однако такое же значение в минимуме  $E = -1,063$  обнаруживается не только в очевидной точке, соответствующей линии ПГ на рис. 3, но и несимметричной точке на рис. 4, отвечающей объемно-центрированной ромбической решетке. Следующие по глубине минимумы оказываются очень близкими к тем, какие были обнаружены для тетрагональных структур ( $E = -1,059$ ). При этом снова некоторые точки являются тривиальными: например, минимумы на линии ПТ на рис. 2 и 3 и на линии ПЦТ на рис. 4 и 5. Однако минимум с таким же значением энергии обнаруживается также в невиделенной по симметрии точке, на этот раз на рис. 3.

Помимо минимумов крестами на рисунках выделены и седловые точки. Все же эти точки в совокупности представляют собой экстремальные значения энергии как функции 6 параметров. В таблице 2 приведены значения параметров, характеризующих те экстремумы, которые ранее не фигурировали в табл. 1. В этой же таблице 2 в последней графе отмечается стабильность (+) или нестабильность (-) соответствующей структуры в отношении всех длинноволновых деформаций.

Заметим в заключение, что приведенные рисунки содержат большую информацию о характере возможных нестабильностей. Так, например, из рис. 4 можно сразу установить, что второй минимум на линии ПЦТ является в действительности седловой точкой, и эта структура не отделена никакими энергетическими барьерами от структуры с наиболее низким значением энергии.

## В. Триклинные решетки

Следующим шагом было рассмотрение произвольных по симметрии решеток, т.е. переход к шестипараметрическому пространству, характерному для триклинной сингонии. Поскольку регулярный анализ в этом случае практически невозможен, был использован метод Монте-Карло. В качестве случайных величин выбирались значения пяти параметров, а шестой параметр — плотность — находился из условия (3.1) для каждого набора. Удобными пятью параметрами явились логарифмы отношения сторон параллелепипеда и арктангенсы трех углов, характеризующих элементарную ячейку.

С помощью генератора случайных чисел выбирались направления в пятимерном пространстве, которые проходились с фиксированным шагом, и в каждой такой точке подсчитывалась полная энергия  $E$ . Движение останавливалось лишь тогда, когда энергия превышала

Таблица 2

Структура	$\ln(\sqrt{ab}/c)$	$\ln(a/b)$	$\Omega_0/a_3^3$	E рид/атом	Устойчи- вость
Осново-центрированная ромбическая	0.225	0.920	19.02	-I.0588	+
	0.530	0.760	18.85	-I.0520	-
	0.630	0.280	19.15	-I.0577	-
Объем.-центр. ромбическая	0.793	0.549	20.79	-I.063I	+
	0.660	0.350	19.76	-I.0575	-

Таблица 3

№		Начальные векторы				Конечные векторы				номер вари- анта
		$\bar{a}_1$	$\bar{a}_2$	$\bar{a}_3$	E	$\bar{a}_1$	$\bar{a}_2$	$\bar{a}_3$	E	
I	X	3.997	0.920	1.853		3.857	0.929	1.730		109
	Y	0	1.819	-0.485	-I.06199	0	1.816	-0.390	-I.06313	
	Z	0	0	2.867		0	0	2.970		
2	X	3.976	-0.624	0.809		3.834	-0.615	0.900		601
	Y	0	3.952	1.062	-I.06087	0	3.975	1.209	-I.06307	
	Z	0	0	1.422		0	0	1.368		
3	X	2.136	-1.162	0.330		2.041	-1.050	0.348		619
	Y	0	3.218	1.698	-I.06097	0	3.424	1.715	-I.06308	
	Z	0	0	2.880		0	0	2.970		
4	X	2.090	0.705	0.404		2.041	0.699	0.359		721
	Y	0	3.209	1.570	-I.06130	0	3.430	1.714	-I.06313	
	Z	0	0	3.018		0	0	2.973		
5	X	2.008	1.372	3.703		2.037	1.206	3.609		710
	Y	0	6.010	2.717	-I.05859	0	5.951	2.972	-I.06305	
	Z	0	0	1.771		0	0	1.720		
6	X	3.075	0.631	-0.080		3.034	0.731	-0.268		205
	Y	0	2.170	-0.388	-I.05864	0	2.174	-0.900	-I.05900	
	Z	0	0	2.874		0	0	2.878		
7	X	3.185	0.663	2.232		3.124	0.488	2.225		222
	Y	0	3.088	-0.770	-I.05903	0	3.094	-0.780	-I.05909	
	Z	0	0	1.932		0	0	1.962		
8	X	4.790	1.155	3.563		4.725	1.194	3.544		602
	Y	0	4.599	2.701	-I.05892	0	4.537	2.707	-I.05910	
	Z	0	0	0.870		0	0	0.884		

некоторое предельное значение и продолжала непрерывно расти вдоль луча, т.е. когда мы явно выходили из области, где могут быть глубокие минимумы. Предусматривалось дополнительное уменьшение шага для обследования всех локальных минимумов, возникающих при движении вдоль луча.

Всего было исследовано 90 направлений, и энергия определена примерно в 1400 точках пятимерного пространства. Это дало возможность довольно четко проследить весь потенциальный рельеф в этом пространстве и обследовать "долину", окруженную "горами" с высотой  $E > -1,040$ . При этом оказалось, что существует 65 минимумов энергии с  $E < -1,055$ , 26 минимумов с  $E < -1,058$  и 4 минимума с  $E < -1,060$ . Для характеристики барьеров заметим, что самый низкий максимум был при  $E = -1,057$ , а самый высокий (в "долине") - при  $E = -1,028$  (в двух точках). Восемь наиболее глубоких минимумов - все 4 с  $E < -1,060$  и 4 из группы с  $E < -1,058$  - были использованы как исходные точки для проведения метода скорейшего спуска (мы применяли усовершенствованный вариант метода [22]). В результате были найдены локальные минимумы уже по всем параметрам, которые в пяти случаях привели к близким значениям энергии, равным  $E \approx -1,063$ . Три минимума из второй группы привели к значению  $E \approx -1,059$ . Все эти 8 случаев сведены в табл. 3, где даны координаты 8 точек в декартовой системе до и после проведения метода скорейшего спуска.

Интересно, что и среди этих значений мы не обнаруживаем минимумов с энергией меньшей, чем у рекордных одноосных решеток. При этом найденные 5 минимумов лежат в произвольных точках рассматриваемого пространства, т.е. соответствуют триклинной системе, и имеют практически такую же энергию, как и наиболее глубокие минимумы двухпараметрических и трехпараметрических решеток. Три другие минимума имеют энергию, совпадающую по величине с наиболее глубокими минимумами тетрагональных структур.

#### 4. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассматривая полученные в предыдущем разделе результаты, мы сталкиваемся со следующим интересным обстоятельством: восьми наиболее глубоким минимумам, соответствующим различным структурам (I - ПГ, I - P3 (табл. 1), I - OЦ ромбическая (табл. 2) и 5 - триклинная (табл. 3)), отвечают очень близкие значения энергии, в пределах  $5 \cdot 10^{-5}$  ридб  $\approx 10^0$  К. Следующие минимумы отделены от этого семейства энергетическим интервалом  $4 \cdot 10^{-3}$  ридб  $\approx 650^0$  К, т.е. по масштабу так же, как отделены различные модификации для обычных металлов. Наконец, третий тип устойчивых минимумов (см. табл. 1) лежит еще примерно на  $800^0$  К выше (заметим, что хотя эти энергетические интервалы и малы по сравнению с полной энергией, но они сравнимы по величине со всей структурно-зависимой частью энергии и, следовательно, надежно определяются в рамках используемой схемы).

Такое удивительное вырождение для совершенно, на первый взгляд, различных по симметрии структур, отвечающих минимальной энергии, заставляет предположить, что должна существовать некоторая внутренняя связь между ними, и что все найденные структуры на самом деле являются представителями одного семейства.

Внимательный анализ кристаллографической структуры "рекордных" решеток показывает, что это действительно так. Все восемь решеток можно получить, исходя из простой гексагональной решетки (она тоже член семейства), если произвести сдвиг узлов вдоль оси Z (параллельно C), сохраняя при этом неизменной гексагональную проекцию на плоскость XY и расстояние между узлами вдоль оси Z (см. рис. 6, на котором изображена как исходная ПГ решетка, так и пример искаженной решетки). Поскольку решетка должна оставаться решеткой Браве, то, как нетрудно понять, мы имеем две независимые возможности такого искажения элементарной ячейки, сдвигая на произвольное расстояние, например цепочку атомов, проходящих через концы векторов  $\vec{a}_{10}$  и  $\vec{a}_{20}$  (рис. 6).

Таким образом возникает двухпараметрическое семейство, которое мы будем характе-

ризовать относительными сдвигами  $\xi$  и  $\eta$ . Обозначая базисные векторы исходной гексагональной решетки  $\vec{a}_{10}$ ,  $\vec{a}_{20}$ ,  $\vec{a}_{30}$ , мы получим для базисных векторов трансформированной решетки

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \vec{a}_{10} + \xi \vec{a}_{30}, \\ \vec{a}_2 &= \vec{a}_{20} + \eta \vec{a}_{30}, \\ \vec{a}_3 &= \vec{a}_{30}.\end{aligned}\tag{4.1}$$

Ясно, что в таких координатах ПГ решетка соответствует  $\xi=0$ ,  $\eta=0$ ; PЭ  $\xi=\eta=1/3$ . Для триклинных решеток принадлежность к семейству сразу неочевидна, и для проверки требуется произвести переход от базисных векторов, приведенных в таблице 3, к новым осям  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Результаты приведены в таблице 4. Отметим еще, что во всех случаях было найдено, что действительно с большой точностью выдерживается объем элементарной ячейки  $\Omega_0 \approx 20,8 a_B^3$  и расстояние между ионами по оси  $z$   $d \approx 2,04 a_B$ .

Для того, чтобы убедиться, что речь идет о непрерывном семействе структур, был предпринят расчет энергии для решеток с базисными векторами (4.1) при регулярном изменении  $\xi$ ,  $\eta$ . Ясно, что из-за периодичности достаточно рассмотреть  $0 < \xi, \eta < 1$ , а из-за принадлежности к решеткам Браве неприводимой является вообще  $1/12$  часть этого квадрата.

Значения энергии, отвечающие точкам  $\xi$ ,  $\eta$ , получающимся при регулярном разбиении соответствующего неприводимого треугольника, приведены в таблице 5. Из этих данных видно, что различие в энергии для разных структур семейства составляет не более  $10^0$  К. Таким образом, на основе полученных результатов можно заключить, что минимальной энергии для металлической фазы водорода действительно соответствует непрерывное семейство структур типа (4.1) с фиксированными значениями расстояния между атомами по оси  $z$ , и с потенциальными барьерами внутри семейства порядка  $10^0$  К и ниже. Прежде чем обсудить другие свойства этого семейства, проанализируем физические причины, приведшие к его возникновению.

Как отмечалось в разделе 2, равновесная структура возникает в результате конкуренции между энергией ионной решетки  $E_i$  (2.3) и структурнозависящей частью электронной энергии  $E^{(2)} + E^{(3)}$  (2.6), (2.8), причем поведение первой величины диктует стремление к плотноупакованным структурам, тогда как электронная часть энергии имеет тем меньшее значение, чем более анизотропна структура. Тенденция к анизотропии оказывается тем сильнее выражена, чем больше значение Фурье-компоненты электрон-ионного взаимодействия  $V_{\vec{q}}$  при волновых векторах порядка ближайших векторов обратной решетки, если при этом плотность неизменна. В этом смысле металлический водород занимает особое положение, ибо  $V_{\vec{q}}$  для него соответствует обычному кулоновскому взаимодействию и сохраняет знак во всем интервале изменения  $q$ , тогда как для всех переходных металлов Фурье-компонента псевдопотенциала проходит через ноль как раз в интересующей области изменения  $q$  (см., например, [23]). Поэтому выигрыш от асимметрии, вызывающей сдвиг части узлов обратной решетки в сторону меньших  $q$  (см. разд. 2) в случае обычных металлов оказывается, как правило, выраженным гораздо слабее, чем в случае водорода, и структура там в решающей степени диктуется поведением  $E_i$ .

В случае металлического водорода картина существенно иная, и зависящая от структуры часть электронной энергии обуславливает возникновение резко анизотропных равновесных структур, как это следует из всех полученных ранее результатов.

Кстати, тенденция электронной энергии к анизотропным структурам может быть пояснена также без обращения к (2.6), а с помощью следующего простого рассуждения; в анизотропном металле уменьшаются расстояния до некоторых узлов в обратной решетке и, следовательно, до соответствующих брэгговских плоскостей.

Таблица 4

Структура		$\xi$	$\eta$	E (рид/атом)
ПГ		0.000	0.000	-I.06310
РЭ		0.333	0.333	-I.06313
ОЦР		0.500	0.000	-I.06307
Триклин- ные	№			
	109	0.22	0.65	-I.06313
	60I	0.83	I.03	-I.06307
	6I9	-0.52	0.69	-I.06307
	72I	0.34	-0.17	-I.06313
	710	-2.96	+I.78	-I.06308

Таблица 5

18 $\xi$	18 $\eta$	E (рид/атом)
0	0	-I.06310
3	0	-I.06311
6	0	-I.06311
9	0	-I.06307
2	2	-I.06312
5	2	-I.06312
8	2	-I.06310
4	4	-I.06313
7	4	-I.06315
6	6	-I.06313

Таблица 6

Тип ре- шетки		$d/a_0$	E	$B_1=-P$	$B_2$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{12}$	$B_{33}$	$B_{44}'$	$B_{55}$	$B_{66}$
Простая гекса- гональ- ная	E(0)		0.12323	-22.4	-	42.0	-	-	-	-	-	-
	E(2)		-0.16191	0.4	16.8	-0.3	-38.9	-1.2	-4.4	0.3	-	-
	E(3)	2.038	-0.05612	-0.8	6.8	+0.8	-21.9	0.5	11.1	0.3	-	-
	E i		-0.96830	22.8	-23.6	-30.4	86.3	7.9	17.4	-0.5	-	-
	сумма		-I.06310	0.0	0.0	12.1	25.5	7.2	24.1	0.1	$\approx B_{44}'$	$\approx B_{33}$
Ромбо- эдри- ческая	E(0)		0.12369	-22.4	-	42.0	-	-	-	-	-	-
	E(2)		-0.16140	0.4	16.9	-0.3	-38.2	-1.2	-4.4	-0.1	-	-4.4
	E(3)	2.040	-0.05590	-0.8	6.8	0.8	-21.9	0.5	11.0	0.2	-	11.0
	E i		-0.96952	22.8	-23.7	-30.4	85.4	7.9	17.3	0.2	-	17.3
	сумма		-I.06313	0.0	0.0	12.1	25.3	7.2	23.95	0.3	$\approx B_{44}'$	23.94
ромби- ческая	сумма		-I.06307	0	0	12.1	25.5	7.24	24.28	0	0	24.05

Ромбич.  $B_{13} \approx 0$   
 $B_{23} \approx 0$

Энергетические щели на этих плоскостях возрастают и "отжимают" весь спектр электронов вниз, давая выигрыш в суммарной энергии электронов. (При этом само искажение закона дисперсии вблизи щели в одновалентном металле сказывается очень слабо на полной энергии, и она может находиться с помощью теории возмущений, как это и делается выше.)

С целью иллюстрации всего сказанного на рис. 7 приведена полная энергия простой гексагональной решетки металлического водорода и отдельные вклады в нее как функция  $c/a$  при фиксированной плотности. Для сравнения на рис. 8 приводятся те же кривые для обычного одновалентного металлического натрия с равновесной плотностью и псевдопотенциалом, взятым из нашей работы [17]. Аналогичные рис. 8 кривые мы получили также и для III решетки Mg, хотя вклад электронной энергии в этом случае несколько больше. Для III решетки эти данные приведены в [18].

Из рисунков видно, что резкий рост  $E_i$  при  $c/a \rightarrow 0$  и  $c/a \rightarrow \infty$ , связанный со сближением плоскостей с одноименными зарядами, всегда делает невыгодным очень большое отклонение  $c/a$  от 1. В области же  $c/a \sim 1$  в случае обычных металлов электронная часть энергии меняется слабо и минимум полной энергии близок к минимуму энергии ионной решетки ( $c/a \approx 0.9$ ). Наоборот, в случае водорода падение электронной энергии в этой области с отклонением  $c/a$  от идеального значения происходит резко, чем возрастание  $E_i$ , в результате чего на кривой полной энергии возникают 2 минимума, соответствующих сильно анизотропным структурам. Более глубокий минимум соответствует сдвинутой вдоль оси  $Z$  решетке, у которой в обратном пространстве 6 первых узлов, симметрично расположенных в базисной плоскости обратной решетки, смещены значительно ближе к  $\vec{K} = 0$ , а два первых узла по оси  $Z$  наоборот сдвинуты на более далекие расстояния по сравнению с плотноупакованной структурой, где все 8 узлов находятся на одинаковом расстоянии. Из-за очень сильного падения вклада от отдельных узлов обратной решетки с ростом  $K$  (см. раздел 2) электронный вклад в энергию определяется главным образом именно этими шестью первыми узлами в базисной плоскости. Второй минимум, напротив, соответствует вытянутой вдоль оси решетки, у которой в обратном пространстве приближены как раз первые два узла по оси  $Z$ , которые в этом случае и играют определяющую роль.

Заметим, что аналогичную картину в поведении полной энергии и отдельных вкладов в нее как функции  $c/a$  можно проследить на примере и других структур металлического водорода (см. рис. 1), в частности, тетрагональных. Вместе с тем из общих соображений ясно, что именно в гексагональной решетке выигрыш в электронной энергии максимален, так как речь идет о 6 близких узлах, а не о четырех, как в тетрагональной.

Отмеченная ситуация с особой ролью шести ближайших узлов обратной решетки, лежащих в базисной плоскости, позволяет понять причину появления целого семейства энергетически близких структур. Дело в том, что для всех членов гексагонального семейства сохраняется неизменным как раз положение этих ближайших узлов из-за того, что в прямом пространстве проекция узлов прямой решетки на плоскость  $X, Y$  образует одну и ту же треугольную плоскую решетку (см. рис. 9а). Если обозначить через  $\vec{b}_{10}$ ,  $\vec{b}_{20}$ ,  $\vec{b}_{30}$  вектора обратной решетки для III, то для семейства (4.1) имеем следующие значения базисных векторов обратной решетки:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \vec{b}_{10}, \\ \vec{b}_2 &= \vec{b}_{20}, \\ \vec{b}_3 &= \vec{b}_{30} - (\xi \vec{b}_{10} + \eta \vec{b}_{20}). \end{aligned} \quad (4.2)$$

Таким образом, действительно, при переходе от одного члена семейства к другому сдвигаются только более далекие узлы, вносящие очень малый вклад в электронную энергию. Если добавить к этому, что  $E_i$  для рассматриваемого семейства также меняется очень слабо, то становится ясным, почему эти столь различные на первый взгляд структуры имеют аномально близкие значения энергии.

Перейдем теперь к анализу динамических характеристик решеток из гексагонального

семейства. Рассмотрим в первую очередь длинноволновые свойства, определяемые модулями упругости. Еще при рассмотрении одноосных решеток было найдено, что два члена семейства, соответствующие решеткам ПГ и РЭ, обладают длинноволновой динамической стабильностью. Аналогичный результат был получен и для других членов семейства. В таблице 6 приведены для примера значения всех модулей упругости для трех членов семейства в симметричных структурах ПГ, РЭ и ОЦ ромб., причем в первых двух случаях — с полным разбиением вкладов от отдельных членов ряда (2.2). Разительным результатом здесь является не только близкое совпадение величин всех соответствующих модулей, но и отдельных вкладов в них (относительно модуля  $B_{44}'$  см. ниже). При этом совпадают даже вклады в модуль  $B_{66}$  в РЭ с вкладами в  $B_{33}$  в ПГ, которые из соображений симметрии равны только для решеток гексагональной симметрии. Три дополнительных модуля, которые появляются в ромбической структуре, практически равны нулю.

Таким образом, упругие свойства ромбоэдрической и ромбической решеток выглядят так, как будто они принадлежат к более симметричному гексагональному классу. Как сейчас нетрудно понять, это и есть другое проявление микроскопической картины, описанной выше, когда решающую роль играют только шесть ближайших узлов обратной решетки, и поэтому упругие свойства соответствуют не симметрии пространственной группы кристалла, а гексагональной симметрии расположения этих узлов.

Утверждение о совпадении отдельных вкладов относится и к энергии, а также к модулям первого порядка, приведенным в первых столбцах таблицы. Здесь, в частности, очень наглядно видно, что условие  $P = 0$  достигается действительно за счет вкладов от  $E_1$  и  $E^{\text{O}}$  (см. раздел 2), а равновесие по параметру  $c/a (B_2 = 0)$  — за счет конкуренции между  $E^{(2)}$ ,  $E^{(3)}$  и  $E_2$ , причем все вклады — большие (см. рис. 7), т.е. вдали от стационарности каждого отдельного вклада.

Однако наиболее интересным результатом, фигурирующим в приведенной таблице, является то, что во всех трех структурах один и тот же модуль  $B_{44}'$  оказывается на два порядка меньше, чем остальные модули. Этот модуль определяется (см. выше) как вторая производная по  $\gamma_4$  от энергии для сдвиговой деформации (3.8).

Легко сообразить, что при таком определении деформации малость модуля  $B_{44}'$  отражает как раз очень слабое изменение энергии при искажении, соответствующем переходу к другим членам семейства путем малого смещения. Таким образом, существование семейства структур с очень близкими энергиями и наличие аномально "мягкого" модуля есть две стороны одной и той же физической картины.

Существенно подчеркнуть здесь, что аномально малым оказывается не только сам модуль  $B_{44}'$ , но и отдельные вклады в него, что можно понять, кстати, уже из близости отдельных вкладов в энергию для различных членов семейства (см. таблицу 6). На рис. 10 мы привели вклад в  $B_{44}'$  от ионной решетки при фиксированной плотности для ПГ и в целях сравнения ту же зависимость для модуля  $B_{22}$ . Видно, как с ростом анизотропии исключительно резко падает величина этого вклада  $B_{44}'$ , в полном соответствии с приведенными выше физическими соображениями. Следует отметить, что абсолютная величина  $B_{44}'$  для всех членов семейства определяется с относительно большой погрешностью, естественной, если учесть, что изменению соответствует движение вдоль энергетического рельефа с колебаниями порядка лишь  $10^0 \text{ K}$ . Поэтому, строго говоря, можно утверждать только, что  $B_{44}' \approx 0$ .

Для анализа общей динамической устойчивости было необходимо найти фононный спектр для всего фазового объема волновых векторов. С этой целью была построена динамическая матрица колебаний с учетом членов 3-го порядка по электрон-протонному взаимодействию (см., например, [18]) и найден спектр для двух членов семейства — структур ПГ и РЭ. В обоих случаях спектр оказался устойчивым, т.е.

$$\omega_\alpha^2(\vec{q}) \geq 0$$

(4.4)

для всех волновых векторов  $\vec{q}$  и всех ветвей  $\alpha$ .

На рис. II приведен фононный спектр ПГ-решетки для трех симметричных направлений волнового вектора. Две поперечные ветви колебаний с поляризацией вдоль  $\mathcal{Z}$ , одна с  $\vec{q}$  вдоль  $q_x$ , а другая — вдоль  $q_y$ , оказались аномально низкими во всем интервале изменения  $q$ , и мы их вообще не изобразили на рис. I2, поскольку точность определения этих частот крайне невелика (из-за тех же физических причин, что и  $V_{44}$  (см. также ниже). Это те самые ветви, для которых начальный участок спектра определяет скорость звука, связанную с модулем  $V_{44}$ . Мы видим, что не только при однородной деформации, соответствующей модулям упругости, но и при малом относительном смещении близких цепочек друг относительно друга вдоль  $\mathcal{Z}$ , энергия меняется очень мало, что соответствует близким к нулю значениям энергии возбуждения.

Интересно, что модуль  $V_{44}$  определяет из-за симметрии также и скорость поперечного звука при распространении фонона вдоль  $q_x$ , и эта скорость, таким образом, тоже аномально низка. Однако при заметных  $q$  искажение, производимое такой волной, не является ни в какой мере "легким", и, соответственно, частоты фононов становятся по порядку величины обычными.

Для ромбоэдрической структуры частоты фононов оказываются практически такими же, и все результаты, описанные выше, сохраняются.

Все обсуждение настоящего раздела относилось до сих пор к решеткам Брэва, т.е. к решеткам с одним атомом в элементарной ячейке. В частности, как мы видели, "легкое" движение, переводящее один член гексагонального семейства в другой, отвечает сдвигам цепочек атомов на произвольную величину по оси  $\mathcal{Z}$ , но с сохранением одноатомности решетки, что соответствует, конечно, жестким ограничениям на сдвиги по оси  $\mathcal{Z}$  других цепочек.

Однако, опираясь на приведенный выше микроскопический анализ, можно думать, что если в результате искажения возникает многоатомная решетка, но ближайшие узлы обратной решетки остаются теми же, то энергия новой решетки должна опять-таки отличаться от исходной очень слабо. В качестве иллюстрации рассмотрим следующую двухатомную решетку. Пусть ячейка вдоль оси  $\vec{a}_{20}$  удвоилась по сравнению с исходной решеткой ПГ

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \vec{a}_{10}, \\ \vec{a}_2 &= 2\vec{a}_{20}, \\ \vec{a}_3 &= \vec{a}_{30}\end{aligned}$$

и появился второй атом в элементарной ячейке

$$\begin{aligned}\vec{\rho}_1 &= 0, \\ \vec{\rho}_2 &= \vec{a}_{20} + \lambda \vec{a}_{30}.\end{aligned}$$

Тогда, как нетрудно видеть, для векторов обратной решетки имеем:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \vec{b}_{10}, \\ \vec{b}_2 &= \vec{b}_{20}/2, \\ \vec{b}_3 &= \vec{b}_{30}.\end{aligned}$$

Таким образом, возникают "лишние" узлы обратной решетки в базисной плоскости, например  $\frac{1}{2}\vec{b}_{20}$ . Однако следует помнить, что в двухатомной решетке потенциал в выражении для энергии (2.6), (2.8) умножается на структурный фактор  $S(\vec{K}) = 1 + \exp\{i\vec{K}\vec{\rho}_2\}$ . Легко видеть, что этот структурный фактор как раз "гасит" вклад от узла  $\frac{1}{2}\vec{b}_{20}$ . В то же время новые узлы, не гасящиеся структурным фактором, действительно возникают в следующей плоскости по  $\mathcal{Z}$ , например,  $\frac{1}{2}\vec{b}_{20} + \vec{b}_{30}$ . Именно на величину вклада от этих далеких узлов и отличается энергия новой решетки, которая таким образом будет зависеть от параметра  $\lambda$ , но очень слабо.

Чтобы проверить это предположение, мы провели прямой расчет для двухатомных решеток описанного типа. В качестве исходной решетки при этом можно было взять также уже иска-

Таблица 7

Параметры решетки $\frac{1}{2} \gamma \lambda$	$\Omega_0 (a^3)$	d	E
0 0 $I/4$	20.819	2.03884	-1.06298
0 0 $I/3$	20.822	2.03889	-1.06306
$I/3$ $I/3$ $I/4$	20.803	2.04103	-1.06303

Таблица 8

Тип ре- шетки	$\Omega_0$	c/a	d/a <sub>0</sub>	E	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>44</sub>	B <sub>66</sub>
ПТ <sub>I</sub>	19.07	0.79	2.289	-1.05866	14.2	20.8	3.7	28.3	-0.2	2.3
ПТ <sub>I</sub>	18.96	0.40	2.294	-1.05912	14.1	22.0	4.15	27.5	0.8	2.6
$\beta Sn$	19.03	0.39	2.290	-1.0588	13.9	22.1	4.0	27.9	0.2	2.5

$$\beta Sn \quad \frac{a^2 \rho \omega a^2}{16} = 19.4; \quad \frac{c^2 \rho \omega c^2}{4} \approx -1.0$$

Таблица 9

Тип ре- шетки	$\Omega_0$	c/a	dny/a <sub>0</sub>	E	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>44</sub>	B <sub>66</sub>
ПТ <sub>2</sub>	18.479	1.107	2.973	-1.05362	15.6	20.0	-2.5	1.1	0.3	$\equiv B_{33}$
РЭ	18.41	1.925	2.971	-1.05363	14.67	19.44	-2.9	2.5	0.4	$\equiv B_{33}$
ПТ <sub>У</sub>	18.40	2.217	2.966	-1.05346	14.5	19.8	-2.8	2.6	0.5	$\equiv B_{33}$
ПТ <sub>2</sub>	18.58	1.642	2.931	-1.0523	14.4	21.5	-2.9	-1.1	-0.8	2.7

$$\Gamma П У \quad \frac{a^2 \rho \omega a^2}{4} = -1.6; \quad \frac{c^2 \rho \omega c^2}{4} = 96.1$$

женную решетку семейства, характеризуя ее как и ранее параметрами  $\xi$  и  $\eta$ , к которым теперь добавляется параметр  $\lambda$ , так что

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \vec{a}_{10} + \xi \vec{a}_{30}, \\ \vec{a}_2 &= 2(\vec{a}_{20} + \eta \vec{a}_{30}), \\ \vec{a}_3 &= \vec{a}_{30}, \\ \vec{\rho}_1 &= 0, \\ \vec{\rho}_2 &= \vec{a}_{20} + (\eta + \lambda) \vec{a}_{30}.\end{aligned}$$

Были выбраны три решетки и для них произведена минимизация энергии по объему и параметру  $c/a$ . Соответствующие результаты, включающие в себя найденные значения  $\Omega_0$  и расстояния между атомами вдоль цепочки  $d$ , приведены в таблице 7. Мы видим, что энергии и величины  $\Omega_0$  и  $d$  оказались очень близкими, как между собой, так и по сравнению со случаем одноатомных решеток. Разница в энергии снова порядка  $10^0$  К.

Приведенное выше рассуждение нетрудно обобщить и построить решетки с еще большим числом атомов в элементарной ячейке, например,

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= 2\vec{a}_{10}, & \vec{\rho}_1 &= 0, & \vec{\rho}_3 &= \vec{a}_{10} + \lambda_3 \vec{a}_{30}, \\ \vec{a}_2 &= 2\vec{a}_{20}, & \vec{\rho}_2 &= \vec{a}_{20} + \lambda_2 \vec{a}_{30}, & \vec{\rho}_4 &= \vec{a}_{10} + \vec{a}_{20} + \lambda_4 \vec{a}_{30}, \\ \vec{a}_3 &= \vec{a}_{30},\end{aligned}$$

В такой структуре, как можно видеть, ближайшие узлы обратной решетки остаются прежними и т.д.

Таким образом, в семейство "оптимальных" решеток входят и многоатомные решетки описанного типа. Это позволяет сделать существенный вывод о том, что энергия таких структур с прежней точностью ( $\sim 10^0$  К) не меняется теперь уже при произвольном относительном движении всех цепочек с атомами, сохраняющем фиксированную треугольную решетку в проекции на плоскость  $X, Y$ . (Что касается фононов, то, разумеется, при удвоении ячейки возникают дополнительные оптические ветви, причем оптические колебания, соответствующие поляризации вдоль оси  $Z$ , оказываются аномально низкими.)

Интересно, что склонность металлической фазы водорода к образованию непрерывного семейства структур с очень слабо отличающимися значениями энергии относится не только к самому низкому значению энергии системы. Следующая совокупность близких минимумов, отвечающая решеткам тетрагональной симметрии, оказывается также образует семейство структур, характерной особенностью которой является уже фиксированная квадратная решетка (см. рис. 9б) для проекции цепочек на базисную плоскость  $X, Y$ . В этом можно легко убедиться, анализируя данные, относящиеся к трем тетрагональным структурам, и собранные в таблице 8. Снова мы сталкиваемся с очень слабым различием по энергии, величине  $\Omega_0$ , и близким значениям всех модулей упругости. Снова модуль  $V_{44}'$  оказывается аномально малым, как и квадрат оптической частоты  $\omega_c^2$  с поляризацией вдоль "С" для структуры  $\beta$ -Sn. (Эта решетка является примером двухатомной решетки, принадлежащей семейству.) Ясно, что для этого семейства можно было бы провести такой же анализ (сплюснутая решетка, малое значение  $c/a$ , вклад вносят практически только ближайшие узлы обратной решетки в базисной плоскости, положение которых не меняется и т.п.), как и в случае "треугольного" семейства.

Таким образом, переход от оптимальной модификации к энергетически более высоколежащей модификации — это фактически переход от "треугольного" к "квадратному" семейству структур.

Следует обратить внимание, что следующая по энергетической шкале совокупность устойчивых или близких к устойчивости экстремумов (см. табл. I) имеет своеобразную

тенденции тоже образовать семейство структур. Лучше всего это можно увидеть из табл. 9, где собраны все результаты для четырех совершенно различных кристаллических модификаций.

Снова бросается в глаза близость значений энергий, а также величина расстояния между ближайшими кристаллическими плоскостями по оси "С" и атомного объема ( $d_{11}, \Omega_0$ ). Но пожалуй, самое интересное заключается в появлении наряду с модулем  $B_{44}'$ , еще относительно "мягких" модулей  $B_{66}$  и  $B_{33}$ , соответствующих деформации в базисной плоскости (при сохранении расстояния между плоскостями и  $\Omega_0$ ). По сравнению с треугольным семейством (см. таблицу 6) эти модули упали по крайней мере на порядок. Таким образом, речь идет о легкости деформации структуры в плоскости, перпендикулярной оси  $Z$ . В этой связи мы специально приводим вместо  $B_{44}'$  модуль  $B_{44}$ , который определяется через вторую производную от энергии по  $\gamma_4$  (3.5).

Нетрудно видеть, что для малых деформаций  $B_{44}' = B_{44}$  при условии равновесия ( $B_2 = 0$ ), т.е. для суммарного значения модуля. Однако это не так для отдельных вкладов в модуль, ибо каждый вклад как бы реализуется при соответствующем  $B_2 \neq 0$ . Тем интереснее убедиться в том, что при  $c/a > 1$  малым становится именно ионный вклад в  $B_{44}$ , причем очень быстро с ростом анизотропии (см. рис. 10). Таким образом, имеется тенденция к сравнительно слабому изменению энергии при деформации структуры в плоскости при сохранении расстояния между плоскостями, причем отдельно для ионного вклада и для электронного (в последнем случае наибольшую роль должны играть два фиксированных по положению близких узла обратной решетки по оси "С", которые доминируют в силу вытянутости элементарной ячейки). Отсюда возникает тенденция к образованию единого семейства решеток, отличающихся только перестройкой структуры в плоскости при незначительном изменении  $d_{11}$  и при очень низкой величине энергетических барьеров между структурами ("плоскостное" семейство). При равновесной плотности, соответствующей  $P = 0$ , мы видим лишь четкую тенденцию. Реализация же плоскостного семейства происходит, как мы увидим дальше, при больших значениях плотностей ( $P \neq 0$ ).

## 5. СВОЙСТВА ОСНОВНОГО СОСТОЯНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ВОДОРОДА. РОЛЬ НУЛЕВЫХ КОЛЕБАНИЙ.

I. Анализ полученных в предыдущем разделе результатов приводит нас к представлению о совершенно уникальной структуре основного состояния металлического водорода при  $P = 0$ . Действительно, если принять во внимание нулевые колебания (или к примеру, температуру в несколько градусов), то становится ясным, что отдельные структуры найденного семейства теряют свою индивидуальность. Должно возникнуть единое состояние, которое будет иметь структуру нитей, образующих треугольную решетку в перпендикулярной к ним плоскости и не обладающую фиксированной в пространстве периодичностью в параллельном нитям направлении. Таким образом, мы имеем дело с состоянием вещества, обладающим только двумерной периодичностью.

Качественная картина становится особенно четкой, если рассмотреть роль длинноволновых флуктуаций в такой системе. Введем динамическую матрицу колебаний  $D^{\alpha\beta}(\vec{q})$  для структуры, соответствующей одному из членов семейства, для определенности — для простой гексагональной решетки. Если координаты ионов характеризовать двумя индексами —  $\vec{m}$  (индекс двумерной координаты нити) и  $p$  (номер иона вдоль нити),

$$\vec{R}_{\vec{m}p} = \vec{r}_{\vec{m}}^0 + \vec{\rho}_p, \quad (5.1)$$

так что вектор  $\vec{\rho}_p$  направлен вдоль оси  $z$ , то для  $D^{\alpha\beta}(\vec{q})$  имеем:

$$D^{\alpha\beta}(\vec{q}) = \sum_{\vec{m}, p} A_{\vec{m}p}^{\alpha\beta} (e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\vec{m}p}} - 1). \quad (5.2)$$

Здесь  $A_{op}^{\alpha\beta}$  - силовая матрица, определяющаяся, как обычно, через вторые производные от потенциальной энергии по смещениям соответствующих ионов.

Пусть волновой вектор фонона лежит в базисной плоскости. Тогда компонента  $z z$  динамической матрицы может быть записана в виде:

$$D^{zz}(q_x, q_y, 0) = \sum_{\vec{m}, p} A_{op}^{zz} (e^{-i\vec{q}\vec{r}_{\vec{m}}} - 1) = \sum_{\vec{m} \neq 0} \left( \sum_p A_{op}^{zz} \right) (e^{-i\vec{q}\vec{r}_{\vec{m}}} - 1). \quad (5.3)$$

Эта компонента, очевидно, определяет квадрат частоты колебания для ветви с амплитудой смещения (поляризацией) вдоль оси  $z$ . Учитывая, что именно эта ветвь при произвольном значении  $\vec{q}$  в базисной плоскости оказалась практически равной нулю, непосредственно находим

$$\sum_p A_{op}^{zz} \approx 0, \quad (\vec{m} \neq 0). \quad (5.4)$$

Физически это равенство означает, что сдвиг нити как целого вдоль оси  $z$  не создает силы в том же направлении для ионов, составляющих соседние нити.

Если теперь рассмотреть область произвольных малых волновых векторов, т.е. содержащих уже слабое смещение из базисной плоскости (малое  $q_z$ ), то легко установить, разлагая динамическую матрицу в ряд по  $q_z$ , что при условии (5.4) закон дисперсии рассматриваемой ветви с поляризацией вдоль  $z$  будет иметь вид:

$$\omega^2(\vec{q}) = \alpha (q_z)^2.$$

Отсюда немедленно следует, что средний квадрат смещения отдельного иона вдоль оси  $z$

$$\langle (u^z)^2 \rangle \sim \sum_{\alpha} \int d^3\vec{q} \frac{|e_{\alpha}^z|^2}{\omega_{\alpha}(\vec{q})} [2\bar{n}(\vec{q}, \alpha) + 1] \quad (5.5)$$

(здесь  $\vec{e}_{\alpha}$  - вектор поляризации,  $\bar{n}(\vec{q}, \alpha)$  - планковское распределение для фонона  $(\vec{q}, \alpha)$  расходится логарифмически на нижнем пределе при  $T = 0$  ( $\bar{n} = 0$ ) и как  $1/q_z$  при  $T \neq 0$ , т.е. точно так же, как и в чисто одномерном случае.

Найдем теперь квадрат смещения иона в базисной плоскости. Опасность разрушения двумерной структуры возникает в связи с обращением в ноль модуля  $V_{44}$  или, что то же самое, скорости поперечного звука при распространении фонона вдоль оси  $z$ . Поэтому мы специально рассмотрим фазовую область вблизи этого направления. ( $\vec{n}_z$  - единичный вектор вдоль  $z$ , а  $\vec{n}_l$  - в базисной плоскости.)

$$\vec{q} = q_z \vec{n}_z + \Delta q \vec{n}_l$$

и проанализируем поведение компоненты динамической матрицы:

$$D^{xx}(\vec{q}) = \sum_{\vec{m}, p} A_{op}^{xx} (e^{-iq_z \rho_p - i\Delta q (\vec{n}_l \vec{r}_{\vec{m}})} - 1). \quad (5.6)$$

При  $\Delta q = 0$  эта компонента определяет квадрат частоты фонона для ветви с поляризацией вдоль оси  $x$ . При этом квадратичный член разложения правой части (5.6) по  $q_z$  (при малых  $q_z$ ) должен обращаться в 0.

Принимая это во внимание, из вида (5.6) легко заключить, что при малых  $\vec{q}$  для этой ветви закон дисперсии будет иметь следующий вид:

$$\omega^2(\vec{q}) = \alpha_1 q_z^4 + \alpha_2 (q_x^2 + q_y^2).$$

Если вычислить средний квадрат смещения вдоль оси  $X$ , учитывая найденный закон дисперсии, то непосредственно убеждаемся, что  $\langle (u^x)^2 \rangle$  остается конечной величиной, причем как при  $T = 0$ , так и при  $T \neq 0$ . Таким образом, флуктуации не разрушают регулярную структуру в плоскости, перпендикулярной нитям.

Полученные здесь результаты находятся в полном согласии с анализом Ландау [24], впервые сформулировавшим принципиальную возможность существования тел, функция плотности которых зависела бы только от двух координат. Заметим, что его анализ неявно предполагал именно жидкостный характер движения вдоль  $Z$  (а не просто аморфность тела по этому направлению, также приводящую к  $\rho = \rho(x, y)$ ), что как раз соответствует найденной расходимости квадрата смещения (5.5).

Итак, приведенные результаты и качественные соображения дают основание считать, что в основном состоянии металлическая фаза водорода будет представлять собой вещество из протонных нитей в электронной жидкости, образующих жесткую треугольную решетку в перпендикулярной плоскости (см. рис. 9а) с высокими частотами поперечных колебаний в этой плоскости (см. рис. II) и в то же время со склонностью к чисто жидкостному по характеру движению в направлении, параллельном нитям.

2. Ранее весь энергетический анализ велся на основе рассмотрения статической части энергии. В то же время ясно, что поскольку мы имеем дело с таким легким атомом как атом водорода, колебательная часть  $E_{vib}$  должна вносить также заметный вклад в полную энергию. Однако, как можно без труда понять (и как было показано непосредственными расчетами),  $E_{vib}$  имеет практически одинаковое значение для всех членов одного семейства, не создавая поэтому дополнительных энергетических барьеров и не изменяя, следовательно, полученных выше результатов. В то же время энергетический зазор между треугольным и квадратным семейством за счет  $E_{vib}$  еще более увеличился.

Для оценки нулевых колебаний мы провели расчет фононных частот для ряда волновых векторов в первой зоне Бриллюэна (7x7x7 точках), что дало возможность с хорошей точностью определить энергию нулевых колебаний. Она оказалась равной (в ридбергах/ион)

$$\begin{aligned} E_{vib} &= 0,0168 \quad (\text{"треугольное" семейство}), \\ E_{vib} &= 0,0291 \quad (\text{"квадратное" семейство}). \end{aligned} \quad (5.7)$$

Энергия нулевых колебаний для структур плоскостного семейства не могла быть определена, поскольку оказалось, что все эти структуры неустойчивы в отношении коротковолновых возмущений, т.е. для них не выполняется условие (4.4). Между тем, в случае устойчивости  $E_{vib}$  должна была бы быть для этих структур ниже, чем для треугольного семейства из-за уменьшения энергии фононов в дополнительной фазовой области за счет "мягкости" еще одного модуля -  $V_{33}$  (см. обсуждение в конце предыдущего раздела).

Интересно, что как следует из (5.7), энергия нулевых колебаний оказалась величиной, сильно зависящей от структуры. Отсюда ясно, что используемое обычно для определения  $E_{vib}$  некое бесструктурное приближение (см., например, [6], [7]) является на самом деле очень грубым. Так, например, оценивая  $E_{vib}$  в рамках этого приближения при  $\Omega_0 = 19 a_B^3$  имеем:  $E_{vib} \approx 0,037$ . (Эта плотность соответствует "квадратному" семейству, и при ней "треугольное" семейство имеет вместо (5.7)  $E_{vib} = 0,0181$ ).

Сравнивая приведенные здесь цифры, можно обратить внимание на следующее интересное обстоятельство. Специфика потенциальной структуры в этой простейшей по характеру взаимодействия системе приводит к тому, что вместе со склонностью к образованию целого семейства кристаллических структур и тем самым появлению "мягких" модулей, происходит и общее понижение суммарной энергии фононов, при этом тем более сильное, чем резче выражена тенденция к образованию непрерывного семейства. (Можно думать, что оценка  $E_{vib}$  для однородного (бесструктурного) приближения дает верхний предел.)

Поэтому учет  $E_{vib}$  только способствует тому, чтобы более низкое по энергии состояние принадлежало к непрерывному семейству структур.

Имея это в виду, следует снова возвратиться к плоскостному семейству. Дело в том, что при наличии внешнего давления плоскостное семейство становится более выгодным, чем треугольное. Это ясно видно на рис. 12, где приведены те же величины, что и на рис. 7, но теперь для примерно в два раза большей плотности ( $\rho_0 = 10,1$ ). Минимум при  $c/a > 1$  становится уже более глубоким, чем минимум треугольного семейства. Плоскостное семейство, учитывая низкие барьеры и наличие колебаний, будет иметь тенденцию к образованию жидкости в плоскостях  $X, Y$  с выдерживанием периодичности по оси  $Z$ . Таким образом речь идет о состоянии вещества, у которого плотность будет являться функцией, зависящей периодическим образом только от одной переменной. Если провести анализ флуктуаций, аналогичный анализу в треугольной решетке (см. начало этого раздела), то можно показать, что при  $T = 0$  такая структура в принципе остается стабильной. При  $T \neq 0$  квадрат смещений вдоль оси  $Z$  расходится, и поэтому периодичность вдоль оси  $Z$  разрушается (см. также Ландау [24]). В результате мы приходим к трехмерному жидкому состоянию.

Склонность к образованию жидкости заставляет думать, что при ограниченных давлениях и умеренных плотностях ( $\rho_0 \gtrsim 1$ ) состоянию металлического водорода может вообще соответствовать фаза жидкого металла. В частности может оказаться, что минимальное давление перехода из молекулярной фазы в металлическую будет соответствовать как раз переходу в жидкое металлическое состояние.

Следует заметить, что рассматриваемое возникновение жидкой фазы происходило бы при плотностях несравненно меньших, чем те, какие обсуждались в работах Абрикосова, посвященных анализу свойств предельно сжатого вещества [8], хотя в обоих случаях речь, в конце концов, идет о роли колебательного движения (нулевых колебаний). Это связано с тем, что в нашем случае речь идет о совершенно своеобразной возможности потери устойчивости, вызванной последовательным уменьшением мерности периодической структуры вещества.

## 6. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Во введении мы сформулировали четыре проблемы, решение которых в существенной степени дало бы ответ на вопрос о возможности существования и свойствах метастабильной металлической фазы водорода и о принципиальной возможности ее получения.

Приведенный выше анализ решает первые две проблемы — найдена структура этой фазы, ее основные свойства при  $P = 0$  и доказана статическая и динамическая стабильность. Вопрос о поведении металлической фазы под давлением и оценка параметров фазового перехода рассматривается во второй части работы. Что же касается времени жизни метастабильного состояния, то решение этого вопроса требует специального исследования. Заметим только, что с точки зрения устойчивости металлический дейтерий имеет безусловные преимущества по отношению к металлическому водороду. Отметим также, что полученная нами полная энергия (с учетом нулевых колебаний) лежит существенно ниже, чем энергия газа свободных атомов водорода. Тем самым снимается вопрос о наиболее простом виде неустойчивости.

Сделаем в заключение еще одно замечание. Весь проведенный выше анализ так или иначе основан на нахождении энергии как функции параметров структуры. Естественно, что сама процедура нахождения абсолютного значения энергии страдает определенной неточностью. Эта неточность связана с пренебрежением в разложении энергии членов четвертого и более высоких порядков по электрон-ионному взаимодействию, а также с использованием приближенных значений для поляризационного оператора и трехпольсника (см. раздел 2). Хотя очень трудно реально оценить привносимую тем самым погрешность,

однако все расчеты свойств переходных металлов в рамках той же теоретической схемы и сопоставление их с экспериментом свидетельствуют о том, что она весьма невелика. С другой стороны, для проведенного выше анализа фактически существенны лишь разности энергий, которые должны определяться со значительно более высокой точностью, особенно принимая во внимание то, что вид электрон-ионного взаимодействия нам известен точно.

В связи с этим можно думать, что улучшение теории в дальнейшем не изменит качественных аспектов полученных результатов.

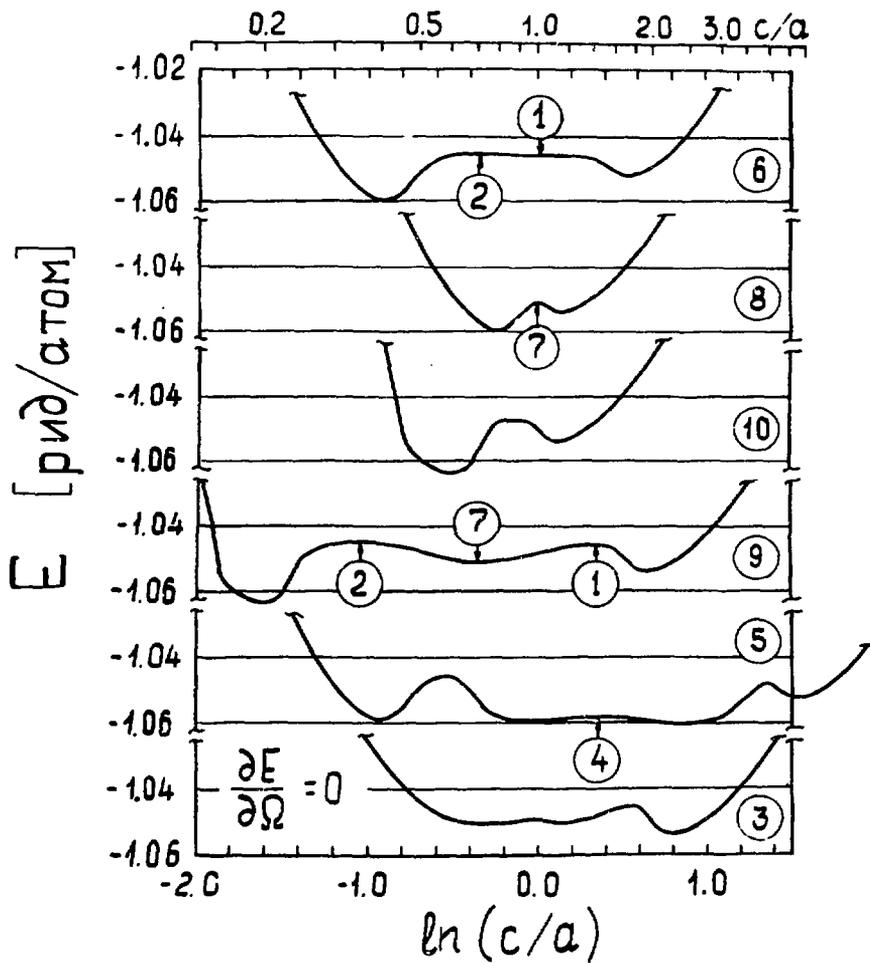


Рис. I. Энергия одноосных решеток. Обозначены следующие структуры:

1. Гранецентрированная кубическая (ГКК).
2. Объемно-центрированная кубическая (ОЦК).
3. Гексагональная плотноупакованная (ГПУ).
4. Алмаза. 5. Белого олова.
6. Гранецентрированная тетрагональная (ГЦТ).
7. Простая кубическая (ПК).
8. Простая тетрагональная (ПТ).
9. Тригональная (ромбоэдрическая) (РЭ).
10. Простая гексагональная (ПГ).

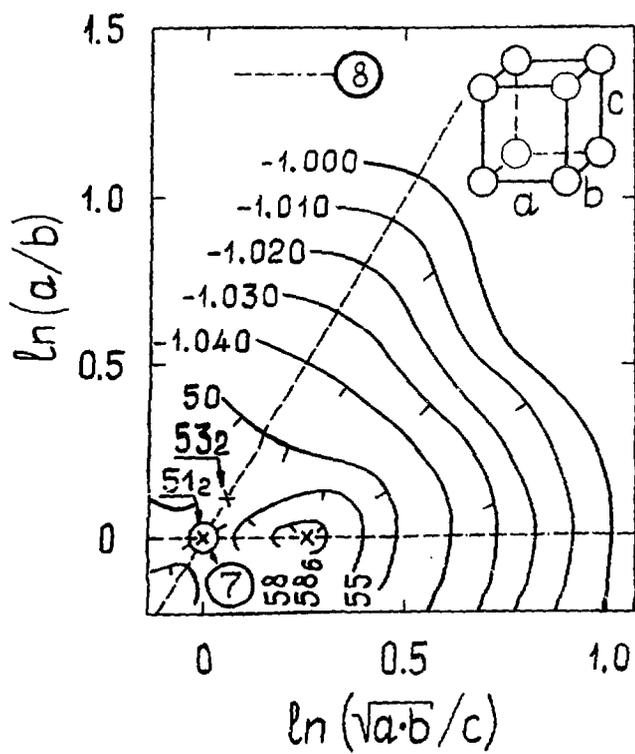


Рис. 2

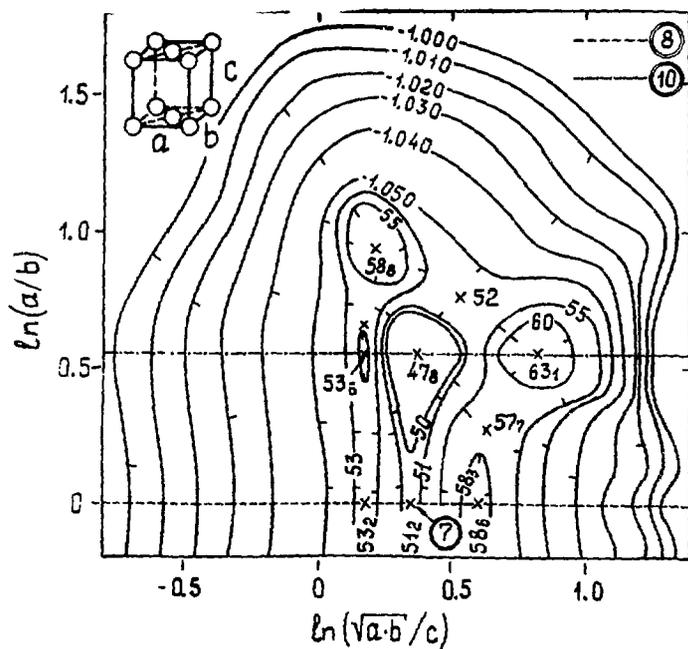


Рис. 3

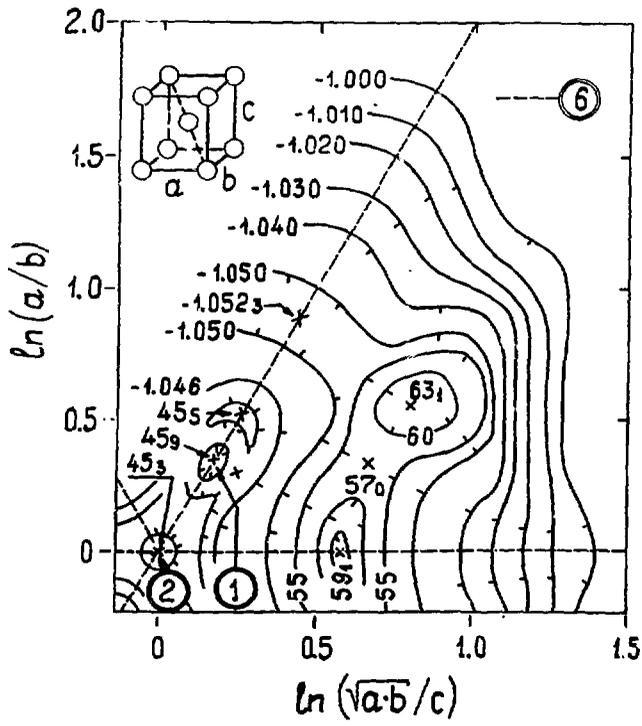


FIG. 4

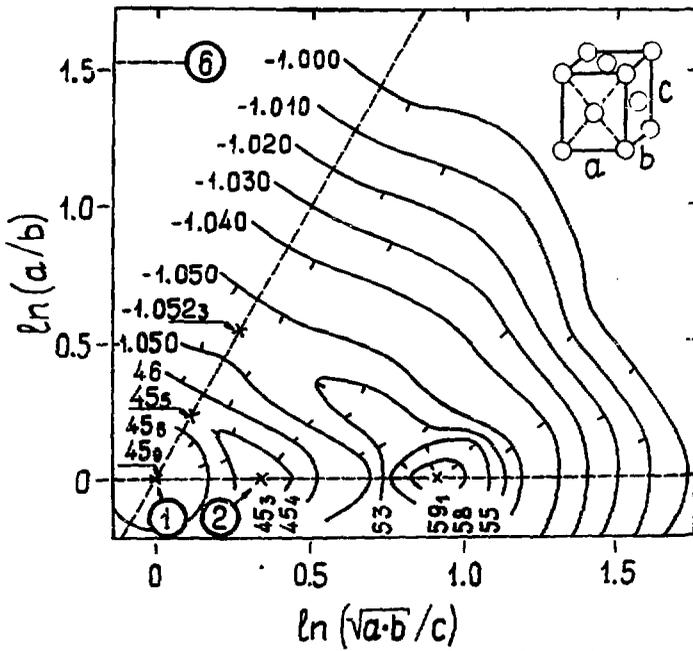


FIG. 5

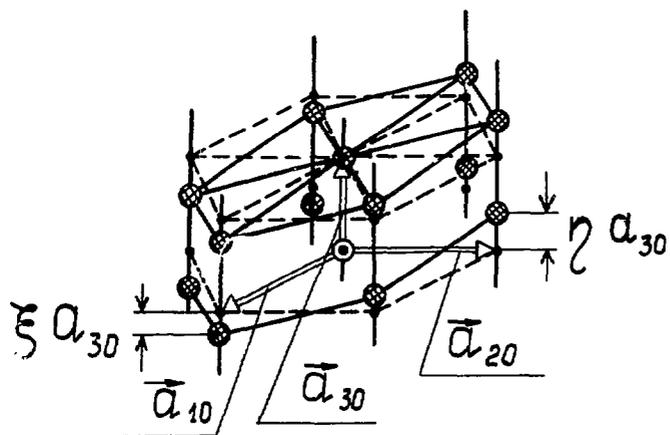


Рис. 6

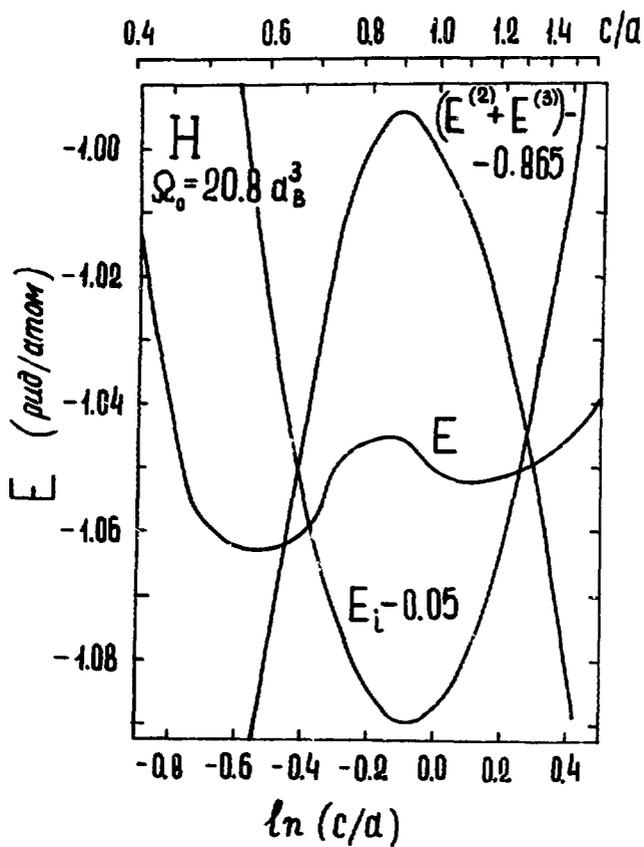


Рис. 7

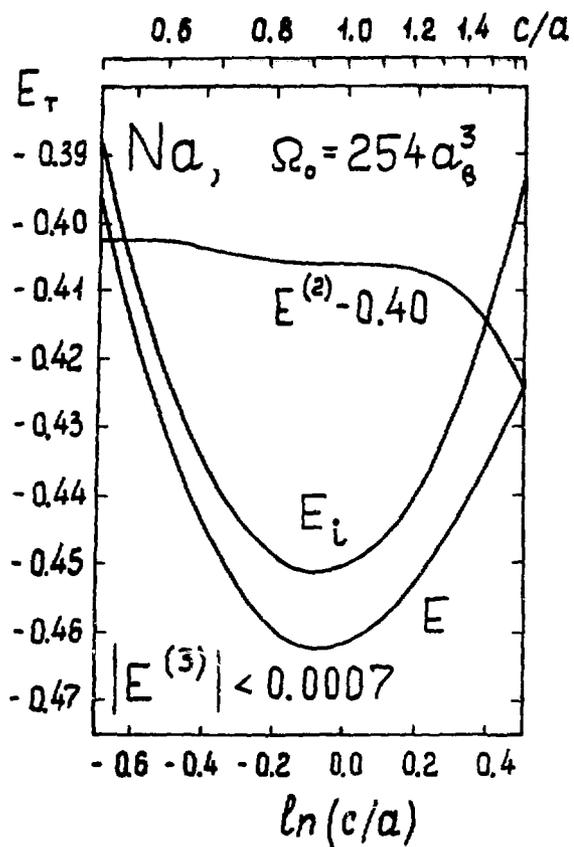


Рис. 8

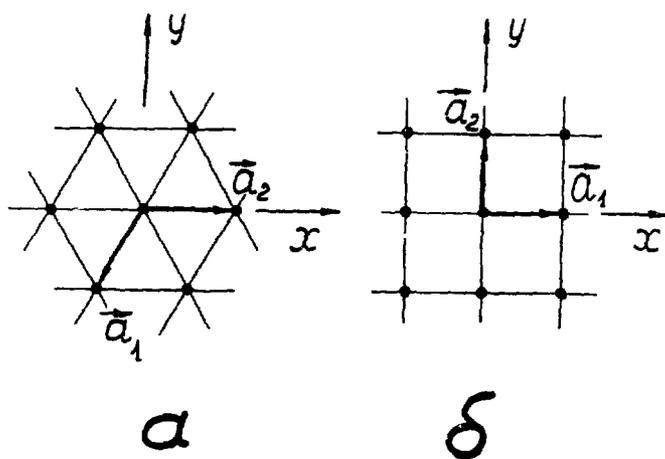


Рис. 9

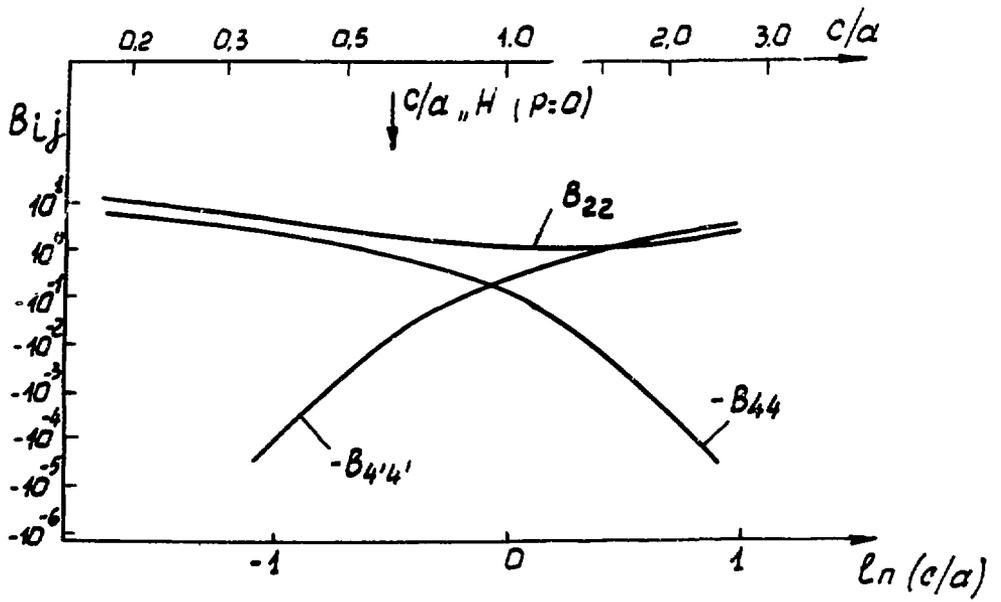


Рис. 10

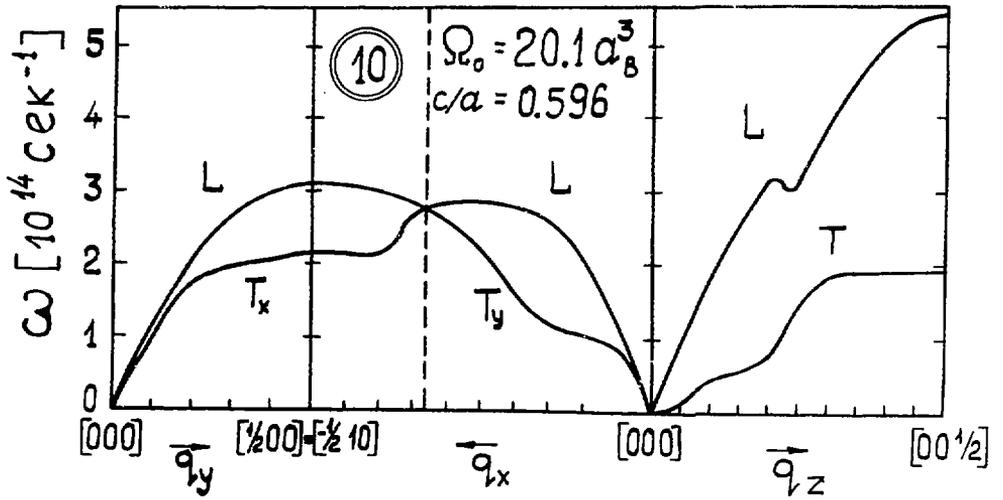


Рис. 11

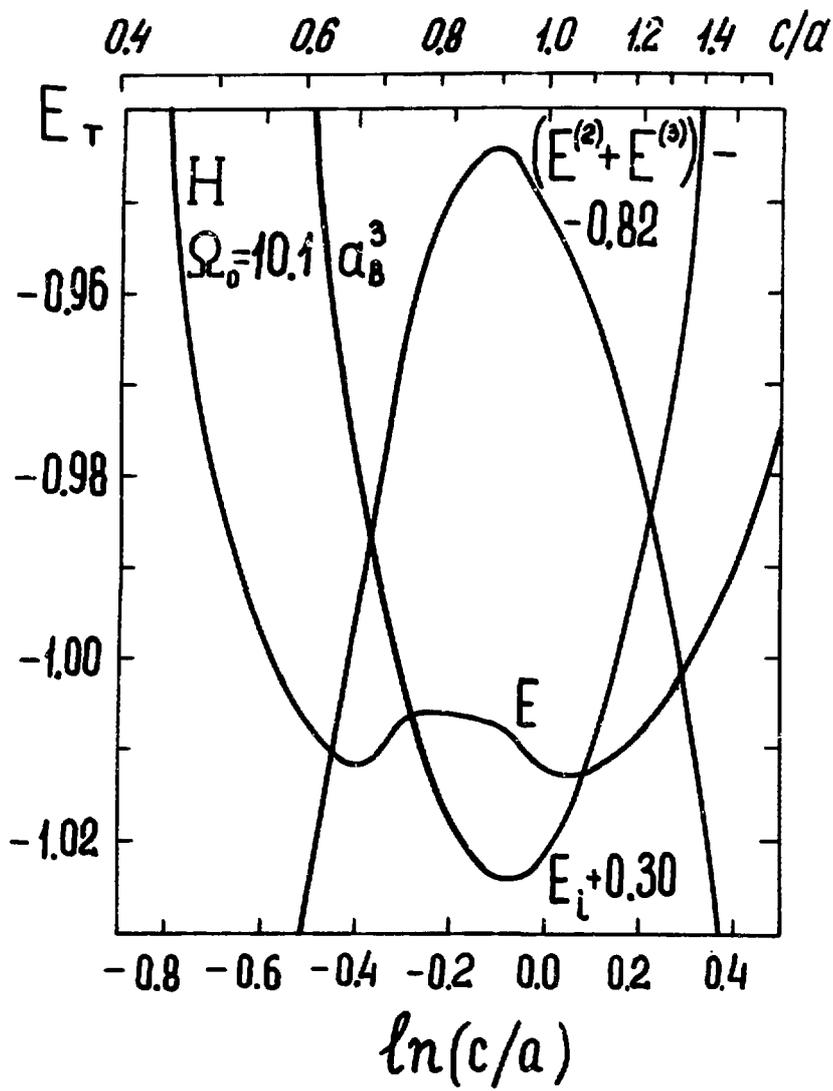


FIG. 12

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E.Wigner, H.V.Huntington. J.Chem.Phys., 3, 764 (1935)
2. R.Kronig, J.de Boer, I.Korringa. Physica, 12, 245 (1946)
3. А.А.Абрикосов. Астроном.журнал. 31, II2 (1954).
4. Б.Э.Давыдов. Труды геоф.инст. АН СССР. 26, 86 (1965).
5. В.П.Трубицын. ФТТ 7, 3363 (1966).
6. В.П.Трубицын, ФТТ. 8, 862 (1966).
7. T.Schneider. Helv.Phys.Acta, 42, 957 (1969)
8. А.А.Абрикосов. ЖЭТФ 39, 1798 (1960).
9. А.А.Абрикосов. ЖЭТФ 41, 565 (1961).
10. А.А.Абрикосов. ЖЭТФ 45, 2038 (1963).
11. N.W.Ashcroft, Phys.Rev.Lett., 21, 1748 (1968).
12. T.Schneider, E.Stoll. Preprint AF-SSR-34 (1969)
13. Е.Г.Бровман, Ю.Каган. ЖЭТФ 52, 557 (1967).
14. Ю.Каган, Е.Г.Бровман. Neutron Inelastic Scattering (Proc.Symp.Copenhagen) 1,3, Vienna (1968)
15. Е.Г.Бровман, Ю.Каган. ЖЭТФ 57, 1329 (1969).
16. Е.Г.Бровман, Ю.Каган, А.Холас. ЖЭТФ 57, 1635 (1969).
17. Е.Г.Бровман, Ю.Каган, А.Холас. ФТТ 12, 1001 (1970).
18. Е.Г.Бровман, Ю.Каган, А.Холас. ЖЭТФ 59, (1971).
19. Д.Пайнс, Ф.Нозьер. Теория квантовых жидкостей, "Мир" (1967).
20. В.Харрисон. Псевдопотенциалы в теории металлов, "Мир" (1968).
21. Е.Г.Бровман, Ю.Каган, А.Холас. ФТТ, 13 (1971).
22. M.J.D.Powell. The Computer Journ., 2, 155 (1964)
23. А.О.Е.Animalu, V.Heine. Phil.Mag., 12, 1249 (1965)
24. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. "Статическая физика", "Наука", 1964.

